UNIVERSITE DE TOULON ET DU VAR
U.F.R. DE SCIENCES ET TECHNIQUES

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULON ET DU VAR

Discipline : Chimie Appliquée

présentée et soutenue publiquement

par

Loïc Guérin

Le 03 mai 2000.

Titre :

Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation.

Directeur de thèse :

Pr. J.Y. Benaïm

JURY

M. J. Benaïm	Professeur,	directeur de thèse
M. J. Bourgois,	Professeur,	rapporteur,
M. J.-P. Durand,	Directeur Recherche & Développement CNIM,	examinateur
M. J.-R. Gavarri,	Professeur,	examinateur,
Mme A. Gobbey,	Ingénieur ADEME,	examinateur
M. P. Scribe,	Directeur de Recherche au CNRS,	rapporteur,
M. F. Tabaries,	Directeur Technique EGIDE (fil. CNIM),	examinateur.

TABLE DES MATIERES.

ABREVIATIONS. **11**

FORMULES CHIMIQUES DES PHASES MINERALES. **12**

REMERCIEMENTS. 13

INTRODUCTION. **14**

CHAPITRE 1 : L'INCINERATION DES DECHETS MENAGERS, LES NORMES SUR LES DECHETS ET LEURS CONSEQUENCES SUR LA GESTION DES RESIDUS D'INCINERATION D'O.M.. ..... **17**

I. L'INCINERATION DES DECHETS ; HISTORIQUE ET TECHNOLOGIES EMPLOYEES. **19**

I-1. BREF HISTORIQUE DE L'INCINERATION DES DECHETS URBAINS. 19
I-2. L'INCINERATION DES ORDURES MENAGERES, PRINCIPE ET ETAPES PRINCIPALES. 19
I-2-A. La fosse. *20*
I-2-B. Le four. *20*
I-2-C. Le refroidissement des gaz de combustion. *21*
I-2-D. Le traitement des fumées. *22*

II. LA GESTION DES DECHETS ET DES RESIDUS D'INCINERATION ; LA NORMALISATION, POINTS DE VUE FRANÇAIS ET EUROPEEN. **24**

II-1. LA NORME, DEFINITION GENERALE. 24
Particularité des normes européennes. *24*
II-2. LA NORMALISATION FRANÇAISE SUR LES DECHETS, POINT DE VUE, BUT ET DEVELOPPEMENTS. 25
II-3. LA NORMALISATION EUROPEENNE SUR LES DECHETS, LES TRAVAUX EN COURS. 25
II-4. LES NORMES AFNOR «DECHETS» PUBLIEES (1997). 26
II-5. RATTACHEMENT DES NORMES AU POINT DE VUE REGLEMENTAIRE DU STOCKAGE DES DECHETS. 27
II-5-A. Définition des différentes classes de décharge. *27*
II-5-B. La lixiviation selon la norme AFNOR X31-210. ..... *28*
II-5-C. L'extraction solide/liquide par lixiviation, quelques tests européens. *28*
II-5-D. Les seuils réglementaires français. *28*
II-6. L'EVOLUTION DE LA NORMALISATION EUROPEENNE ET FRANÇAISE. 30

III. PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE «COMPORTEMENT A LONG TERME». **31**

III-1. LA NORME XP ENV 12920, «METHODOLOGIE POUR LA DETERMINATION DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION D'UN DECHET DANS DES CONDITIONS SPECIFIEES». 31
III-2. LA METHODE EMPLOYEE. 32
III-2-A. Analyses et tests de caractérisation des résidus. *32*
III-2-B. Extraction solide/liquide (milieu aqueux). *32*
III-2-C. Autres tests d'extractions utilisés. *33*
III-2-D. Définition du scénario. *33*
III-2-E. Détermination des interactions milieu/déchets et comportement dans le temps. *33*

CHAPITRE 2 : ..... CARACTERISATION DES RESIDUS ET EXTRACTIONS SOLIDE/LIQUIDE (LIXIVIATION) SUR LES RESIDUS D'INCINERATION D'O.M. **35**

I. TECHNIQUES ANALYTIQUES. **37**

I-1. METHODES D'ANALYSE DU SOLIDE. 37
I-2. METHODES D'ANALYSE DES ELUATS D'EXTRACTIONS SOLIDE/LIQUIDE. 38
I-2-A. Conditionnement des éluats issus des extractions. *38*
I-2-B. Analyses préliminaires. *38*

I-2-C. Précisions des résultats, calcul d'incertitude. *38*
I-2-D. Analyses des composés majeurs. *39*
I-2-E. Analyses des éléments mineurs (métaux lourds). *39*
I-2-F. Analyse du carbone organique dissous. *40*

II. DEFINITION DES DIFFERENTS TYPES DE RESIDUS. **41**

II-1. DEVENIR DES POLLUANTS INORGANIQUES DANS LES CONDITIONS DE COMBUSTION RENCONTREES LORS DE L'INCINERATION. 41
II-2. LES MACHEFERS D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES (MIOM). 44
II-2-A. Composition grossière (par identification visuelle). *44*
II-2-B. Constituants minéraux principaux (matrice). *45*
II-2-C. Morphologie. *45*
II-2-D. Granulométrie. *46*
II-2-E. Le pourcentage d'eau (humidité). *46*
II-2-F. Le carbone organique. *47*
II-3. LES RESIDUS D'EPURATION DES FUMEES D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES (REFIOM). 47
II-3-A. Aspect, morphologie, granulométrie, composition. *47*
II-3-B. Risque écotoxicologique. *48*
II-4. LES CENDRES SOUS CHAUDIERES. 49
II-5. LA MINERALISATION. 50

III. CARACTERISATION DES RESIDUS D'INCINERATION ETUDIES PAR DES METHODES D'ANALYSE DES SOLIDES ET PAR LA MINERALISATION. **51**

La minéralisation, protocole. *51*
III-1. LES DIFFERENTS TYPES DE RESIDUS ETUDIES. 51
III-2. LES MACHEFERS. 53
III-2-A. Echantillonnage. *53*
III-2-B. Granulométrie. *54*
III-3-C. Composition des mâchefers. *56*
III-3-D. La minéralisation des mâchefers, résultats. *59*
III-4. LES REFIOM. 62
III-4-B. Granulométrie. *62*
III-4-C. Composition. *63*
III-4-D. Pourcentage d'eau et carbone organique. *65*
III-4-E. La minéralisation des REFIOM, résultats. *65*
III-5. LES CENDRES SOUS CHAUDIERE. 66
III-5-A. Echantillonnage. *66*
III-5-B. Granulométrie. *67*
III-5-C. Composition. *67*
III-5-D. pourcentages d'eau et carbone organique. *68*
III-5-E. La minéralisation des cendres sous chaudière, résultats. *68*
III-6. CARACTERISATION DES RESIDUS ETUDIES, CONCLUSION. 69

IV. LES PHENOMENES PHYSICOCHIMIQUES AU COURS DES EXTRACTIONS SOLIDE/LIQUIDE EN MILIEU AQUEUX (LIXIVIATIONS). **70**

IV-1. GENERALITES. 70
IV-2. CRITIQUES, LIMITES. 71
IV-3. PRINCIPAUX RESULTATS. 72
IV-3-A. Les mâchefers. *72*
IV-3-B. Les REFIOM. *74*
IV-3-C. Les cendres sous chaudières. *76*
IV-4. LA LIXIVIATION, DISCUSSION. 78
IV-4-A. Résultats principaux. *78*
IV-4-B. Cinétiques de dissolution. *79*
IV-4-C. La lixiviation comme instrument possible de prévision du comportement des résidus. *79*

V. CARACTERISATION DES RESIDUS D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES, CONCLUSION. **80**

CHAPITRE 3 : ..... L'EXTRACTION SEQUENTIELLE SUR LES RESIDUS D'INCINERATION DE DECHETS MENAGERS. 83

I. L'EXTRACTION SEQUENTIELLE. 85

I-1. QUELQUES DEFINITIONS. 85
I-2. TECHNIQUES ET CONDITIONS D'EXTRACTION. 85
I-3. L'EXTRACTION SEQUENTIELLE APPLIQUEE AUX RESIDUS D'INCINERATION. 87
I-4. PROTOCOLE MIS EN ŒUVRE. 89

II. LES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES PAR PALIER ; ANALYSE DES PHASES SOLIDES INTERMEDIAIRES ET DES EXTRAITS LIQUIDES. 92

II-1. RESULTATS OBSERVES SUR LES REFIOM (MI20/01). 92
II-1-A. Les analyses du solide des résidus de chaque fraction (REFIOM). 92
II-1-B. Les composés majeurs dans les extraits (REFIOM). 94
II-1-C. Les éléments mineurs dans les extraits (REFIOM). 96
II-1-D. Test d'intégrité, bilan massique (REFIOM Mi20/01). 98
II-2. LES MACHEFERS (MACH3). 99
II-2-A. Analyses du solide des résidus de chaque fraction (mâchefers). 99
II-2-B. Les composés majeurs dans les extraits (mâchefers). 101
II-2-C. Les éléments mineurs dans les extraits (mâchefers). 103
II-2-D. Test d'intégrité, bilan massique (mâchefer Mach3). 104
II-3. DISCUSSION. 105
II-3-A. Les REFIOM. 105
II-3-B. Les mâchefers. 108
II-4. LES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES PAR PALIER, CONCLUSION. 110

III. RESULTATS MIS EN EVIDENCE LORS DES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES SUR LES AUTRES RESIDUS (SANS EXTRACTIONS PAR PALIER). 110

III-1. LES REFIOM. 111
III-2. LES MACHEFERS. 111
III-3. LES CENDRES SOUS CHAUDIERE. 112
III-3-A. Les composés majeurs. 112
III-3-B. Les éléments mineurs. 113
III-3-C. L'extraction séquentielle des cendres sous chaudière, conclusion. 114

IV. LES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES, CONCLUSION. 114

CHAPITRE 4 : LES EXTRACTIONS A PH IMPOSE (OU EXTRACTIONS A PH-STAT). 117

I. LES TESTS D'EXTRACTION A PH IMPOSE. 119

I-1. GENERALITES SUR L'EXTRACTION A PH IMPOSE. 119
I-2. L'ALCALINITE ET L'ANC (ACIDIC NEUTRALIZATION CAPACITY). 121
I-2-A. Définitions, généralités. 121
I-2-B. Composants influençant le pH d'extraction à l'eau et l'ANC dans les résidus d'incinération. 124
I-2-C. Origine et devenir des polluants métalliques dans les résidus lors d'une extraction à pH imposé. . 126
I-3. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX. 131
I-3-A. Extraction à pH maintenu ou extraction à pH imposé ? 131
I-3-B. Les extractions de trois heures. 131
I-3-C. Les extractions selon le protocole CEN «influence du pH en conditions stationnaires». 132

II RESULTATS PRINCIPAUX. 134

II-1. EXTRACTIONS A PH IMPOSE DE TROIS HEURES. 134
II-1-A. Les REFIOM CaL3. 134
II-1-B. Les mâchefers (échantillons Mach3). 137
II-2. EXTRACTION A PH IMPOSE SELON LE PROTOCOLE CEN. 139
II-2-A. Extractions à pH imposé selon le protocole CEN avec de l'acide nitrique (mâchefers Mach3). 140
II-2-B. Extractions à pH imposé selon le protocole CEN avec de l'acide acétique (mâchefers Mach3). ... 141

III. DISCUSSION. 143

III-1. LES COMPOSES MAJEURS. 143
III-1-A. Le Calcium. *143*
III-1-B. Le sodium et le potassium. *144*
III-1-C. Le Chlore. *145*
III-1-D. Les sulfates. *145*
III-2. LES ELEMENTS MINEURS. 146
III-2-A. Le cadmium. *146*
III-2-B. Le cuivre. *146*
III-2-C. Le plomb. *147*
III-2-D. Le zinc. *148*
III-3. LE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD). 148
III-4. COMPARAISON ENTRE LES EXTRACTIONS PH IMPOSE 3H ET LE PROTOCOLE CEN (MACH3). 149
III-4-A. Les composés majeurs. *149*
III-4-B. Les éléments mineurs. *150*
III-4-C. Comparaison des courbes d'ANC. *151*

IV. LES EXTRACTIONS A PH IMPOSE, CONCLUSION. 152

CHAPITRE 5 : ..... COMPORTEMENT A LONG TERME DES RESIDUS D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES. 155

I. LE COMPORTEMENT A LONG TERME DES RESIDUS D'INCINERATION D'O.M., BIBLIOGRAPHIE. 157

I-1. PRESENTATION. 157
I-2. GENERALITES. 158
I-2-A. Réactions de maturation des résidus. *158*
I-2-B. Comportement à long terme. *160*
I-2-C. Expériences «grandeur nature». *163*
I-3. EXTRACTION SEQUENTIELLE ET COMPORTEMENT A LONG TERME. 165
I-4. EXTRACTION A PH IMPOSE ET COMPORTEMENT A LONG TERME. 166

II. EXTRACTIONS SEQUENTIELLES ET COMPORTEMENT A LONG TERME. 167

II-1. EXEMPLES D'APPLICATION. 167
II-1-A. Les REFIOM. *167*
II-1-B. Les mâchefers. *168*
II-2. LIMITES ET CRITIQUES. 168
II-3. INTERETS. 169
II-4. EXTRACTION SEQUENTIELLE ET COMPORTEMENT A LONG TERME, CONCLUSION. 170

III. EXTRACTIONS A PH IMPOSE ET COMPORTEMENT A LONG TERME. 171

III-1. HYPOTHESE SIMPLIFIEE. 171
III-2. PRISE EN COMPTE DE PLUSIEURS FACTEURS. 172
III-3. DEFINITION DU (DES) SCENARIO(S). 173
III-4. HYPOTHESES ENVISAGEES. 174
III-4-A. Apport de protons par la pluie seule. *174*
III-4-B. La carbonatation comme source de protons, modélisation. *174*
III-4-C. La dégradation du carbone organique. *182*
III-5. HYPOTHESES DE SCENARIOS ET SIMULATIONS DE COMPORTEMENT A LONG TERME. 183
III-6. APPLICATION AUX REFIOM. 185
III-7. LIMITES DES SIMULATIONS. 187
III-8. COMPORTEMENT A LONG TERME ET COURBES D'ANC, CONCLUSION. 187

IV. ESSAIS DE COMPARAISON ENTRE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE ET L'EXTRACTION A PH IMPOSE. 189

IV-1. HYPOTHESES DE COMPARAISON. 189
IV-2. LES RESULTATS DE LA COMPARAISON. 190
IV-2-A. Les mâchefers Mach3. ..... *190*
IV-2-B. Les REFIOM CaL3. ..... *191*

V. COMPORTEMENT A LONG TERME, CONCLUSION. 192

CONCLUSION GENERALE. 195

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. 203

LISTE DES FIGURES.

Fig. 1-I-1 : une usine d'incinération d'ordures ménagères (d'après Donnelly et al., 1992). 20
Fig. 2-II-1 : mâchefers au microscope électronique à balayage (V = vésicules) (in Chandler et al., 1997). 46

Fig. 2-III-1. Le protocole d'échantillonnage des mâchefers. 54
Fig. 2-III-2 : granulométrie des mâchefers (Mach1), «camembert» de distribution et échelle logarithmique. 55
Fig. 2-III-3 : granulométrie des mâchefers broyés (Mach1 et Mach3). Echelle logarithmique. 55
Fig. 2-III-4 : répartition des composés majeurs par classes granulométriques (Mach1). 60
Fig. 2-III-5 : répartition des éléments mineurs par classes granulométriques (Mach1). 61
Fig. 2-III-6a : granulométrie des REFIOM NaSH et CaL3, colonne de tamis. 62
Fig. 2-III-6b : granulométrie des REFIOM Mi20/01 et Mi21/10, colonne de tamis. 63
Fig. 2-III-7 : granulométrie des cendres sous chaudière (CSC), colonne de tamis 67
Fig. 2-IV-1 : lixiviation sur mâchefers (Mach1), pH et composés majeurs. 73
Fig. 2-IV-2 : lixiviation sur mâchefers (Mach1), éléments mineurs (échelle logarithmique). 74
Fig. 2-IV-3 : lixiviation sur REFIOM, pH et composés majeurs. 74
Fig. 2-IV-4 : lixiviation sur REFIOM, éléments mineurs (échelle logarithmique). 76
Fig. 2-IV-5 : lixiviation sur CSC, pH et composés majeurs. 77
Fig. 2-IV-6 : lixiviation sur CSC, éléments mineurs (échelle logarithmique). 78

Fig. 3-II-1 : graphes des résultats MEB sur les REFIOM Mi20/01. 93
Fig. 3-II-2 : perte de masse lors de l'extraction séquentielle, REFIOM Mi20/01. 94
Fig. 3-II-3 : composés majeurs, REFIOM Mi20/01, ES par palier. 95
Fig. 3-II-4 : composés majeurs, quantités relatives à la perte de masse, REFIOM Mi20/01, ES par palier. 96
Fig. 3-II-5 : éléments mineurs, REFIOM Mi20/01, ES par palier. 97
Fig. 3-II-6 : éléments mineurs, quantités relatives à la perte de masse, REFIOM Mi20/01, ES par palier. 97
Fig. 3-II-7 : graphes des résultats MEB sur les mâchefers Mach3. 100
Fig. 3-II-8 : perte de masse lors de l'extraction séquentielle, mâchefers Mach3. 100
Fig. 3-II-9 : composés majeurs, mâchefers Mach3, ES par palier. 101
Fig. 3-II-10 : composés majeurs, quantités relatives à la perte de masse, Mâchefers Mach3, ES par palier. 102
Fig. 3-II-11 : éléments mineurs, mâchefers Mach3, ES par palier. 103
Fig. 3-II-12 : éléments mineurs, quantités relatives à la perte de masse, Mâchefers, Mach3, ES par palier. 104
Fig. 3-III-1 : les composés majeurs dans les CSC. 112
Fig. 3-III-2 : les éléments mineurs dans les CSC. 113

Fig. 4-I-1 : graphe log{$Pb^{2+}_{(aq)}$} = f(pH), mise en évidence de l'équilibre entre $Pb(OH)_{2(s)}$ et {$Pb^{2+}_{(aq)}$}, {$Pb(OH)^{+}_{(aq)}$}, {$Pb(OH)_2{}^{0}_{(aq)}$}, {$Pb(OH)_3{}^{-}_{(aq)}$} et {$Pb(OH)_4{}^{2-}_{(aq)}$}. 129
Fig. 4-I-2 : espèces du plomb les plus abondantes en fonction du pH (cas du $Pb(OH)_{2(s)}$). 130
Fig. 4-II-1 : pH imposé, REFIOM CaL3, composés majeurs 134
Fig. 4-II-2 : pH imposé, REFIOM CaL3 (échelle logarithmique), éléments mineurs. 136
Fig. 4-II-3 : pH imposé, mâchefers Mach3, composés majeurs. 137
Fig. 4-II-4 : pH imposé, mâchefers Mach3, éléments mineurs (échelles logarithmiques). 138
Fig. 4-II-5 : extraction à pH imposé de 3h, carbone organique dissous. 139
Fig. 4-II-6 : pH imposé CEN (acide nitrique), mâchefers Mach3, composés majeurs. 140
Fig. 4-II-7 : pH imposé CEN (acide nitrique), mâchefers Mach 3, éléments mineurs. 141
Fig. 4-II-8 : pH imposé CEN (acide acétique), mâchefers Mach3, composés majeurs. 141
Fig. 4-II-9 : pH imposé CEN (acide acétique), mâchefers Mach 3, éléments mineurs. 142
Fig. 4-II-10 : comparaison des courbes d'ANC (acide acétique/acide nitrique) 142
Fig. 4-III-1 : courbes théoriques de mobilisation du cuivre en fonction du pH (d'après Chandler et al., 1997). 147
Fig. 4-III-2 : comparaison pH imposé 3h/CEN, composés majeurs. 149
Fig. 4-III-3 : comparaison pH imposé 3h/CEN, perte de masse. 150
Fig. 4-III-4 : comparaison pH imposé 3h/CEN, éléments mineurs. 150
Fig. 4-III-5 : comparaison pH imposé 3h/CEN, courbe d'ANC. 151

Fig. 5-III-1 : détermination des trois principales caractéristiques de comportement d'un élément ou d'un composé (d'après Van der Sloot et al., 1997). 172
Fig. 5-III-2 : courbes d'ANC, mâchefers Mach3. 173

Fig. 5-III-3 : décroissance exponentielle de la concentration en ions OH^- 180
Fig. 5-III-4 : courbe d'ANC, REFIOM NaSH et CaL3..... 186
Fig. 5-IV-1 : droites de corrélation entre les quantités de cuivre et de zinc extrait par extraction séquentielle et par extraction à pH imposé (REFIOM CaL3). 192

LISTE DES TABLEAUX.

Tableau 1-II-1 : seuils d'acceptation en décharge de classe I pour les REFIOM et les mâchefers d'incinération de déchets spéciaux en France (arrêté du 18/02/94). 29
Tableau 1-II-2 : valeurs associées aux seuils réglementaires définis par la circulaire «mâchefers» du 9 mai 1994. 30

Tableau 2-II-1 :composition moyenne de cendres sous chaudières (d'après Chandler et al., 1997)..... 49
Tableau 2-III-1 : les différents types de REFIOM étudiés. 52
Tableau 2-III-2 : les différents types de mâchefers et cendres sous chaudières étudiés. 52
Tableau 2-III-1 : phases minérales dans les mâchefers (diffraction RX) (en gras les phases principales). 56
Tableau 2-III-2 : analyse élémentaire des mâchefers (Mach3) (MEB). 56
Tableau 2-III-3 : carbone dans les mâchefers (Mach3). 58
Tableau 2-III-4 : concentrations en composés majeurs, mâchefers. 59
Tableau 2-III-5 : concentrations en éléments mineurs, mâchefers. 59
Tableau 2-III-6 : phases cristallines dans les REFIOM (diffraction RX). 64
Tableau 2-III-7 : composition élémentaire des REFIOM (MEB) (% atomique). 65
Tableau 2-III-8 : concentrations en composés majeurs, minéralisation, REFIOM. 66
Tableau 2-III-9 : concentration en éléments mineurs, minéralisation, REFIOM. 66
Tableau 2-III-10 : phases cristallines dans les cendres sous chaudière (diffraction RX). 68
Tableau 2-III-11 : composition élémentaire des cendres sous chaudière (MEB). 68
Tableau 2-III-12 : concentrations en composés majeurs, minéralisations, CSC. 69
Tableau 2-III-13 : concentration en éléments mineurs, minéralisation, CSC. 69

Tableau 3-I-1 : quelques protocoles d'extraction séquentielle. 86
Tableau 3-I-2 : protocoles d'extractions séquentielles à plus de cinq étapes. 88
Tableau 3-I-3 : protocole d'extraction séquentielle SMT. 89
Tableau 3-I-4 : résumé du protocole d'extraction séquentielle utilisé. 91
Tableau 3-II-1 : analyse MEB sur REFIOM Mi20/01, extraction séquentielle par palier (Pierre, 1999). 93
Tableau 3-II-2 : comparaison entre la perte de masse et la somme des quantités des composés et éléments extraits (REFIOM Mi20/01). 98
Tableau 3-II-3 : analyse MEB sur mâchefers Mach3, extraction séquentielle par palier (Pierre, 1999). 99
Tableau 3-II-4 : comparaison entre la perte de masse et la somme des quantités des composés et éléments extraits (REFIOM Mi20/01). 105

Tableau 5-I-1 : paramètres utilisés pour la simulation de lessivage (in Crawford et Neretnieks , 1999). 162
Tableau 5-III-1 : paramètres de scénarios (mâchefers). 173
Tableau 5-III-2 : paramètres du coefficient de transfert et du flux de transfert de CO_2. 178
Tableau 5-III-3 : estimation du nombre de moles d'ions OH^- dans un stock de mâchefers. 178
Tableau 5-III-4 : temps «consommation» des ions OH^- par le CO_2 transféré de l'atmosphère au milieu aqueux. 179
Tableau 5-III-5 : hypothèses de comportement à long terme pour des mâchefers (Mach3) (métaux). 184
Tableau 5-III-6 : paramètres de scénario (REFIOM). 185
Tableau 5-IV-1 : pH observés lors des extractions séquentielles. 189
Tableau 5-IV-2 : comparaison des quantités de métaux extraits,... extraction séquentielle/extraction à pH imposé, mâchefers Mach3. 190
Tableau 5-IV-3 : comparaison des quantités de métaux extraits,... extraction séquentielle/extraction à pH imposé, REFIOM CaL3. 191

ABREVIATIONS.

AFNOR : Association Française de Normalisation ;

ANC : *acidic neutralization capacity* (capacité de neutralisation acide) ;

BNC : *basic neutralization capacity* (capacité de neutralisation basique) ;

CEN : Comité Européen de Normalisation ;

cf : confère ;

CI : carbone inorganique ;

COD : carbone organique dissous ;

COT : carbone organique total ;

CSC : cendres sous chaudières ;

CT : carbone total ;

ES : extraction séquentielle ;

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques ;

i.a. : incertitude analytique ;

i.e. : *id est* (c'est à dire) ;

ICP-AES : *inducted conductivity plasma – atomic emission spectrometry* ;

MEB : microscop(i)e électronique à balayage ;

MIOM : mâchefers d'incinération d'ordures ménagères ;

MO : matière organique ;

n.a. : non analysé ;

n.d. : non détecté (en dessous des limites de détection) ;

OM : ordures ménagères ;

PCB : *polychlorinated biphényl* ;

PCDD : *polychlorinated dibenzo-p-dioxins* (ou dioxines) ;

REFIOM : résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères ;

SAA : spectrométrie d'absorption atomique ;

UE : Union Européenne.

FORMULES CHIMIQUES DES PHASES MINERALES.

Akermanite : $Ca_2Mg[Si_2O_7]$;

Albite : $Na[AlSi_3O_8]$;

Anhydrite : $CaSO_4$;

Anorthite : $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$;

Aragonite : $CaCO_3$, orthorhombique ;

Attavite : $CdCO_3$;

Brochantite : $Cu(OH)_6SO_4$;

Calcite : $CaCO_3$, rhomboédrique ;

Chaux : CaO ;

Dolomite : $(CaMg)(CO_3)_2$;

Ettringite : $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$;

Feldspath : alumino-silicate monoclinique (albite) ou triclinique (anorthite) ;

Gehlenite : $2CaO.Al_2O_3.SiO_2$;

Goethite : α-FeO(OH) ;

Gypse : $CaSO_4.2H_2O$;

Halite : NaCl ;

Hématite : α-Fe_2O_3 ;

Magnésie : MgO ;

Magnésite : $MgCO_3$;

Magnétite : $FeO.Fe_2O_3$;

Melilite : silicate quadratique (géhlenite $Ca_2Al[SiAlO_7]$, akermanite $Ca_2Mg[Si_2O_7]$) ;

Portlandite : $Ca(OH)_2$;

Quartz : SiO_2 ;

Sylvite : KCl ;

Ténorite : CuO ;

Zincite : ZnO.

Remerciements.

Les travaux présentés dans cette thèse ont pu être réalisés grâce au soutien financier de L'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie).

Cette thèse est également réalisée avec la collaboration de la société CNIM (Constructions Industrielles de Méditerranée) qui a fourni les résidus et des moyens analytiques.

Je remercie Mr Jean Benaïm, directeur de thèse, pour m'avoir encadré pendant ce travail de doctorat. Mes remerciements vont également à Mrs Jacques Bourgois et Pierre Scribe qui ont accepté de jugé ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie particulièrement Mme Anne Gobbey, de l'ADEME, qui m'a régulièrement montré son soutien, son point de vue et ses critiques (constructives, évidemment) tout au long de ces trois ans et quelques… Je remercie également Mr Jean-Raymond Gavarri pour son regard de spécialiste de la chimie des solides sur mon travail. Enfin, je remercie Mrs Jean-Pierre Durand et Frank Tabaries, de la société CNIM, pour avoir donnés leurs avis d'industriels sur le manuscrit et la prestation orale.

Après plus de trois ans passés à travailler dans ce coin ensoleillé (mais pas tout le temps) du sud-est de la France, mes pensées vont vers les multiples connaissances réalisées dans ce laps de temps non négligeable :

- les amis du RCMO : Annick (Boudu !), Christophe, Claude (merci pour la cinétique et tout le reste), Dominique, Gérald (LW, c'est naze !), Gérard, Laurence (compagnon de thèse, ce qui implique pas mal de choses…), Mireille, Nathalie, Stéphane (mon copain !!) et tout les autres.
- Ceux du MMI : Christophe (collègue de thèse également, voir plus haut), Jean (merci pour la cristallo), Véronique…
- Ceux de l'UTV, de la CNIM, du Var et de la France entière : Alain, Anne, Cédric, Fred, Pierrick, Sophie, Yves (vive la Fisher), les potes de Cherbourg, de Paris et de 49°S 70°E…

Merci aussi à la Famiglia de l'Eure, du Pas-de-Calais, du Finistère et du Maine-et-Loire sans qui tout cela n'aurait pas été possible (comme on dit, mais c'est vrai).

Enfin, Véro, merci pour tout.

INTRODUCTION.

La production française d'ordures ménagères est actuellement d'environ 1 à 1,2 kg par habitant et par jour, soit 22 millions de tonnes par an. Aujourd'hui, 40% de cette production sont incinérés. Le reste est mis en décharge de classe II, en compostage ou en décharge illégale (Cerdan, 1995).

L'incinération permet de diminuer de façon importante le volume des déchets et de récupérer l'énergie issue de la combustion. Pour une tonne d'ordures ménagères incinérées, un four produit en moyenne :

- **250 à 300 kg** d'un résidu solide de type **mâchefer** que l'on récupère à la base du four (désigné habituellement par l'abréviation **MIOM** pour Mâchefers d'Incinération d'Ordure Ménagère),
- 6000 Nm^3[1] de gaz à traiter (en général acide) avant rejet dans l'atmosphère. Les résidus d'épuration de ces gaz représentent, en fin de chaîne de traitement, **25 à 50 kg** par tonne de déchets incinérés et sont appelés **REFIOM : Résidus d'Epuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères**.

La production annuelle française de résidus d'incinération était composée en 1993 de 2,6 millions de tonnes de mâchefers et de 470 000 tonnes de REFIOM, de cendres volantes et de cendres sous chaudière (ADEME, 1997). Ces résidus sont constitués principalement d'oxydes de silicium, d'aluminium, de calcium et de silico-aluminates. Une proportion non négligeable de ces matériaux est constituée de sels plus ou moins solubles (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $CaSO_4$...) et de métaux lourds (Pb, Zn, Cd...). Ces derniers confèrent à ces REFIOM et ces mâchefers un potentiel polluant qui s'avère problématique pour leur stockage ou leur valorisation (Presles, 1995 ; Tabaries, 1995).

Les REFIOM sont considérés comme des déchets ultimes, c'est-à-dire, au regard de la loi française (art. 1er de la loi n°92-646 du 13 juillet 1992), comme des déchets «*qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisante ou par réduction de leur caractère polluant*

[1] Nm^3 = normal mètre cube, unité de volume dans les conditions normales de pression et de température, soit 1 atm (101300 Pa) et 273 K.

ou dangereux». En France, des essais normalisés (normes AFNOR X 31-210 et X 31-211) sont utilisés pour l'acceptation ou non des REFIOM en décharge de classe I.

Pour les mâchefers, les autorisations de valorisation (utilisation en sous-couche routière par exemple), l'obligation d'un délai de maturation avant une valorisation ou encore la mise immédiate en décharge de classe II dépendent également de la comparaison entre les résultats des tests de lixiviation (AFNOR X31-210) et les seuils fixés par la circulaire «mâchefers» du 9 mai 1994 (Gobbey, 1999).

Les normes actuellement en vigueur proposent une série de tests (tests de lixiviation) qui, pour le moment, servent uniquement à définir des grandes classes de déchets et à autoriser leur stockage en décharge de classe I (pour les REFIOM), en décharge de classe II ou leur valorisation (pour les mâchefers). Ces tests de lixiviation ne permettent pas d'évaluer le comportement dans le temps des résidus d'incinération d'ordures ménagères. L'objectif actuel des commissions de normalisation est de mettre au point des normes qui permettront de définir le comportement à long terme d'un déchet ultime donné. Ces normes seront rédigées dans le cadre de scénarios environnementaux préétablis selon le protocole décrit dans la norme française AFNOR X30-407 «Déchets, comportement à long terme». Au niveau européen, la référence est la norme XP ENV 12920 «Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées» qui reprend la méthodologie publiée dans la norme française AFNOR X30-407 et la remplace. C'est aussi sous l'influence de la loi n°92-646 du 13 juillet 1992, qui prévoit *«qu'à compter du 1er juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes*», que de nombreux travaux de recherche concernant le comportement à long terme des résidus d'incinération d'ordures ménagères sont en développement. Ces recherches prennent en compte le contexte normatif français et européen en place ou à l'étude.

Ce travail s'inscrit donc dans la perspective d'apporter une réponse, au moins partielle, aux exigences de la norme XP ENV 12920 sur le comportement à long terme des résidus d'incinération d'ordures ménagères. Il est envisagé selon deux principaux types de tests d'extractions : l'extraction séquentielle et l'extraction à pH imposé.

Il importe en premier lieu de connaître le fonctionnement d'une usine de traitement thermique de déchets ménagers. La gestion des résidus d'incinération dépendant d'un contexte

normatif, il est utile, voire indispensable, de regarder quelles sont les conséquences de l'application des normes françaises et européennes sur la gestion et plus particulièrement encore sur le comportement à long terme des résidus d'incinération d'ordures ménagères. Les limites de ces normes mettent en évidence des problèmes inhérents à leurs mises en œuvre.

La caractérisation des résidus d'incinération est réalisée au moyen de techniques d'analyses du solide (diffraction RX et microscopie électronique à balayage), d'études granulométriques et de minéralisations. Les phénomènes physicochimiques entrant en jeu lors d'extractions solide/liquide réalisées sur les résidus en milieu aqueux sont mis en évidence au moyen d'exemples concrets de lixiviation sur les résidus étudiés.

Afin de préciser la spéciation des polluants métalliques contenus dans les résidus d'incinération on utilise le test d'extraction séquentielle. Les résultats de ce test servent à mettre en évidence les processus chimiques entrant en jeu lors de ces extractions et plus particulièrement les interactions entre les polluants métalliques et les composés majeurs.

L'extraction à pH imposé est également appliquée sur les mêmes résidus d'incinération. Après avoir décrit les différents protocoles utilisés dans cette étude, l'exposé des résultats obtenus permet de préciser le comportement des éléments mineurs et des composés majeurs en fonction du pH. En effet, la mise en solution des polluants, et donc l'impact des résidus sur l'environnement dépend en grande partie du pH, lors d'extraction solide/liquide.

Les deux principaux tests d'extraction solide/liquide utilisés dans cette étude (extraction séquentielle et extraction à pH imposé) servent à préciser le comportement dans le temps des résidus d'incinération. Les conditions d'extraction pour chaque étape de l'extraction séquentielle peuvent ainsi correspondre à des conditions particulières de stockage ou de valorisation des résidus d'incinération. De même, les résultats de l'extraction à pH imposé sont particulièrement utiles pour prévoir le comportement des polluants en fonction des conditions extérieures : la modélisation d'apport de protons par la pluie, de la carbonatation avec le CO_2 atmosphérique ou de la production de protons par une possible activité biologique permettent ainsi de simuler le devenir des polluants en fonction du temps.

CHAPITRE 1 :

L'INCINERATION DES DECHETS MENAGERS, LES NORMES SUR LES DECHETS ET LEURS CONSEQUENCES SUR LA GESTION DES RESIDUS D'INCINERATION D'O.M..

I. L'INCINERATION DES DECHETS ; HISTORIQUE ET TECHNOLOGIES EMPLOYEES.

II. LA GESTION DES DECHETS ET DES RESIDUS D'INCINERATION ; LA NORMALISATION, POINTS DE VUE FRANÇAIS ET EUROPEEN.

III. PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE «COMPORTEMENT A LONG TERME».

I. L'INCINERATION DES DECHETS ; HISTORIQUE ET TECHNOLOGIES EMPLOYEES.

I-1. Bref historique de l'incinération des déchets urbains.

C'est en Grande-Bretagne, à la fin du siècle dernier, en pleine révolution industrielle que l'on a commencé à incinérer des déchets ménagers. Les fours étaient alors de petite taille et le chargement des ordures et l'évacuation des cendres s'effectuaient manuellement. Rapidement, l'énergie produite par la combustion est valorisée par des systèmes de chauffage urbain (1898, valorisation à Monaco ; 1928, création de la Compagnie Parisienne de Chauffage Urbain).

Au début du siècle, afin de remédier aux deux principaux inconvénients de l'incinération qui sont la fumée dégagée et l'exposition des opérateurs aux flammes, les fours sont équipés de hautes cheminées et d'obturateurs permettant de séparer l'homme du four.

Dans les années trente, les premiers fours véritablement conçus pour l'incinération des déchets apparaissent ; ils sont par exemple munis de grilles mobiles : les déchets sont déversés par une trémie sur un tapis constitué de gradins mobiles qui brassent et font avancer les ordures dans les chambres de combustion (four à grille Joseph Martin). Cela permet une meilleure combustion des déchets et donc une production moindre de polluants. Ces fours à grilles Martin vont subir une évolution constante jusqu'à l'époque actuelle (de Tannenberg, 1996).

I-2. L'incinération des ordures ménagères, principe et étapes principales.

Une usine d'incinération d'ordures ménagères (UIOM) est composée de cinq parties : la fosse de stockage des déchets, le four, le système de refroidissement des gaz et de récupération d'énergie (chaudière), le système de traitement des fumées, le dispositif de récupération des sous-produits de l'incinération et d'évacuation des fumées (fig. 1-I-1).

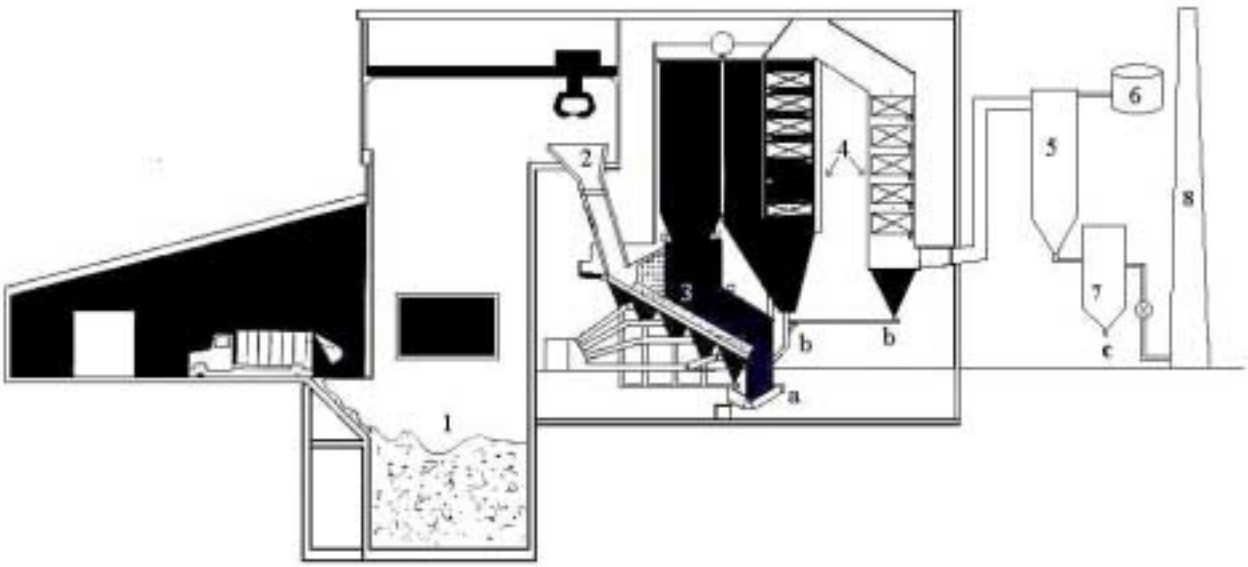


Fig. 1-I-1 : une usine d'incinération d'ordures ménagères (d'après Donnelly et al., 1992).
(1 : fosse ; 2 : trémie d'alimentation du four ; 3 : four ; 4 : chaudière et refroidisseur ; 5 : traitement des fumées ; 6 : réactif de neutralisation des fumées ; 7 : filtre ; 8 : cheminée d'évacuation des gaz ; a : récupération des mâchefers ; b : récupération des cendres sous chaudière ; c : récupération des REFIOM).

I-2-A. La fosse.

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

I-2-B. Le four.

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

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

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

- une teneur en oxygène suffisante pour assurer une bonne combustion ;
- une température suffisante (entre 900 et 1000°C) ;
- une turbulence suffisante tout en évitant les envolées de poussières qui constituent des cendres volantes ;
- un temps de séjour des déchets entre 30 minutes et une heure.

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

I-2-C. Le refroidissement des gaz de combustion.

A la sortie de la chambre de combustion, les gaz atteignent des températures très élevées (1000°C). Il est nécessaire de les refroidir à des températures inférieures à 250°C avant de les traiter car les systèmes de dépoussiérage ne supportent pas les hautes températures. Cela permet également de récupérer par condensation la plupart des métaux lourds vaporisés dans les gaz ou adsorbés sur les particules les plus fines des fumées.

Il existe actuellement trois systèmes principaux de refroidissement :

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

I-2-D. Le traitement des fumées.

Une fois refroidis, les gaz de combustion sont dépollués. Les polluants sont des poussières (cendres volantes), des gaz acides (HCl, SO_2/SO_3 et HF principalement), des métaux lourds et des particules imbrûlées (CNIM, 1991 ; Donnelly et al., 1992).

On dénombre quatre procédés principaux de traitement des fumées :

- la voie sèche : les gaz de combustion contenant les polluants particulaires et gazeux sont traités par voie sèche dans une gaine de réaction puis dépoussiérés avant d'être rejetés dans l'atmosphère. Un réactif basique (principalement l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) ou l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$), appelés respectivement «chaux» et «bicarbonate» dans l'industrie) finement broyé est injecté par voie pneumatique dans la gaine de réaction où il est intimement mélangé aux gaz de combustion. Les gaz acides sont neutralisés en phase sèche au contact du réactif basique. Un dispositif d'injection de charbon actif permet de parfaire le traitement des métaux lourds encore sous forme gazeuse et des composés organiques. Les particules solides (produits de réaction, cendres volantes et métaux lourds condensés) sont séparées des fumées dans un dépoussiéreur. Les fumées épurées sont rejetées dans l'atmosphère via un ventilateur et la cheminée.

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

- la voie humide : les gaz de combustion sont traités par voie humide après dépoussiérage puis saturation en eau des fumées. Les gaz acides sont dissous dans une solution de lavage circulant dans des tours, puis neutralisés par un ou plusieurs réactifs basiques. Le nombre de tours et la nature des réactifs sont optimisés en fonction des performances recherchées. Des dévésiculeurs installés à la sortie des tours arrêtent les gouttelettes en suspension dans les fumées. Les fumées sont ensuite rejetées dans l'atmosphère via le ventilateur et la cheminée. Les solutions de lavage neutralisées sont dirigées vers une installation de traitement afin

d'extraire les particules en suspension et les métaux lourds dissous. Les eaux épurées peuvent alors être éliminées dans une installation d'évapo-cristallisation ou rejetées dans le milieu naturel.

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

D'une façon générale, dans le cas d'un réactif à l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$), appelé communément «chaux» dans l'industrie et présenté comme tel entre guillemets dans cet ouvrage, les réactions de neutralisation des principaux gaz acides sont les suivantes (cas d'un traitement de fumées par voie sèche) :

$$2HCl_{(g)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows CaCl_{2(s)} + 2H_2O_{(g)} \quad (1\text{-}1)$$

$$SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows CaSO_{4(s)} + H_2O_{(g)} \quad (1\text{-}2)$$

$$2HF_{(g)} + Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows CaF_{2(s)} + 2H_2O_{(g)} \quad (1\text{-}3)$$

Certaines techniques se développent actuellement sur une variante de ce procédé en utilisant de l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$), appelé communément «bicarbonate» dans l'industrie, à la place de la «chaux» :

$$HCl_{(g)} + NaHCO_{3(s)} \rightleftarrows NaCl_{(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} \quad (1\text{-}4)$$

$$SO_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} + 2NaHCO_{3(s)} \rightleftarrows Na_2SO_{4(s)} + H_2O_{(g)} + 2CO_{2(g)} \quad (1\text{-}5)$$

$$HF_{(g)} + NaHCO_{3(s)} \rightleftarrows NaF_{(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)} \quad (1\text{-}6)$$

(Demmich, 1995 ; Tabaries, 1995 ; de Tannenberg, 1996).

II. LA GESTION DES DECHETS ET DES RESIDUS D'INCINERATION ; LA NORMALISATION, POINTS DE VUE FRANÇAIS ET EUROPEEN.

Les travaux de recherche français et européens en cours, concernant le comportement à long terme des déchets (et plus particulièrement des résidus d'incinération d'ordures ménagères), sont pour la plupart réalisés dans le cadre d'un contexte normatif en évolution continuelle. Si les normes établies servent de bases réglementaires pour les laboratoires de contrôle, les laboratoires de recherche contribuent à la construction du contexte normatif à l'étude sur le comportement dans le temps des déchets. Il importe donc de définir ce qu'est une norme et de préciser les normes sur les déchets en place ou à l'étude.

II-1. La norme, définition générale.

Une norme est un document établi par consensus et approuvé par un organisme reconnu (en France, l'AFNOR), qui fournit pour des usages communs et répétés des lignes directrices ou des caractéristiques pour des activités ou leurs résultats, garantissant un niveau d'ordre optimal dans un contexte donné. La norme présente donc l'état de l'art reconnu par consensus de l'ensemble des parties concernées pour une technique ou une pratique répétitive. Elle est par essence volontaire et elle marque la volonté des utilisateurs de s'aligner sur les bonnes pratiques reconnues (Combes, 1996).

Particularité des normes européennes.

Une norme européenne est un ensemble de prescriptions établies en collaboration et avec l'approbation des parties impliquées dans les différents pays membres du Comité Européen de Normalisation (CEN). Elle présente la particularité, en cas d'adoption, d'être reprise intégralement dans la collection nationale des normes. Les normes nationales contradictoires doivent être retirées (Combes, 1996).

II-2. La normalisation française sur les déchets, point de vue, but et développements.

Face à la nécessité d'apporter des réponses aux problèmes soulevés par la production croissante des déchets et leur élimination, la normalisation joue un rôle important. La réduction de la production des déchets à la source et leur valorisation, traitement ou élimination, doivent être considérées comme des éléments nécessaires de la gestion d'un environnement de qualité à moyen terme. L'établissement de référentiels techniques par la normalisation facilite la mise en œuvre de la conformité aux exigences réglementaires.

Les objectifs de la normalisation sont parmi les suivants :

- la production d'outils simples, efficaces et rapides, nécessaires aux détenteurs des déchets, du producteur à l'exploitant, pour décider ou non de l'admission des déchets en décharge ;
- la mise en pratique de la méthodologie de détermination du comportement à long terme au travers de normes d'essais adéquates ; cela implique toutes les techniques et méthodes d'essais, qui peuvent déjà exister dans des domaines complémentaires mais qui nécessitent dans certains cas une adaptation pour permettre l'application aux déchets et dans d'autres cas l'entière mise au point d'outils spécifiques adaptés. C'est dans cette optique que se situent les travaux présentés ici.

Un programme de normalisation purement français a été mis en place afin de répondre aux diverses demandes immédiates avec notamment l'élaboration de documents qui seront plus tard présentés au niveau européen. Ce programme concerne le comportement à long terme, la perméabilité des décharges et les ordures ménagères (caractérisation et procédures d'échantillonnage) (Combes, 1996).

II-3. La normalisation européenne sur les déchets, les travaux en cours.

Les travaux de normalisation hors France s'effectuent exclusivement au niveau européen (Comité Européen de Normalisation CEN/TC 292). Il n'y a pas de travaux de normalisation internationaux (ISO) à ce jour.

Parmi les projets en cours pour lesquelles les positions françaises sont engagées, on peut noter les suivants :

- l'étude du comportement à la lixiviation (comportement à long terme) avec ses conséquences sur le devenir des procédés de stabilisation-solidification et l'évolution des dispositifs réglementaires (WG6 ou *working group 6*, dont quelques travaux seront exploités dans ce manuscrit) ;
- les tests de lixiviation, pour lesquels il existe une grande divergence de points de vue entre les pays du nord et du sud de l'Europe (WG2) ;
- la définition de la terminologie : les normes produites seront adoptées sans modification par l'ensemble des instituts de normalisation européens pour tous les projets concernant les déchets.

On se reportera à l'annexe 1 pour un état de l'art et un complément d'informations sur les groupes de travail sur les déchets dans lesquels la France est impliquée.

II-4. Les normes AFNOR «déchets» publiées (1997).

Les normes françaises disponibles et appliquées en 1997 et concernant les déchets sont les suivantes :
- **norme AFNOR X30-407** : méthodologie pour la détermination du comportement à long terme ; équivalent européen : XP ENV 12920 (cette norme servira de base pour ce travail de thèse et sera décrite précisément en III-1) ;
- **norme AFNOR X30-408** : caractérisation d'un échantillon de déchets ménagers et assimilés ;
- **norme AFNOR X30-409** : détermination du caractère solide massif granulaire ;
- **norme AFNOR X30-410** : essai de lessivage d'un déchet solide massif granulaire ;
- **norme AFNOR X30-411** : guide d'élaboration de procédures d'échantillonnage ;
- **norme AFNOR X30-412** : plan-type de rédaction d'une norme présentant une méthode de caractérisation de la perméabilité d'un matériau ;
- **norme AFNOR X30-413** : constitution d'un échantillon dans une benne à ordures ménagères (O.M.), O.M. brutes et O.M. après collectes séparatives ;
- **norme AFNOR X30-417** : guide d'orientation pour le choix d'un test de lixiviation ;
- **norme AFNOR X30-419** : essai d'altération au contact d'une solution aqueuse non renouvelée et visant des conditions stationnaires ;
- **norme AFNOR X31-210** : essais de lixiviation (base normative pour l'analyse des résidus d'incinération) ;

- **norme AFNOR X31-211** : essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification ;
- **norme AFNOR X31-212** : détermination du caractère solide massif.

(AFNOR, 1997).

Pour un complément récent d'informations (septembre 1999) sur les normes AFNOR déchets en place ou à l'étude et sur les correspondances entre ces normes françaises et leurs équivalents européens, on se référera à l'annexe 1.

II-5. Rattachement des normes au point de vue réglementaire du stockage des déchets.

Comme nous l'avons déjà précisé dans l'introduction de ce travail, réglementairement, l'admissibilité en décharge de classe I ou II selon le type de résidu d'incinération d'ordures ménagères, est définie par référence à des seuils de fraction lixiviable déterminée par des tests de lixiviation à court terme.

II-5-A. Définition des différentes classes de décharge.

On dénombre en France et en Europe trois classes de décharge dont les caractéristiques ont été définies récemment dans la directive 1999/31/CE du conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets (Journal Officiel des Communautés Européennes) :

- les décharges pour déchets dangereux (ou décharge de classe I) parmi lesquels on trouve les REFIOM et les mâchefers d'incinération de déchets spéciaux ayant passés à la lixiviation les seuils d'acceptation en décharge définis par l'arrêté du 18/02/94,
- les décharges pour déchets non dangereux (ou décharge de classe II) parmi lesquels on trouve les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères «stockables» selon la circulaire mâchefers du 9 mai 1994,
- les décharges pour déchets inertes (ou décharge de classe III) pour des déchets de type «remblais» par exemple.

L'un des critères les plus importants (parmi beaucoup d'autres) pour définir la classe d'une décharge est la qualité de la barrière géologique qui constitue le fond et les cotés de la

décharge. La couche perméable doit répondre à des exigences de perméabilité et d'épaisseur différentes selon la classe de décharge. On a ainsi :

- pour les décharges de classe I : K(coef. de perméabilité) $\leq 1{,}0.10^{-9}$ m.s^{-1}, épaisseur $\geq$ 5m,
- pour les décharges de classe II : K $\leq 1{,}0.10^{-9}$ m.s^{-1}, épaisseur $\geq$ 1 m,
- pour les décharges de classe III : K $\leq 1{,}0.10^{-7}$ m.s^{-1}, épaisseur $\leq$ 1 m.

II-5-B. La lixiviation selon la norme AFNOR X31-210.

Le test de lixiviation réglementaire utilisé en France est défini selon le protocole de la norme X31-210 : on met en agitation 100g de résidus d'incinération (mâchefers ou REFIOM) avec un litre d'eau bi-distillée ou osmosée (qualité MilliQ) pendant une durée de 3x16h. La fréquence d'agitation est de 60 A/R par minute. Entre chaque période d'agitation de 16h, le mélange est filtré sur filtre plan à 0,45 µm de porosité. Le gâteau et le filtre sont remis ensuite en agitation tandis que la solution récupérée est conditionnée pour analyse. Ce test est, à ce jour, la seule méthode utilisée par les laboratoires de contrôle français.

II-5-C. L'extraction solide/liquide par lixiviation, quelques tests européens.

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

Le test allemand (DIN 38.414) diffère essentiellement du test français par la durée (24 ou 48h) et par le conditionnement des résidus pour lesquels les particules supérieures à 10 mm sont broyées. Les hollandais, quant à eux, imposent un broyage inférieur à 3 mm et l'usage d'une solution à pH = 4 (Presles, 1995 ; Fällman, 1997).

II-5-D. Les seuils réglementaires français.

Un déchet qui passe les seuils réglementaires dans l'état lors de la lixiviation, c'est-à-dire sans subir forcément de traitement de stabilisation préalable, est admissible en décharge

de classe I ou II (selon le type de déchets). Ces seuils sont définis en France pour les déchets dangereux dans l'arrêté du 18/02/94 du J.O. modifiant l'arrêté du 18/12/92 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles et existantes (cf. tableau 1-II-1) (AFNOR, 1997).

	Déchet stabilisés	**Déchets de catégorie A (REFIOM)**	**Déchets de catégorie B (mâchefers d'incinération de déchets spéciaux)**
DCO	< 2000 $mg.kg^{-1}$		
Phénols	< 100 $mg.kg^{-1}$		
Cr^{VI}	< 5 $mg.kg^{-1}$	5-30 $mg.kg^{-1}$	5-20 $mg.kg^{-1}$
Cr	< 50 $mg.kg^{-1}$	50-100 $mg.kg^{-1}$	50-100 $mg.kg^{-1}$
Pb	< 50 $mg.kg^{-1}$	50-2000 $mg.kg^{-1}$	50-100 $mg.kg^{-1}$
Cu	< 250 $mg.kg^{-1}$	250-500 $mg.kg^{-1}$	250-500 $mg.kg^{-1}$
Cd	< 25 $mg.kg^{-1}$	25-100 $mg.kg^{-1}$	25-50 $mg.kg^{-1}$
CN	< 5 $mg.kg^{-1}$	5-10 $mg.kg^{-1}$	5-10 $mg.kg^{-1}$
Ni	< 50 $mg.kg^{-1}$	50-100 $mg.kg^{-1}$	50-100 $mg.kg^{-1}$
As	< 10 $mg.kg^{-1}$	10-30 $mg.kg^{-1}$	10-30 $mg.kg^{-1}$
Hg	< 5 $mg.kg^{-1}$	5-10 $mg.kg^{-1}$	5-10 $mg.kg^{-1}$
pH	4 à 13	4 à 13	4 à 13
Siccité	> 35%		
Frac. soluble	< 10%		< 10%
COT		< 3500 $mg.kg^{-1}$	< 3500 $mg.kg^{-1}$

Tableau 1-II-1 : seuils d'acceptation en décharge de classe I pour les REFIOM et les mâchefers d'incinération de déchets spéciaux en France (arrêté du 18/02/94).

Pour les résidus de type mâchefers d'incinération d'ordures ménagères plus particulièrement, la circulaire «mâchefers» du 9 mai 1994 du ministère de l'Environnement prévoit la séparation de ce type de résidu en trois catégories :

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

Les limites entre les catégories sont fixées par des seuils et déterminées pour un résidu donné avec la norme X31-210 (*cf.* tableau 1-II-2). En France, 46% des mâchefers produits sont valorisables, 14% des mâchefers sont soit valorisables, soit doivent subir une période de maturation, 23% des mâchefers doivent aller directement en centre de maturation et seulement

17% des mâchefers doivent être stockés immédiatement en centre d'enfouissement de classe II (Bouchelaghem et al., 1997).

	Valorisables V	**Maturation M**	**Stockage S**
Fraction soluble	< 5 %	5-10 %	> 10 %
Sulfates	< 10 $g.kg^{-1}$	10-15 $g.kg^{-1}$	> 15 $g.kg^{-1}$
COT	< 1,5 $g.kg^{-1}$	1,5-2 $g.kg^{-1}$	> 2 $g.kg^{-1}$
Mercure	< 0,2 $mg.kg^{-1}$	0,2-0,4 $mg.kg^{-1}$	> 0,4 $mg.kg^{-1}$
Plomb	< 10 $mg.kg^{-1}$	10-50 $mg.kg^{-1}$	> 50 $mg.kg^{-1}$
Cadmium	< 1 $mg.kg^{-1}$	1-2 $mg.kg^{-1}$	> 2 $mg.kg^{-1}$
Arsenic	< 2 $mg.kg^{-1}$	2-4 $mg.kg^{-1}$	> 4 $mg.kg^{-1}$
Cr(VI)	< 1 $mg.kg^{-1}$	1-2 $mg.kg^{-1}$	> 2 $mg.kg^{-1}$

Tableau 1-II-2 : valeurs associées aux seuils réglementaires définis par la circulaire «mâchefers» du 9 mai 1994.

II-6. L'évolution de la normalisation européenne et française.

La conception de l'évaluation des déchets en fonction de seuils et contrôlés par les tests de lixiviation est appelée à évoluer à plus ou moins court terme principalement pour la raison suivante : les tests de lixiviation fournissent une approche d'une quantité de polluants potentiellement relargables dans des conditions variables selon les résidus testés et les tests utilisés. Ces tests de lixiviation, en ce qui concerne la France, ne permettent pas de prévoir le comportement des déchets et des flux de polluants émis lors de la période de stockage. L'impact des polluants susceptibles d'être relargués dans le milieu environnant n'est pas non plus pris en compte (Gobbey, 1999).

Afin de répondre à ces problèmes, la nouvelle directive européenne sur la mise en décharge définit trois niveaux d'évaluation :

- la caractérisation de base du déchet ultime et la prévision de son comportement à long terme, laquelle consiste à déterminer le comportement à la lixiviation de ce déchet dans des conditions spécifiées ;
- l'admissibilité d'un type de déchet sur un site de décharge donné par vérification de la conformité des paramètres précédents (caractérisation et comportement à long terme) ;
- le contrôle des chargements à l'entrée de la décharge (Mehu, 1996).

Le premier niveau d'évaluation de la nouvelle directive européenne s'inscrit dans la même optique que la norme européenne XP ENV 12920 sur le comportement à long terme. Cette norme constitue la base pour le développement des travaux présentés ici.

III. PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE «COMPORTEMENT A LONG TERME».

La problématique de recherche adoptée ici s'inspire principalement de la méthodologie pour la détermination du comportement à long terme des déchets qui est exposée dans la norme européenne XP ENV 12920. Après avoir précisé cette méthodologie, nous exposerons la façon dont le comportement des résidus étudiés a été appréhendé.

III-1. La norme XP ENV 12920, «méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées».

La méthodologie proposée dans la norme XP ENV 12920 est la suivante :

- définir et caractériser le matériau, c'est-à-dire établir sa «carte d'identité» ;
- définir un scénario, un horizon de temps et une liste de facteurs d'influence pour le stockage ou l'utilisation des déchets ;
- rechercher les mécanismes d'interaction entre le milieu et les déchets selon le scénario précédemment défini (exemple : interaction entre l'eau et les déchets) ;
- mettre en œuvre des tests paramétriques imposant une simulation expérimentale accélérée du comportement à long terme par le changement d'un paramètre précis comme l'augmentation de la surface lixiviée par broyage, la variation de la température, du pH, du débit d'eau de lixiviation…
- mettre au point une modélisation qui corresponde à une simplification des mécanismes cités précédemment, notamment par une élimination des facteurs négligeables ;
- valider expérimentalement le modèle par la mise en évidence d'une cohérence certaine des tests paramétriques et des tests intégraux sur maquette, comme des percolations sur colonne,

ou des tests en grandeur nature (ou en vraie grandeur) et/ou par la recherche d'analogues naturels.

En conclusion, on statuera sur la possibilité ou non d'évaluer le comportement du déchet dans le scénario précédemment défini.

C'est dans cette optique que doivent être mis en œuvre les tests présentés ici. Nous verrons comment les expériences et tests décrits ici répondent en partie à cette problématique.

III-2. La méthode employée.

Une fois la méthodologie précitée établie par la norme XP ENV 12920, il convient de proposer des tests permettant l'évaluation des principaux facteurs d'un scénario pour un type de déchet donné. La procédure générale que nous avons retenue est la suivante :

III-2-A. Analyses et tests de caractérisation des résidus.

Il s'agit ici de répondre au premier point de la norme XP ENV 12920, à savoir établir la «carte d'identité» des résidus étudiés. Pour cela, on se référera en premier lieu à la bibliographie pour définir les caractéristiques générales des REFIOM et des mâchefers (Chandler et al., 1997 ; Clozel-Leloup et al., 1999) (*cf.* chapitre 2).

La détermination précise des phases et des composés solides du matériau sera effectuée par des méthodes classiques d'analyse du solide telles que la microscopie électronique à balayage ou la diffraction de rayons X.

La détermination des quantités totales de polluants (ici des polluants métalliques) sera déterminée par analyse des extraits après minéralisation totale des résidus. Les résultats issus de ces minéralisations serviront de données de référence pour les tests paramétriques (extraction à pH imposé) et les extractions séquentielles.

III-2-B. Extraction solide/liquide (milieu aqueux).

Le test de lixiviation exposé dans la norme AFNOR X31-210 est la base réglementaire des analyses et de détermination du comportement à la lixiviation des résidus d'incinération

d'O.M.. Les résultats obtenus lors des lixiviations serviront à définir sommairement les principaux phénomènes physicochimiques en jeu entre les résidus et le fluide (l'eau dans ce cas) lors des extractions solide/liquide.

III-2-C. Autres tests d'extractions utilisés.

L'utilisation de l'extraction séquentielle (Tessier et al., 1979) sur les résidus d'incinération d'OM sera étudiée et critiquée. Ce test permettra de déterminer à quelle phase, préalablement définie en fonction du protocole d'extraction, tel ou tel polluant métallique est plus particulièrement lié.

Les résultats du test d'extraction à pH imposé (étude réalisée à différents pH) serviront à mettre en évidence les phénomènes chimiques en jeu entre le résidu et le fluide en fonction du paramètre «pH». Ces données seront complémentaires des résultats mis en évidence lors du test d'extraction séquentielle.

III-2-D. Définition du scénario.

Les scénarios de stockage ou de valorisation doivent être définis selon des caractéristiques précises (par exemple stockage des résidus à l'air libre, dans des sacs «big bag» ou stabilisation dans une matrice de ciment ; précipitations de pluie plus ou moins importante sur les résidus ; remontée de nappe phréatique ; activité biologique ou non…). On essayera donc de mettre au point un système de simulation où les variables entrant en jeu sont aisément modulables (par exemple, les précipitations de pluie seront définies à X mm par an).

III-2-E. Détermination des interactions milieu/déchets et comportement dans le temps.

Les tests d'influence du pH en conditions stationnaires, ou tests de lixiviation à pH imposé, pour lesquels le paramètre variant est le pH, fourniront des données pour l'application de scénarios sur les résidus. Celles-ci serviront à la réalisation de quelques simulations qui répondront en partie aux questions posées sur le comportement à long terme

des résidus d'incinération de déchets ménagers.

Les résultats de l'extraction séquentielle permettront également d'apprécier les comportements des polluants dans les résidus en fonction des conditions successives d'extraction. Nous verrons comment ces conditions peuvent correspondre à une suite d'interactions entre le déchet et le milieu. Cela permettra d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues par le test paramétrique d'extraction à pH imposé.

CHAPITRE 2 :

CARACTERISATION DES RESIDUS ET EXTRACTIONS SOLIDE/LIQUIDE (LIXIVIATION) SUR LES RESIDUS D'INCINERATION D'O.M..

I. TECHNIQUES ANALYTIQUES.

II. DEFINITION DES DIFFERENTS TYPES DE RESIDUS.

III. CARACTERISATION DES RESIDUS D'INCINERATION ETUDIES PAR DES METHODES D'ANALYSE DES SOLIDES ET PAR LA MINERALISATION.

IV. LES PHENOMENES PHYSICOCHIMIQUES AU COURS DES EXTRACTIONS SOLIDE/LIQUIDE EN MILIEU AQUEUX (LIXIVIATIONS).

Dans ce chapitre, nous présentons sommairement les techniques analytiques utilisées durant cette étude.

Nous définissons ensuite à partir de la bibliographie les différents types de résidus produit par une UIOM (aspects, morphologie, granulométrie, composition…). Les échantillons des résidus étudiés sont identifiés ainsi que leurs principales caractéristiques (granulométrie et compositions élémentaire et minérale). Les résultats des minéralisations permettent de connaître plus particulièrement les concentrations en polluants métalliques.

Les réactions chimiques en jeux lors des extractions solide/liquide réalisées avec de l'eau font l'objet d'une étude bibliographique. Nous les mettons en évidence grâce aux résultats obtenus lors des lixiviations sur les résidus étudiés (selon la norme X31-210).

I. TECHNIQUES ANALYTIQUES.

I-1. Méthodes d'analyse du solide.

On se référera à l'annexe 2 pour une présentation détaillée des méthodes d'analyse du solide. Ces techniques d'analyse ont été principalement utilisées par C. Pierre (Pierre, 2000). Les deux principales méthodes analytiques d'échantillons solides sont la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Une méthode d'analyse du carbone inorganique et organique dans des échantillons solides par oxydation à chaud a été également utilisée dans ce travail. L'oxydation se réalise à haute température (850°C) et sous flux d'oxygène. On mesure par un détecteur infra rouge non dispersif (NDIR) le $CO_{2(g)}$ formé par oxydation totale du carbone contenu dans l'échantillon. L'appareil est un Rosemount/Dohrmann model 183 TOC Boat System.

I-2. Méthodes d'analyse des éluats d'extractions solide/liquide.

I-2-A. Conditionnement des éluats issus des extractions.

Lors des différents types d'extractions solide/liquide (lixiviations X31-210, lixiviations à pH imposé, extractions séquentielles) et une fois les mesures préliminaires réalisées (pH), les échantillons d'éluats liquides (terme général valable pour tous les types d'extraction) sont acidifiés jusqu'à obtenir un pH inférieur à 2, avec de l'acide nitrique concentré (qualité Normapur), pour éviter la formation de précipités sur les parois des récipients (hydroxydes en général).

I-2-B. Analyses préliminaires.

Pour tout type de test, la mesure du pH est réalisée dès que possible après l'obtention des éluats. Cette mesure est primordiale, car elle donne de précieuses indications sur les possibilités de dissolution des composés majeurs et surtout des éléments mineurs. La dissolution des éléments mineurs (métaux lourds) est en effet essentiellement liée au pH (Tabaries, 1995). Le pH est mesuré avec un pH-mètre Crison et une électrode Orion.

I-2-C. Précisions des résultats, calcul d'incertitude.

Les résultats sont présentés en tenant compte de l'incertitude analytique liée à la méthode choisie. Les incertitudes liées à l'échantillonnage ne sont pas prises en compte ici. On pourra se référer à l'annexe 5 pour leurs estimations qui varient selon la granulométrie de l'échantillon, la masse de l'échantillon et la quantité de l'élément dosé.

Les incertitudes sur les résultats des analyses des éléments mineurs (métaux) sont calculées d'après la loi de distribution normale des erreurs, en multipliant la déviation standard donnée par les appareils de mesure par le coefficient de Student. Ce coefficient de Student est un nombre disponible dans des tables. Il est fonction de l'intervalle de confiance voulu (ici de 95%) et du degré de liberté (le nombre de mesures effectuées – 1). L'incertitude

analytique sur les résultats des éléments mineurs est en général inférieure à 10%, mais peut être plus importante pour des mesures proches des limites de détection des appareils.

Les incertitudes sur les résultats d'analyse des composés majeurs sont estimées selon les incertitudes moyennes fournies dans la littérature en fonction de la méthode d'analyse, soit entre 10 et 20% (*cf.* annexe 2).

I-2-D. Analyses des composés majeurs.

Les mesures des concentrations des composés majeurs (sous les formes ioniques Ca^{2+}, K^{+}, Na^{+}, SO_4^{2-} et Cl^{-}) présents dans les extraits des différents tests d'extraction solide/liquide ont été effectuées avec différentes méthodes présentées ci dessous. L'un des intérêts de ces travaux de recherche étant de mettre en évidence la spéciation des principaux cations métalliques (éléments mineurs) en présences des différents ions majoritaires (composés majeurs) pour un type d'extraction donné, la détermination de la concentration de chaque ion dissous s'avère être importante.

A cause des fortes concentrations des composés à analyser, une dilution a souvent été nécessaire pour le dosage des échantillons issus des différents types d'extraction.

Différentes techniques analytiques complémentaires ont été utilisées.

- la chromatographie ionique, pour les sulfates (SO_4^{2-}), les chlorures (Cl^{-}), l'ion calcium (Ca^{2+}), l'ion sodium (Na^{+}) et l'ion potassium (K^{+}).
- des dosages volumétriques avec indicateurs colorés, pour l'ion calcium (Ca^{2+}) et les chlorures (Cl^{-}).
- un dosage photométrique par néphélométrie pour les sulfates (SO_4^{2-}).

Une description plus détaillée de ces techniques est donnée en annexe 2.

I-2-E. Analyses des éléments mineurs (métaux lourds).

Les éléments mineurs présents dans les extraits obtenus sont essentiellement des métaux lourds dont l'intérêt environnemental est important en raison des risques écotoxicologiques qu'ils impliquent. Nous nous sommes limités à la détermination de la concentration des éléments suivants : le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le cadmium

(Cd). Ces éléments ont été choisis car ils sont présents pour la plupart en grandes quantités dans les résidus, ils représentent un risque écotoxicologique réel et ils sont facilement dosables au moyen de plusieurs techniques analytiques.

Différentes techniques analytiques ont été mises en oeuvre soit au laboratoire RCMO, soit au laboratoire Environnement de la CNIM. :

- la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) (laboratoire Environnement de la CNIM) pour le cadmium et le plomb principalement. L'appareil utilisé est un PYE-UNICAM SP9 équipé d'un dispositif d'atomisation électrothermique (four en graphite) ;
- la spectrométrie d'émission plasma (ICP) (laboratoire Environnement de la CNIM). L'appareil utilisé est un spectromètre d'émission plasma UNICAM 701 ;
- la voltamétrie différentielle par redissolution anodique (laboratoire RCMO). L'appareil utilisé est un polarographe AUTOLAB de chez ECO CHEMIE, associé à une électrode HMDE METROHM modèle 663 VA.

Ces techniques analytiques sont présentées dans l'annexe 2.

I-2-F. Analyse du carbone organique dissous.

L'analyse du carbone organique dissous dans les éluats a été effectuée sur quelques échantillons récoltés lors des extractions solide/liquide. Cela concernait principalement les échantillons liquides issus de l'extraction avec un solvant aqueux sur des mâchefers. Ces résidus contiennent en effet de la matière organique en quantité conséquente, dont une partie significative est susceptible d'être dissoute dans la solution extractante. La méthode de dosage est l'oxydation par voie humide (WCO ou Wet Combustion Oxydation, appareil Dorhman DC80) ou en phase sèche sous O_2 avec détection infrarouge du CO_2 produit (appareil Shimadzu TOC5000) (*cf.* annexe 2).

II. DEFINITION DES DIFFERENTS TYPES DE RESIDUS.

II-1. Devenir des polluants inorganiques dans les conditions de combustion rencontrées lors de l'incinération.

Le devenir des polluants inorganiques (métaux lourds) présents dans les résidus d'incinération d'ordures ménagères est en grande partie lié aux formes chimiques sous lesquelles les métaux seront effectivement présents dans les résidus. Les conditions de formation de ces différentes espèces chimiques dépendent principalement des conditions de combustion que l'on trouve dans les fours d'incinération et des comportements thermiques des éléments métalliques considérés (ou encore de la thermodynamique des réactions de combustion).

Cahill et Newland (1982) ont proposé une classification des espèces métalliques susceptibles d'être incluses dans la matrice ou déposées en surface des résidus en fonction de leur point d'ébullition. Cette classification est surtout valable pour les cendres volantes ou les cendres sous chaudière, mais s'applique aussi aux MIOM et aux REFIOM, avec quelques modifications liées au traitement des acides par les réactifs de neutralisation pour ce dernier type de résidu.

Si le point d'ébullition d'un métal est bas (< 1550°C), ce métal se déposera en surface selon un processus de volatilisation/condensation et sera facilement extractible (Cd, Pb par exemple). Si le point d'ébullition est haut (> 1550°C), les métaux seront inclus dans la matrice et faiblement mobilisables (Mn, Si, Al par exemple). Ces auteurs proposent quatre classes d'éléments selon leurs caractéristiques thermodynamiques :

- classe I : Al, Ba, Be, Ca, Co, Cr, Fe, K, Mg, Mn, Si, Sr, Ti. Sous forme d'oxydes principalement, ces éléments sont transportés mécaniquement par les flux gazeux dans la matrice des résidus ;
- classe II : As, Cd, Ga, Pb, Sb, Zn, Se. Ces éléments se déposent à la surface des particules selon un processus de volatilisation (dans le four, lors de la combustion des déchets) puis de condensation (dans les refroidisseurs ou lors de l'extinction des mâchefers) ;
- classe III : Hg, Cl, Br. Toujours sous forme de gaz, ces éléments ne se condensent pas après leur volatilisation et se retrouvent dans les REFIOM une fois ces gaz neutralisés.

- classe IV : Cs, Cu, Nu, U, V. Ces éléments ont des caractéristiques mêlant celles de la classe I et de la classe II :

Cahill et Newland (1982) ont montré que les métaux lourds sont, dans les cendres volantes, sous forme d'oxydes, de sulfures ou de chlorures, les éléments plus particulièrement associés aux chlorures étant Pb, Sb, Cd, As, Zn, Ni (point d'ébullition < 1000°C).

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

- groupe 1 : $\Delta G°$oxydes > $\Delta G°$chlorures à toutes les températures (id. classe I). Les oxydes sont plus stables que les chlorures ; il n'y a pas de phénomène de volatilisation/condensation (ex. : Al).
- groupe 2 : formation spontanée de chlorures à toutes les températures (ex. Pb, Zn, Ag) (id. classe II). Les chlorures sont plus stables que les oxydes et les points d'ébullition sont inférieurs à 1550°C et en général inférieurs à 850-950°C (température du four). Avec une pression de vapeur assez élevée, ces métaux peuvent être transportés sous forme de chlorures jusqu'au refroidissement des gaz.
- groupe 3 : la stabilité de tel ou tel composé n'est pas clairement définie car soit l'augmentation du $\Delta G°$ avec la température est identique pour les chlorures et les oxydes (ex. Mn), soit il existe plusieurs états d'oxydation entraînant des situations complexes (ex. Fe, compétition entre Fe^{2+} et Fe^{3+}) (id. classe IV).

Il existe donc pour ces auteurs trois types de stabilités relatives des composés métalliques lors de l'incinération dépendant de la stabilité thermodynamique des oxydes et des chlorures. Les oxydes, plus stables que les chlorures sont transportés mécaniquement dans la matrice des cendres et assurent l'alcalinité des résidus. Les chlorures subissent le processus de formation/volatilisation/condensation en surface des grains et sont très solubles.

Verhulst et al. (1996) ont montré le comportement de la plupart des métaux lourds dans des conditions variables de combustion des déchets ménagers par les calculs des équilibres thermodynamiques. Les conditions optimales de combustion dans le four correspondant à un milieu oxydant, les métaux les plus communs dans les résidus se

rencontrent sous différentes spéciations en fonction des températures dans le four :

- Hg : le mercure est volatilisé complètement au dessus de 100°C sous la forme de $HgCl_{2(g)}$, et sous la forme de $Hg_{(g)}$ au dessus de 700°C.
- Cd : le cadmium est volatilisé sous la forme de $CdCl_{2(g)}$ à partir de 300°C, et sous la forme de $Cd_{(g)}$ au delà de 1000°C.
- Zn : le $ZnCl_{2(s)}$ est stable à faible température, puis se transforme en $ZnO_{(s)}$ vers 280°C avec un début de formation de $ZnCl_{2(g)}$ dont la concentration augmente avec la température. Environ 20% du zinc total est volatilisé à 800°C.
- Pb : lors de la combustion, on observe la formation de chlorures et d'oxydes volatiles. La vaporisation commence vers 300°C sous forme de $PbCl_{2(g)}$ et est complète vers 430°C. Au dessus de 800°C, il y a décomposition de $PbCl_{2(g)}$ en $PbO_{(g)}$ et $PbCl_{(g)}$. Au dessus de 1000°C, on observe la présence de $Pb_{(g)}$.
- Cu : les espèces $CuCl_2$ et CuO sont stables jusqu'à 700°C. Au delà, il y a formation de $Cu_3Cl_{3(g)}$ jusqu'à 900°C, et de $CuCl_{(g)}$ au dessus de 900°C.
- Fe, Mg, Al et Ti : Ces éléments sont stables sous forme d'oxydes à toutes températures. Les formes chlorures sont minoritaires.

Dans la réalité, il existe des zones de réduction dans un four. L'influence de ces conditions réductrices est surtout évidente pour le cuivre et dans une moindre mesure le plomb pour lesquels les températures de volatilisation augmentent sensiblement.

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

Chen et al. (1998) ont simulé les conditions de combustion en faisant varier les concentrations en oxygène, chlore, soufre et hydrogène susceptibles d'exister dans un four. Les effets sur la spéciation des métaux lourds les plus communs (Cd, Cr, Cu, Pb et Zn) sont les suivants :

- dans un système de combustion «métal + oxygène», les oxydes sont la forme dominante ;
- dans un système «métal + oxygène + chlore», les chlorures métalliques deviennent majoritaires ;

- en cas d'ajout de soufre au système précédent, tous les métaux à l'exception du plomb sont sous forme de sulfates métalliques en dessous de 727°C (1000K) et sous formes d'oxydes au dessus de 727°C (température habituelle des fours d'incinération d'OM) ;
- en augmentant la température, on diminue la concentration du chlorure de plomb mais on augmente la concentration des autres chlorures métalliques.

Tabaries (1995) a mis en évidence le fait que les oxydes majoritaires (CaO, MgO, K_2O et Na_2O) sont liés dans les résidus à des silico-aluminates de calcium (par exemple, l'anorthite $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$). Ces oxydes sont les produits de la calcination des formes carbonatées de ces éléments lors du passage des déchets dans le four. Ils sont très peu solubles en milieu aqueux et leurs températures de fusion et de vaporisation sont très élevées (i.e. température de fusion de 1544°C pour $CaO.SiO_2$).

II-2. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM).

II-2-A. Composition grossière (par identification visuelle).

Les mâchefers sont les résidus solides obtenus en fin de grilles des fours de combustion des déchets ménagers. Sur les mâchefers européens (four à grille type Martin avec trempe (ou quenching) à l'eau, process identique à celui qui a conduit à la production des mâchefers étudiés), on peut déterminer grossièrement et visuellement les principaux constituants (Chandler et al., 1997) :
- cendres, scories : 30-50% ;
- pierres, cailloux : 10-30% ;
- verre : 20-40% ;
- céramiques : 5-10% ;
- matière organique : < 5%. .

II-2-B. Constituants minéraux principaux (matrice).

De nombreuses données sont disponibles dans la littérature sur la composition des différentes phases minérales des mâchefers. Sur des mâchefers européens équivalents à ceux étudiés ici, les composés minéraux principaux sont le verre, la magnétite, le quartz, la melilite et le feldspath.

Voici une composition minérale type d'un mâchefer. Les phases minérales identifiées (par XRDP et coupes pétrographiques) sont, par ordre décroissant d'importance : Fe_3O_4, SiO_2, $(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$, $CaCO_3$, $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$, $FeCr_2O_4$, $Ca(Mg,Fe)Si_2O_8$, Fe_2SiO_4, Cr_2O_4, Fe_2O_3, $CaMgSiO_4$, Al_2O_3, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$ (Chandler et al., 1997). D'autres compositions sensiblement identiques à celle-ci et obtenues avec d'autres méthodes analytiques sont disponibles dans la littérature (Clozel-Leloup et al., 1999).

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

II-2-C. Morphologie.

Un bref aperçu de la morphologie des mâchefers apporte de précieux renseignements sur le comportement de ces résidus au lessivage et donc sur leur comportement à long terme.
Les photographies de mâchefers par microscopie électronique à balayage disponibles dans la littérature mettent en évidence un matériau angulaire ressemblant à des scories (fig. 2-II-1). Il s'agit de particules poreuses avec des vésicules. Cela implique donc des surfaces spécifiques importantes pour du matériau granulaire, mais assez variables à cause de la grande disparité de type de particules composant les mâchefers (de 4 à 30 $m^2.g^{-1}$ de poids sec en moyenne sur différents mâchefers, déterminé par isothermes BET) (Chandler et al., 1997). Cette surface spécifique importante implique donc une surface de réaction importante lors des différents tests d'extraction solide/liquide mis en œuvre.

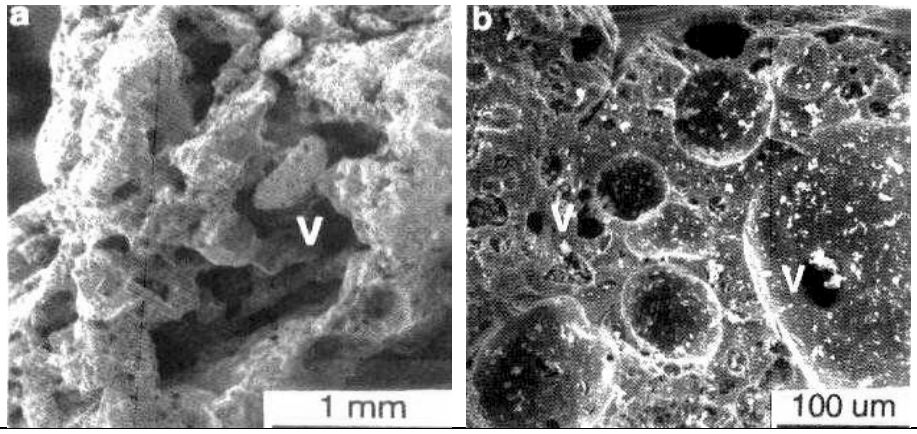


Fig. 2-II-1 : mâchefers au microscope électronique à balayage (V = vésicules)
(in Chandler et al., 1997).

II-2-D. Granulométrie.

Les éléments les plus gros qui composent une échantillon de MIOM dépassent rarement 4 cm de diamètre moyen. Une répartition uniforme des différentes classes granulométriques est importante pour la valorisation des mâchefers comme substitut de granulats car cela leur confère de bonnes qualités géotechniques (Pascual et al., 1994 ; Chandler et al., 1997 ; Paris et al., 1997). Une autre caractéristique importante des mâchefers est la proportion de particules fines (taille inférieure à 63µm en Europe), car ces dernières entraînent une absorption importante d'eau. Un fort pourcentage de particules fines dans des mâchefers utilisés en sous-couche routière est à l'origine des problèmes de tenue de remblais lors des dégels.

II-2-E. Le pourcentage d'eau (humidité).

Le pourcentage d'eau des mâchefers humides agit sur la densité maximale obtenue par compactage et, par là même, sur sa stabilité interne et sa capacité à ne pas évoluer lors de son utilisation en génie civil ou lors de sa stabilisation avec des liants (Albino et al., 1996 ; Chandler et al., 1997). D'autre part, un pourcentage d'eau inférieur à 17% peut entraîner des problèmes de mise en suspension dans l'air de poussières en cas de stockage à l'air libre. Le pourcentage d'eau doit donc être ni trop important, ni trop faible

II-2-F. Le carbone organique.

Le carbone organique est présent en quantité non négligeable dans les mâchefers, principalement du fait de la présence d'imbrûlés dans ces résidus (cellulose, fibres de plantes, matières plastiques). Dans la littérature, on trouve ainsi de 1 à 4% en masse de carbone organique dans les mâchefers (soit 10 à 40 $g.kg^{-1}$ de résidu). On peut trouver également à l'état d'ultratraces quelques molécules présentant un important risque toxique comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des polychlorobiphényles (PCB)… (0,01 à 100 $\mu g.kg^{-1}$ de résidu, selon les molécules) (Chandler et al., 1997). Plus récemment, Dugenest et Grenier-Loustalot (1999), Dugenest et al. (1999a) et Dugenest (1999b) ont caractérisé quelques familles de molécules organiques extractibles présentes dans des mâchefers. Ils ont ainsi mis en évidence la présence d'acides carboxyliques saturés ou insaturés (C6 à C20 $\approx$ 73 $\mu g.g^{-1}$), de n-alcanes (C14 à C31 $\approx$ 14 $\mu g.g^{-1}$), de stéroïdes (6 composés $\approx$ 24 $\mu g.g^{-1}$), de phtalates (7 composés $\approx$ 6 $\mu g.g^{-1}$) et de traces d'hydrocarbures polyaromatiques (16 HAP différents $\approx$ 130-210 $ng.g^{-1}$). La caractérisation d'une microflore bactérienne totale initiale de 10^7 $cellules.g^{-1}$ et un suivi cinétique pendant la maturation du nombre de micro-organismes et du dégagement de CO_2 a mis en évidence l'oxydation des composés organiques par les micro-organismes.

II-3. Les résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM).

II-3-A. Aspect, morphologie, granulométrie, composition.

Les REFIOM, comme nous l'avons déjà vu, sont issus de la neutralisation des fumées liées à la combustion des ordures ménagères. Une tonne d'ordures ménagères incinérée «produit» une cinquantaine de kilogrammes de REFIOM. Les REFIOM se présentent sous la forme d'un solide pulvérulent de couleur dominante grise dans lequel apparaissent des particules noires de carbone graphite. Selon le réactif de neutralisation utilisé, les REFIOM sont plus ou moins hydrophiles d'où la nécessité d'un stockage à l'abri de l'humidité pour éviter l'hydratation rapide des particules à l'air.

Les REFIOM ont pour la plupart une granulométrie très fine. La quasi totalité des particules sont de tailles submillimétriques dont une majorité (en masse) se situe entre 40 et 200 µm de diamètre. Les particules composant les REFIOM sont en grande partie des structures polycristallines, mais on peut rencontrer également des sphères créées lors du refroidissement des fluides en fusions, des cristaux simples, des morceaux de cendres (ou carbone graphite) et des particules opaques irrégulières. Les compositions minérales sont très variables selon le mode de traitement des fumées, le type et la position des filtres… (Chandler et al., 1997).

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

II-3-B. Risque écotoxicologique.

Quelques auteurs apportent des informations sur les risques écotoxicologiques des REFIOM (Polyak et al., 1994 ; Jervis et al., 1995). Les polluants métalliques sont principalement concentrés dans les particules de faible granulométrie des REFIOM. Or ces particules submicromètriques sont celles qui présentent les plus grands risques toxicologiques pour l'homme car elles peuvent facilement être inhalées. De plus, leurs petites tailles font qu'elles descendent très profondément dans les poumons. Cahill et Newland (1982) notent les éléments susceptibles d'être volatilisés lors de la combustion (Se, As, Hg, Pb, Cd, Zn) et qui se condensent sur les petites particules (diamètre inférieur à 1 µm). Ces particules chargées en métaux lourds sont d'autant plus toxiques qu'elles sont extractibles par les fluides corporels par injection ou inhalation. Les REFIOM doivent être la plupart du temps stabilisés également pour ces raisons.

II-4. Les cendres sous chaudières.

Les cendres sous chaudière sont des particules que l'on recueille lors du refroidissement des gaz de combustion dans la chaudière à la base de celle-ci, lors de l'entretien des lignes de combustion des déchets. Elles peuvent avoir plusieurs origines : formation par condensation des vapeurs, formation par réactions chimiques des fluides, formation par corrosion des parois des chaudières, dépôt par gravité des particules entraînées depuis le four. Tous ces modes de formation peuvent interagir entre eux (Chandler et al., 1997).

La quantité de cendres sous chaudière atteint rarement plus de 10% (mais quelquefois jusqu'à 30-40% pour certains procédés) de la masse de REFIOM produite. la granulométrie est légèrement plus grossière que celle des REFIOM proprement dit : les cendres sous chaudière sont des particules de tailles variables, allant de diamètres micromètriques à multimillimétriques, qui peuvent parfois former des agrégats beaucoup plus gros sur les parois des chaudières. La morphologie des particules peut être résumée en cinq grandes classes : des sphères issues de fusions et contenant souvent des inclusions de gaz, des cristaux composés principalement de calcite et de quartz, des structures polycristallines, des particules de carbone (graphite) et des particules de formes diverses. Les deux dernières classes sont composées des particules les plus grosses (> 200 µm) (Chandler et al., 1997).

Voici une composition élémentaire moyenne disponible dans la littérature (tableau 2-II-1). Il faut noter que les proportions des différents éléments varient beaucoup selon le type de chaudière et selon l'endroit de prélèvement dans la chaudière :

éléments	Proportion (%)
Al	14,0
Si	28,1
P	2,4
S	7,3
Cl	2,5
K	3,7
Ca	26,7
Fe	5,2
Zn	2,4

Tableau 2-II-1 :composition moyenne de cendres sous chaudières
(d'après Chandler et al., 1997)

Les cendres sous chaudières étant formées lors du refroidissement des gaz de combustion des déchets, les concentrations en polluants organiques (PCDD ou *polychlorinated dibenzo-p-dioxins*, PCB, HAP) peuvent être importantes : jusqu'à 600 $\mu g.kg^{-1}$ de PCDD pour certains échantillons formés en dessous de 400°C. Cependant, ces concentrations sont très variables et dépendent grandement des conditions de combustion et de refroidissement des fumées ainsi que des types de chaudières et de refroidisseurs utilisés dans les process (Chandler et al., 1997).

L'intérêt d'étudier ces résidus vient du fait qu'on peut en première approximation considérer qu'il s'agit des mêmes particules que l'on retrouve dans les REFIOM sans avoir subi le traitement des fumées.

II-5. La minéralisation.

La minéralisation permet de déterminer la concentration totale d'un composé ou d'un élément donné dans le résidu. C'est un élément de comparaison important avec les analyses des résidus solides et avec l'ensemble des extractions solide/liquide (lixiviation, extraction à pH imposé, extraction séquentielle). Elle permet plus particulièrement de valider les résultats des extractions séquentielles (*cf.* chapitre 3) et des extractions à pH imposé (*cf.* chapitre 4).

La minéralisation a été employée par de nombreux auteurs afin de connaître les quantités totales d'éléments dans des échantillons de diverses origines (Prudent et al., 1996 ; Tessier et al., 1979). Certains auteurs utilisent pour cela des méthodes d'analyse du solide telle que la fluorescence X ou l'activation neutronique (Buchholz, 1993 ; Landsberger et al., 1995) ; d'autres réalisent des attaques avec des acides forts sur les échantillons. Si l'acide fluorhydrique est utilisé préférentiellement sur des échantillons ayant une matrice majoritairement siliceuse (sédiments, roches…) (Tessier et al., 1979), une simple minéralisation (partielle) à l'eau régale nous a paru suffisante au vu de la composition minéralogique des résidus. L'eau régale a également été préférée pour des raisons de sécurité. L'utilisation de l'eau régale est citée notamment par Prudent et al. (1996) dans l'analyse de déchets ménagers.

III. CARACTERISATION DES RESIDUS D'INCINERATION ETUDIES PAR DES METHODES D'ANALYSE DES SOLIDES ET PAR LA MINERALISATION.

La minéralisation, protocole.

Le protocole mentionné ci-dessous est décrit d'après le protocole de la norme AFNOR NF X31-151 (minéralisation) et utilisé par Prudent et al. (1996).

Pour 2 g de résidu broyé au broyeur à couteaux, on utilise 40 mL «d'eau régale» (1/3 d'acide nitrique (HNO_3) concentré, 2/3 d'acide chlorhydrique (HCl) concentré). L'ensemble (résidu + mélange d'acides) est placé dans un bêcher en Téflon, sous agitation continue à température ambiante pendant 12h (phase de contact). Le mélange est ensuite porté à 70°C pendant 30min sous agitation occasionnelle (phase de préchauffage). Enfin, on chauffe à 105°C sous agitation occasionnelle pendant 3h (phase de minéralisation). Après évaporation partielle de l'eau régale, on ramène le volume de liquide à environ 30-35 mL avec de l'eau de qualité Milli-Q et on effectue une filtration sur un filtre plan de porosité 0,45 µm. Le reste de résidu est rincé avec 30-35 mL d'eau Milli-Q, puis refiltré sous 0,45 µm. Le liquide de rinçage est ajouté au premier extrait. L'ensemble est analysé en tenant compte des limites de fonctionnement des appareils de mesure avec des échantillons liquides de très forte acidité et des concentrations en composés majeurs très importantes : une grande dilution des extraits pour les analyses est souvent nécessaire.

III-1. Les différents types de résidus étudiés.

Les résidus étudiés proviennent de différentes usines d'incinération d'ordures ménagères françaises ayant toutes des fours à grille (type Martin), mais avec des systèmes de traitement des fumées différents : traitement semi-humide à la «chaux» ($Ca(OH)_2$) *(REFIOM et mâchefers)*, traitement semi-humide à l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) *(REFIOM)*, traitement mixte humide/semi-humide à la «chaux» *(REFIOM et cendres sous chaudière)*, traitement sec à l'hydrogénocarbonate de sodium *(REFIOM)*.

Pour les REFIOM, les lignes de traitement des fumées peuvent être équipées soit d'électrofiltres, soit de filtres à manche. Les mâchefers sont issus de deux lignes différentes d'une même usine d'incinération d'ordures ménagère (UIOM) dont les systèmes de combustion sont des fours à grille (type Martin).

Cet ensemble de résidus, sans être représentatif des différents types de produits issus de l'incinération disponibles en France, offre cependant une palette assez diversifiée de matériaux issus d'une UIOM quelconque.

Les deux tableaux ci-dessous (tableaux 2-III-1 et 2-III-2) indiquent les types de résidus étudiés, leurs dates de prélèvement et l'usine d'origine, ainsi que la notation utilisée. Les UIOM sont identifiées uniquement par un chiffre pour des raisons de discrétion industrielle.

	REFIOM	**Date de prélèvement**	**UIOM**
Type	Semi-humide au $NaHCO_3$, pilote	07/04/95	UIOM1
Notation	**NaSH**		
Type	Semi-humide au $Ca(OH)_2$, ligne 1 & 2	02/12/96	UIOM1
Notation	**CaL1-2**		
Type	Semi-humide au $Ca(OH)_2$, ligne 3	02/12/96	UIOM1
Notation	**CaL3**		
Type	Mixte au $Ca(OH)_2$, prélevé le 21/10/97	21/10/97	UIOM2
Notation	**Mi21/10**		
Type	Mixte au $Ca(OH)_2$, prélevé le 20/01/98	20/01/98	UIOM2
Notation	**Mi20/01**		
Type	Mixte au $Ca(OH)_2$, prélevé le 03/02/98	03/02/98	UIOM2
Notation	**Mi03/02**		
Type	Sec au $NaHCO_3$	23/04/98	UIOM3
Notation	**NaSec**		

Tableau 2-III-1 : les différents types de REFIOM étudiés.

	Mâchefers et cendres sous chaudière	**Date de prélèvement**	**UIOM**
Type	Four à grille, déferraillage, ligne 1	04/06/98	UIOM1
Notation	**Mach1**		
Type	Four à grille, déferraillage et courant de Foucault, ligne 3	04/06/98	UIOM1
Notation	**Mach3**		
Type	Cendres sous chaudière	03/02/98	UIOM2
Notation	**CSC**		

Tableau 2-III-2 : les différents types de mâchefers et cendres sous chaudières étudiés.

III-2. Les mâchefers.

III-2-A. Echantillonnage.

Les mâchefers proviennent d'une usine d'incinération avec récupération d'énergie équipée de fours à grille de type Martin. Ils subissent une trempe (ou un «quenching») (diminution de la température par immersion dans l'eau) après la sortie de four, ainsi qu'un déferraillage. Ils sont plus particulièrement issus de deux lignes distinctes : la première avec un déferraillage classique (noté Mach1, pour la ligne 1 de l'UIOM 1), et la deuxième avec un déferraillage équipé d'un système avec courant de Foucault pour récupérer les métaux non ferreux (noté Mach3, pour la ligne 3 de l'UIOM 1).

L'échantillonnage a été réalisé en se basant sur les protocoles précis décrits, notamment dans Paris et al. (1993) ou Tabaries (1995) (fig. 2-III-1). L'échantillonnage primaire et intermédiaire (prélèvement amené au laboratoire) des mâchefers ont lieu sur le site de production. L'échantillonnage intermédiaire se fait selon la technique des quartages de façon à minimiser les risques d'erreur sur la composition de l'échantillon liés à son hétérogénéité. Les particules de taille supérieure à 40 mm sont rejetées. Un échantillonnage secondaire a lieu au laboratoire, immédiatement après l'échantillonnage sur le site de production, pour obtenir la masse de résidus nécessaire pour les analyses et tests. Grâce à cette manipulation, l'erreur liée à l'échantillonnage ne dépasse pas 10%. Les échantillons de laboratoire sont pesés et mis à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse des mâchefers (24 à 48h) afin de déterminer le pourcentage d'eau (humidité) contenue dans les mâchefers.

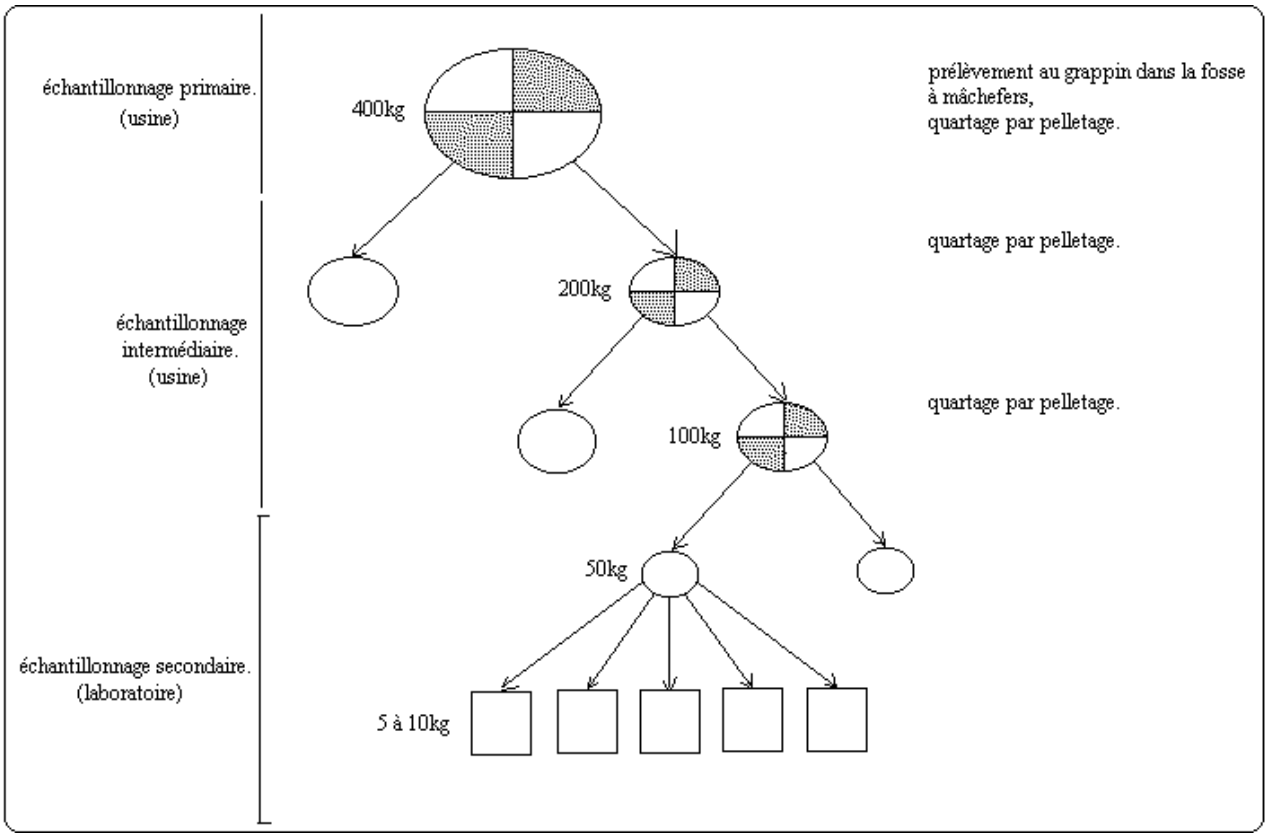


Fig. 2-III-1. Le protocole d'échantillonnage des mâchefers.

III-2-B. Granulométrie.

Comme précisé plus haut, les particules de taille supérieure à 40 mm sont rejetées lors de l'échantillonnage primaire.

III-2-B-a. Mâchefers bruts.

On réalise une granulométrie sur une colonne de tamis à partir d'un échantillon secondaire (échantillonnage réalisé au laboratoire) d'environ 1kg de mâchefers préalablement séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 à 48h.

La distribution ci-dessous (fig. 2-III-2) met en évidence une répartition à peu près égale entre les éléments fins et grossiers. Cette granulométrie donne des résultats équivalents à ceux disponibles dans la littérature (mâchefers européens). Le pourcentage de particules fines est de 7,6%, ce qui est dans la moyenne (1 à 10%) (Chandler et al., 1997).

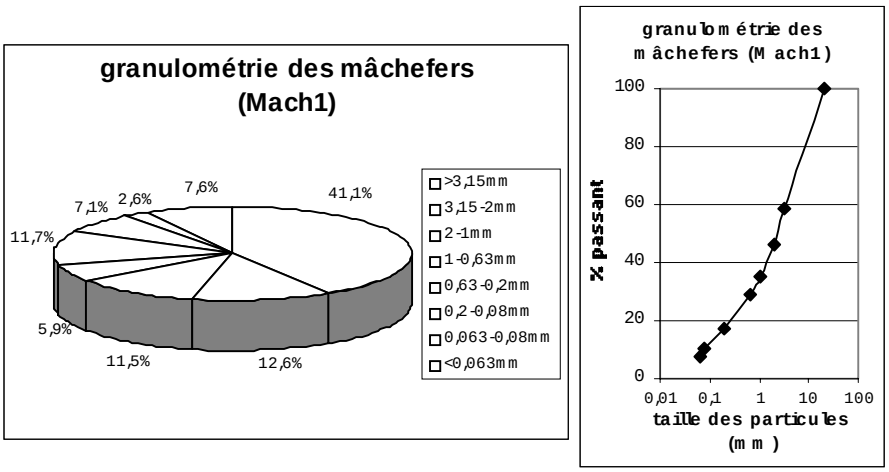


Fig. 2-III-2 : granulométrie des mâchefers (Mach1),
«camembert» de distribution et échelle logarithmique.

III-3-B-b. Mâchefers broyés.

La mise en œuvre des tests d'extraction impose l'utilisation d'une faible quantité de mâchefers (quelques grammes). Afin de minimiser l'erreur liée à l'échantillonnage et de favoriser les échanges et les réactions entre les phases des résidus et les solutions d'extraction, il est indispensable de broyer une assez grande quantité de mâchefers séchés (environ 1 kg). Le broyage se fait au moyen d'un broyeur à couteaux (en carbure de tungstène). La taille du broyeur impose de rejeter les particules de taille supérieure à 20 mm.

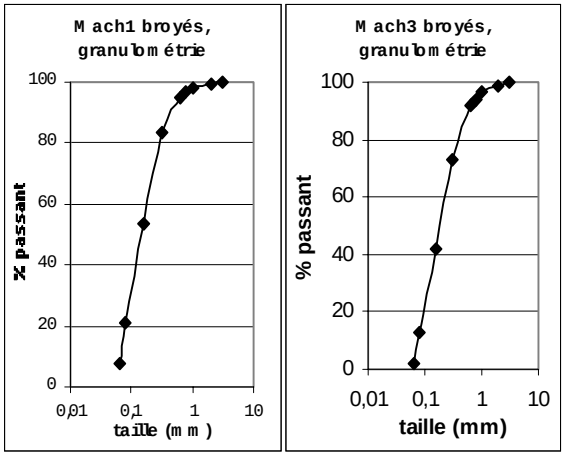


Fig. 2-III-3 : granulométrie des mâchefers broyés (Mach1 et Mach3).
Echelle logarithmique.

La granulométrie des mâchefers broyés met en évidence une classe granulométrique dominante entre 0,1 et 0,5 mm (DL50 = 0,2 mm) (fig. 2-II-3). Cette nouvelle granulométrie après broyage permet de travailler sur des échantillons de faible masse (de l'ordre du gramme) sans avoir une erreur d'échantillonnage trop importante (*cf.* annexe 5).

III-3-C. Composition des mâchefers.

III-3-C-a. Composition élémentaire et minérale.

La composition élémentaire et la composition en terme de phases minérales des mâchefers (Mach3) sont déterminées respectivement par analyse MEB et par diffraction RX (Pierre, 2000). Les analyses ont été réalisées sur des échantillons bruts (après séchage à 105°C) et des échantillons lavés à l'eau déionisée (qualité milliQ), sous agitation, avec un rapport liquide/solide de 200 pendant 5 heures pour éliminer la majorité des chlorures qui perturbent les analyses (tableaux 2-III-1 et 2-III-2).

	échantillon brut	**échantillon lavé**
Mâchefers (Mach3)	**quartz (SiO_2)**, **calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$),** portlandite ($Ca(OH)_2$), halite (NaCl), sylvite (trace) (KCl), amorphes (env. 30%).	**quartz (SiO_2)**, **calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$),** amorphes (>50%).

Tableau 2-III-1 : phases minérales dans les mâchefers (diffraction RX) (en gras les phases principales).

	% atomiques	
Echantillons	**Mach3 bruts**	**Mach3 lavés**
Ca	33	29
Na	5	5
K	<3	<3
Cl	<3	n.d.
S	4	<3
Si	38	43
Al	7	7
Zn	n.d.	n.d.
Cu	<3	<3

Tableau 2-III-2 : analyse élémentaire des mâchefers (Mach3) (MEB).

Ces résultats mettent en évidence une composition majoritairement à base de quartz (SiO_2), de calcite ($CaCO_3$) et d'anhydrite ($CaSO_4$). Les amorphes, en quantité très importante,

sont sans doute majoritairement constitués de silicium et d'aluminium. Quelques phases labiles sont mises en évidences par le lavage (la portlandite ($Ca(OH)_2$), l'halite (NaCl), la sylvite (KCl)). Le lavage entraîne l'élimination quasi totale des chlorures qui sont faiblement représentés dans les mâchefers étudiés.

III-3-C-b. Le pourcentage d'eau (humidité).

Le calcul du pourcentage d'eau dans les mâchefers bruts est déterminé par différence de pesée entre l'échantillon de mâchefers humides et l'échantillon de mâchefers secs après passage à l'étuve à 105°C pendant 24 à 48h (jusqu'à stabilisation du poids des mâchefers). Sur de multiples échantillons de poids initiaux variant de 5 à 20 kg, les pourcentages d'eau des mâchefers humides sont quasiment identiques, quel que soit le type de mâchefer (Mach1 ou Mach3) : 18 à 20% d'eau (en poids). Ce pourcentage est équivalent à ceux trouvés pour des mâchefers européens (de 17 à 23%) (Chandler et al., 1997).

III-3-C-c. Le carbone organique.

Pour déterminer la quantité de carbone total présent dans les résidus, des échantillons bruts (n'ayant subit aucune transformation) sont d'abord analysés par oxydation à chaud sous flux d'oxygène. Puis, des aliquotes sont acidifiés à l'acide chlorhydrique concentré (HCl) et chauffés dans un bain de sable jusqu'à obtenir un résidu sec. De cette façon, on élimine le carbone inorganique (carbonates principalement) et on peut déterminer le carbone organique total. La détermination de la concentration en carbone inorganique se fait simplement par soustraction entre la mesure de carbone total (échantillon initial) et celle de carbone organique total (échantillon acidifié). Nous avons également analysé les échantillons de mâchefers après une oxydation au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à chaud. On obtient de cet façon un résultat complémentaire de la teneur en carbone inorganique total qui vient confirmer le résultat obtenu par soustraction entre le carbone organique et le carbone total. Le carbone organique total tel qu'il est défini ici comprend dans sa composition des particules de «cendres». Il s'agit de petites particules de noir de carbone qui sont constituées majoritairement de carbone graphite. Il n'a pas été possible de fractionner le carbone organique total entre d'une part les «cendres» d'imbrûlé contenant du carbone graphite et d'autre part le carbone organique proprement dit. On supposera que le carbone graphite représente au plus 50% du carbone organique total.

Pour résumer, on a :

- carbone total (CT) : mesuré sur l'échantillon brut (ou lavé) ;
- carbone organique total (COT, terme inexact au sens strict) ; carbone organique + cendres : mesuré sur l'échantillon acidifié à l'acide chlorhydrique ;
- carbone inorganique : CT – COT et/ou mesuré sur l'échantillon oxydé au peroxyde d'hydrogène.

La présence de chlorures en grandes quantités dans les résidus (dans les REFIOM principalement) peut perturber l'analyse en empêchant une décomposition rapide et totale du carbone. Aussi, il importe de ne pas introduire plus de 20 mg d'échantillon dans le four afin d'éviter une mauvaise reproductibilité des mesures. On peut également «laver» les échantillons avant analyse (selon le même protocole décrit plus haut pour les analyses par diffraction RX et MEB) pour éliminer le plus possible les chlorures. On supposera alors que la quantité de carbone dissous pendant le «lavage» reste négligeable devant la quantité totale mesurée. Cela peut être vérifié en analysant le carbone organique dissous dans la solution de lavage (en général <10% du carbone mesuré).

Les analyses de carbone inorganique et organique dans les mâchefers étudiés ici (Mach3) ont donné les résultats suivants (tableau 2-III-3) :

	Mâchefers bruts	**Mâchefers lavés**	**Mâchefers acidifiés à HCl**	**Mâchefers oxydés à H_2O_2**
Carbone Total (CT)	26,1 ± 6,9 $g.kg^{-1}$ (2,6 %)	23,4 ± 2,3 $g.kg^{-1}$ (2,3 %)		
Carbone Organique Total (COT)			13,8 ± 2,8 $g.kg^{-1}$ (1,4 %)	
Carbone Inorganique (CI, mesure)				13,5 ± 1,9 $g.kg^{-1}$ (1,4 %)
Carbone Inorganique (CI=CT-COT)	12,3 ± 7,5 $g.kg^{-1}$ (1,8 %)	9,6 ± 3,7 $g.kg^{-1}$ (1,5 %)		

Tableau 2-III-3 : carbone dans les mâchefers (Mach3).

Le lavage ne semble pas causer une perte importante du carbone total et du carbone inorganique. L'incertitude analytique est nettement diminuée par le lavage. Les mesures du carbone inorganique directes (oxydation avec H_2O_2) ou indirectes sont sensiblement identiques, compte tenu des incertitudes de mesure.

III-3-D. La minéralisation des mâchefers, résultats.

III-3-D-a. Minéralisation sur les échantillons bruts.

Voici les principaux résultats issus de la minéralisation des mâchefers d'incinération étudiés ici (tableaux 2-III-4 et 2-III-5). Les concentrations en chlorures (Cl^-) n'ont pu être déterminées du fait de la présence d'acide chlorhydrique dans «l'eau régale» utilisée.

	SO_4^{2-} (g.kg^{-1})	K^+ (g/kg^{-1})	Na^+ (g.kg^{-1})	Ca^{2+} (g.kg^{-1})
Mach1	33 ± 3	5,5 ± 0,6	7,4 ± 0,7	140 ± 30
Mach3	36 ± 4	3,3 ± 0,3	26 ± 3	120 ± 20

Tableau 2-III-4 : concentrations en composés majeurs, mâchefers.

	Cuivre (g.kg^{-1})	Plomb (g.kg^{-1})	Zinc (g.kg^{-1})	Cadmium (mg.kg^{-1})
Mach1	2,4 ± 0,3	0,60 ± 0,08	1,6 ± 0,4	2,5 ± 1,2
Mach3	1,34 ± 0,06	3,6 ± 0,4	1,3 ± 0,1	3,3 ± 1,3

Tableau 2-III-5 : concentrations en éléments mineurs, mâchefers.

On remarquera la diversité des résultats entre les deux échantillons de mâchefers. Cette hétérogénéité dépend sans doute de la composition initiale des déchets incinérés dans les deux différents fours de l'UIOM 1. D'une manière générale, les mâchefers sont beaucoup plus concentrés en cuivre que les autres résidus (*cf*. III-4-E et III-5-E).

III-3-D-b. La minéralisation appliquée à différentes classes granulométriques.

Il a paru intéressant de connaître les concentrations totales en composés majeurs et en éléments mineurs en fonction de la taille des particules. Cette étude est faite uniquement sur des mâchefers (Mach1), d'une part à cause de l'intérêt plus immédiat en terme de valorisation par rapport aux REFIOM, et d'autre part à cause de la plus grande diversité en proportion des différentes classes granulométriques.

Les huit classes retenues sont les suivantes :

- < 0,08 mm (21,4% en masse),
- 0,08 mm < < 0,2 mm (19,5% en masse),
- 0,2 mm < < 0,63 mm (10,0% en masse),
- 0,63 mm < < 1 mm (19,8% en masse),

- 1 mm < < 2 mm (12,0% en masse),
- 2 mm < < 3,15 mm (17,3% en masse).

Les pourcentages en masse des différentes classes granulométriques sont mentionnés par rapport à la masse totale de l'échantillon jusqu'à 3,15 mm. La classe granulométrique supérieure à 3,15 mm n'a pas été retenue du fait des faibles concentrations en polluants contenus dans les grandes classes granulométriques, et à cause des problèmes d'hétérogénéité de taille de l'échantillon (Buchholz, 1993). Chaque échantillon de la classe granulométrique définie est broyé au broyeur à couteaux. Les masses des échantillons sont de quelques dizaines de grammes en général (40 à 50 g en moyenne).

- Les composés majeurs (fig. 2-III-4).

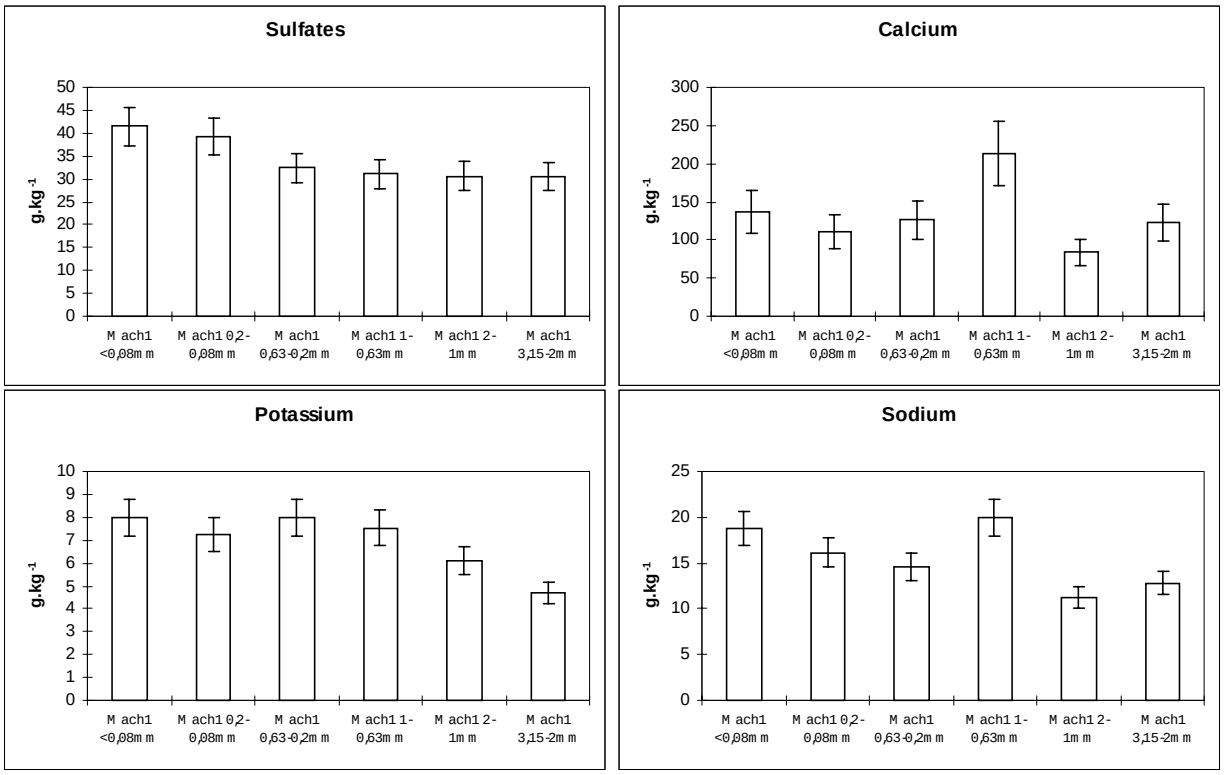


Fig. 2-III-4 : répartition des composés majeurs par classes granulométriques (Mach1).

On observe qu'en fonction de la granulométrie, les répartitions de l'ion **sodium** et de l'ion **calcium** sont assez identiques. Les concentrations maximales de ces deux ions se situent dans la classe «0,63 mm < < 1 mm».

L'ion **potassium** est plus concentré dans les particules de petites tailles. Il associé en quasi totalité aux ions chlorures sous la forme KCl. On peut supposer que les chlorures (Cl^-) auront la même répartition en fonction de la taille des particules de mâchefer.

On observe encore plus nettement que les **sulfates** sont de plus en plus concentrés

lorsque la granulométrie des particules diminue.

- Les éléments mineurs (fig. 2-III-5).

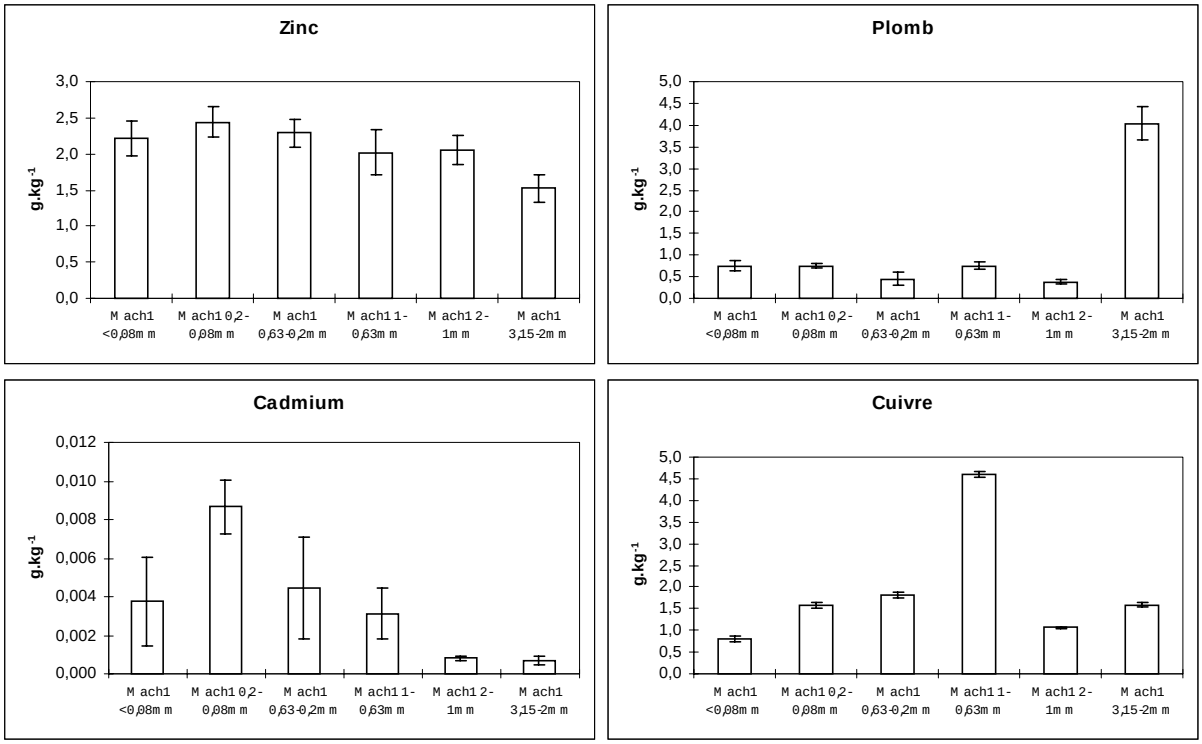


Fig. 2-III-5 : répartition des éléments mineurs par classes granulométriques (Mach1).

Pour le **cadmium** et le **zinc**, on observe une tendance à l'augmentation de la concentration totale lorsque la taille des particules diminue. Cette tendance a déjà été observée dans la littérature sur plusieurs types de résidus d'incinération (Buchholz, 1993 ; Buchholz et Landsberger, 1993), mais également sur d'autres types d'échantillons (sédiments…). Du fait de l'augmentation de la surface spécifique avec la diminution de la taille des particules les éléments adsorbés en surface sont plus concentrés sur les petites particules.

La répartition des quantités de **plomb** en fonction de la granulométrie est différente de celles observées pour le cadmium et le zinc. On observe une très forte concentration en plomb dans la fraction ayant la plus grande granulométrie. Cela pourrait être dû à une hétérogénéité plus importante de l'échantillon dans cette classe granulométrique ou à des mécanismes de fixation du plomb indépendants des phénomènes de surface.

La répartition du **cuivre** en fonction de la taille des particules ne semble pas être liée à la granulométrie des résidus. Ce métal est inclus dans la classe IV définie par Cahill et Newland (1982) c'est à dire mêlant les caractéristiques des métaux principalement sous forme

de chlorure en surface des particules et des métaux sous forme d'oxyde dans la matrice. Ces caractéristiques expliquent que la répartition particulière de ce métal ne soit pas liée à la granulométrie. La présence du cuivre en très grande quantité dans la classe granulométrique «0,63<<1mm» pourrait être due à une pollution ou à l'hétérogénéité de l'échantillonnage.

III-4. Les REFIOM.

III-4-A. Echantillonnage.

L'échantillonnage des REFIOM ne présente pas de difficultés ni de particularités. Du fait de la petite taille des particules composant les résidus, un prélèvement de quelques kilogrammes en bas des filtres après le traitement des fumées suffit pour avoir un échantillon représentatif de la production de REFIOM en cours par l'UIOM avec une erreur d'échantillonnage faible (< 0,1%).

III-4-B. Granulométrie.

L'analyse granulométrique sur colonne de tamis a été réalisée sur quatre types de REFIOM (NaSH, CaL3, Mi21/10 et Mi20/01) (fig. 2-III-6). Cela suffit pour donner une répartition granulométrique moyenne pour ces résidus. Cependant, en dessous de 0,2 mm les répartitions entre les différentes classes sont présentées à titre indicatif. En effet, une hygrométrie plus ou moins importante dans la salle de tamisage peut faire varier les résultats sur les tamis les plus fins.

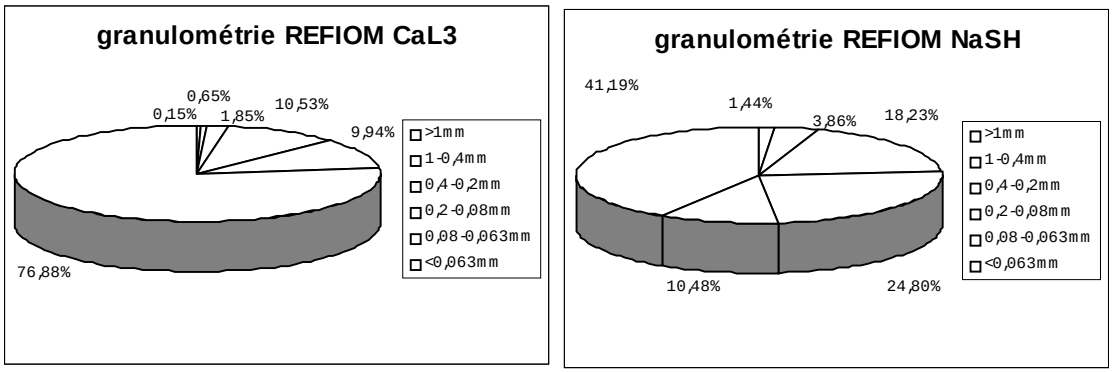
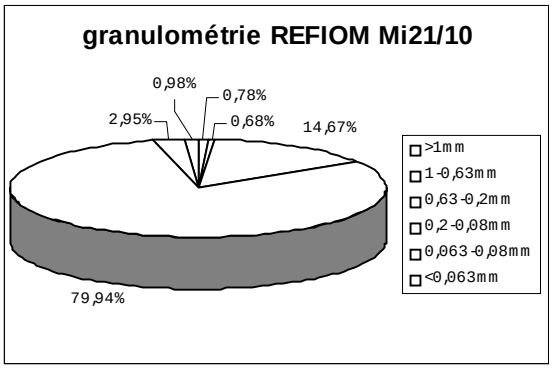


Fig. 2-III-6a : granulométrie des REFIOM NaSH et CaL3, colonne de tamis.



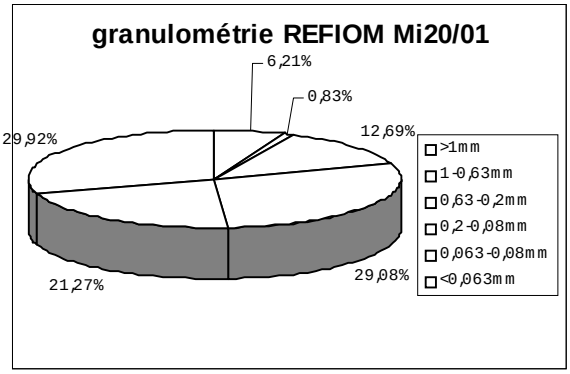


Fig. 2-III-6b : granulométrie des REFIOM Mi20/01 et Mi21/10, colonne de tamis.

La répartition par taille des REFIOM est majoritairement dans la fraction inférieure à 200 µm : on y trouve ainsi 95% de la masse pour les REFIOM CaL3, Mi21/10 et Mi20/01 et 80% pour les REFIOM NaSH. L'hétérogénéité de taille est cependant plus importante pour les REFIOM NaSH et Mi20/01 que pour les REFIOM CaL3 et Mi21/10 où on voit nettement qu'il existe des classes dominantes (<63µm pour CaL3, et 0,2<<0,08mm pour Mi21/10). Le traitement des fumées à la chaux implique sans doute la formation de particules de tailles plus homogènes.

Des analyses granulométriques complémentaires ont été effectuées au moyen d'un granulomètre laser (Malvern Sizemeter, type Master Sizer) sur des REFIOM. Ces analyses montrent une taille médiane (D_{50}) comprise entre 45 et 83 µm pour les REFIOM :

- CaL1-2 : D_{50} = 45 µm ;
- Mi21/10 : D_{50} = 83 µm ;
- NaSec : D_{50} = 74 µm ;

Ces résidus, malgré leur petite taille, ont été broyés au moyen du broyeur à couteaux afin de travailler sur des échantillons homogènes et de minimiser par là même les erreurs liées à l'échantillonnage lors des extractions solide/liquide et des diverses analyses. La taille des résidus broyés est en moyenne de 40 µm, quel que soit le type de résidu (Pierre, 2000).

III-4-C. Composition.

Les analyses sur les solides portent sur les échantillons suivants :

- **CaL1-2**, REFIOM issus du traitement semi-humide au $Ca(OH)_2$;

- **Mi21/10**, REFIOM issus du traitement mixte (semi-humide/humide sans rejet liquide) au $Ca(OH)_2$ prélevés le 21/10/97 ;
- **NaSec**, REFIOM issus d'un traitement sec à l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) ;
- **Mi20/01**, REFIOM issus du traitement mixte (semi-humide/humide sans rejet liquide) au $Ca(OH)_2$ prélevés le 20/01/98 (MEB uniquement) (Pierre et al., 1999).

L'analyse des REFIOM par diffraction RX permet de déterminer les phases cristallines présentes **(en gras, les phases principales)**. Il faut noter que plusieurs phases minérales peu concentrées n'ont pas pu être identifiées (tableau 2-III-6) :

échantillons	**échantillons bruts**	**échantillons lavés**
CaL1-2, semi-humide $Ca(OH)_2$	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2)**, halite (NaCl), sylvite (KCl), $CaCl_2.xH_2O$, portlandite ($Ca(OH)_2$) trace.	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2).**
mi21/10, mixte $Ca(OH)_2$	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2)**, halite (NaCl), sylvite (KCl), $CaCl_2.xH_2O$, portlandite ($Ca(OH)_2$) trace.	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2).**
NaSec, sec $NaHCO_3$	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2), halite (NaCl)**, gehlenite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$), chlorure de calcium ($CaCl_2$) hydroxyde de calcium hydraté ($Ca(OH)_2.H_2O$).	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2)**, gehlenite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$) trace.

Tableau 2-III-6 : phases cristallines dans les REFIOM (diffraction RX).

L'analyse par diffraction RX des résidus «lavés» (lixiviation) met principalement en évidence la disparition des phases cristallines suivantes : $Ca(OH)_2$, $CaCl_2.xH_2O$, NaCl, KCl... (selon le type de résidu). Le $CaCl_2.xH_2O$ est issu du $CaCl_2$, provenant de la neutralisation du gaz HCl par le lait de chaux, qui s'est hydraté à l'air très rapidement après le prélèvement des échantillons (équation 2-1).

$$CaCl_{2(s)} + xH_2O_{(l)} \rightleftarrows CaCl_2.xH_2O_{(s)} \qquad (2\text{-}1)$$

La caractérisation des résidus par microscopie électronique à balayage donne la composition élémentaire suivante (tableau 2-III-7) :

	CaL1-2		Mi21/10		Mi20/01		NaSec	
Eléments	**bruts**	**lavés**	**bruts**	**lavés**	**bruts**	**lavés**	**bruts**	**lavés**
Ca	39	50	25	30	23	23	7	31
Na	5	5	4	4	9	8	39	5
K	5	<3	7	<3	5	<3	4	<3
Cl	27	n.d.	44	<3	33	<3	24	<3
S	6	6	4	7	5	6	6	<3
Si	9	17	7	29	9	25	8	30
Al	4	7	4	14	6	14	6	17
Zn	<3	<3	<3	4	<3	5	<3	<3
Cu	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	3

Tableau 2-III-7 : composition élémentaire des REFIOM (MEB) (% atomique).

Là encore, on peut voir que les chlorures ont pour la plupart disparu lors du lavage. Il reste des phases telles que la calcite, l'anhydrite et le quartz. Cela confirme les résultats observés par diffraction RX (Pierre et al., 1999).

III-4-D. Pourcentage d'eau et carbone organique.

Le pourcentage d'eau dans les REFIOM étudiés ici est nul lors du prélèvement. Dans les UIOM, de l'air chaud et sec circule en permanence dans les cônes de récupération des REFIOM (en dessous des filtres) afin d'éviter une prise en masse de ces résidus. Les REFIOM ayant pour la plupart une hygroscopie très importante à cause de la présence de produits de réaction entre les gaz acides et les réactifs de neutralisation (chlorures principalement), il est important de les stocker au laboratoire dans un endroit sec (dessiccateur ou étuve ventilée).

Le pourcentage de carbone organique dans les REFIOM est en général faible (inférieur à un pour mille). Il peut parfois s'agir de molécules néoformées lors du refroidissement des fumées et présentant un risque toxicologique important (dioxine, furanes).

III-4-E. La minéralisation des REFIOM, résultats.

Les principaux résultats issus de la minéralisation (attaque acide à chaud, à l'eau

régale) des REFIOM sont présentés dans les tableaux 2-III-8 et 2-III-9. Les concentrations qui n'ont pas pu être analysées sont notées *n.a.*.

	SO_4^{2-} (g.kg^{-1})	K^+ (g/kg^{-1})	Na^+ (g.kg^{-1})	Ca^{++} (g.kg^{-1})
NaSH	67 ± 7	27 ± 3	198 ± 20	120 ± 20
CaL1-2	61 ± 6	41 ± 4	99 ± 10	430 ± 80
CaL3	89 ± 9	29 ± 3	18 ± 2	370 ± 70
Mi21/10	54 ± 5	48 ± 5	29 ± 3	310 ± 60
Mi20/01	57 ± 6	49 ± 5	55 ± 6	310 ± 60
Mi03/02	57 ± 6	62 ± 6	69 ± 7	390 ± 80
NaSec	54 ± 5	n.a.	n.a.	120 ± 20

Tableau 2-III-8 : concentrations en composés majeurs, minéralisation, REFIOM.

	Cuivre (g.kg^{-1})	Plomb (g.kg^{-1})	Zinc (g.kg^{-1})	Cadmium (mg.kg^{-1})
NaSH	0,32 ± 0,05	3,4 ± 0,2	7,4 ± 0,4	188 ± 6
CaL1-2	0,44 ± 0,09	3,2 ± 0,6	8,7 ± 0,5	110 ± 30
CaL3	0,35 ± 0,04	2,51 ± 0,09	5,7 ± 0,3	135 ± 2
Mi21/10	0,70 ± 0,04	3,5 ± 0,2	11,3 ± 0,5	100 ± 60
Mi20/01	0,53 ± 0,15	2,9 ± 0,9	15 ± 4	150 ± 50
Mi03/02	1,02 ± 0,04	4,34 ± 0,09	13,4 ± 1,1	320 ± 10
NaSec	0,47 ± 0,03	2,72 ± 0,12	6,1 ± 0,7	120 ± 20

Tableau 2-III-9 : concentration en éléments mineurs, minéralisation, REFIOM.

On remarque de grandes différences de concentration pour les composés majeurs (Na^+ et Ca^{2+}) qui sont essentiellement liées aux types de traitement de fumée mis en œuvre (neutralisation au $NaHCO_3$ ou au $Ca(OH)_2$). Les concentrations en éléments mineurs sont sensiblement du même ordre de grandeur pour l'ensemble des échantillons de REFIOM étudiés.

III-5. Les cendres sous chaudière.

III-5-A. Echantillonnage.

Comme dans le cas des REFIOM, l'échantillonnage des cendres sous chaudière ne nécessite pas de précautions particulières. Du fait de la petite taille des particules, un prélèvement de quelques kilogrammes de résidu par les trappes d'accès à la base des chaudières suffit pour avoir un échantillon représentatif de la production de l'UIOM en ayant une erreur d'échantillonnage faible (< 1%).

III-5-B. Granulométrie.

La granulométrie des cendres sous chaudière a été réalisée sur une colonne à tamis. La courbe granulométrique et l'histogramme (en «camembert») de répartition dans les différentes classes sont illustrés ci-dessous (fig. 2-III-7).

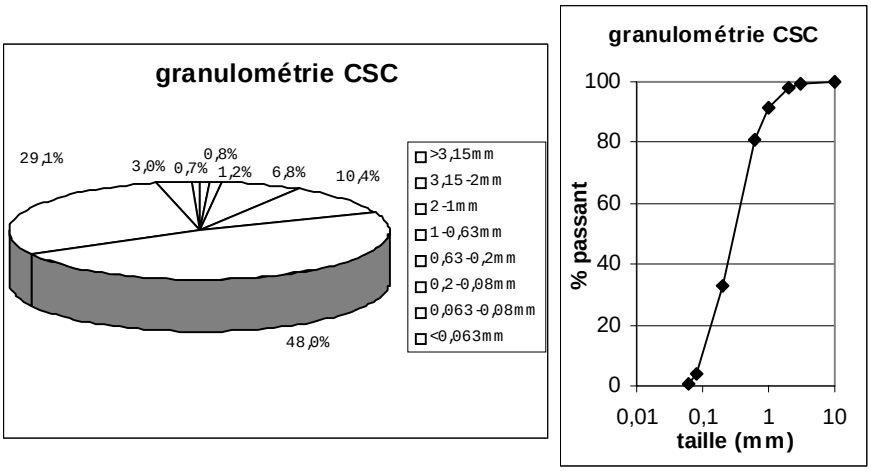


Fig. 2-III-7 : granulométrie des cendres sous chaudière (CSC), colonne de tamis

Les cendres sous chaudière ont une granulométrie plus grossière que les REFIOM avec plus de 65% des particules de tailles supérieures à 0,2 mm. Cette répartition granulométrique est à peu près identique à celles des mâchefers broyés. Néanmoins, les échantillons de cendres sous chaudière ont été broyés afin de favoriser les échanges entre la matrice et les solutions lors des différentes extractions.

Comme pour les REFIOM, une analyse par granulomètre laser a été réalisée sur les cendres sous chaudière. La taille médiane (D_{50}) déterminée est d'environ 150 µm.

III-5-C. Composition.

La composition en terme de phases minérales a été déterminée par diffraction RX sur les échantillons bruts et lavés (tableau 2-III-10, en gras les phases principales). La composition élémentaire a été déterminée sur ces mêmes échantillons au MEB (tableau 2-III-11).

	échantillon brut	échantillon lavé
cendres sous chaudières (CSC)	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2)**, gehlenite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$), silicate de calcium chloré.	**calcite ($CaCO_3$), anhydrite ($CaSO_4$), quartz (SiO_2)**, gehlenite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$).

Tableau 2-III-10 : phases cristallines dans les cendres sous chaudière (diffraction RX).

	% atomiques	
	CSC brutes	**CSC lavées**
Ca	25	25
Na	4	4
K	4	<3
Cl	7	n.d.
S	4	3
Si	29	36
Al	19	17
Zn	n.d.	n.d.
Cu	n.d.	n.d.

Tableau 2-III-11 : composition élémentaire des cendres sous chaudière (MEB).

Comme pour les autres types de résidus (REFIOM et mâchefers) le lavage entraîne la mise en solution des chlorures. Seul le silicate de calcium chloré a été identifié dans ce cas précis, mais la présence d'amorphes semble suggérer la présence d'autres composés chlorés. La gehlenite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$) semble être une phase spécifique des cendres sous chaudière.

III-5-D. pourcentages d'eau et carbone organique.

Comme pour les REFIOM, le pourcentage d'eau dans les cendres sous chaudière est quasi nul. Ces résidus sont moins hydrophiles que les REFIOM car il n'y a pas encore de produits de réaction mais un stockage en dessiccateur est tout de même recommandé.

Le pourcentage en carbone organique est également très faible dans les cendres sous chaudière (Chandler et al., 1997) et il n'a pas été analysé sur ces résidus.

III-5-E. La minéralisation des cendres sous chaudière, résultats.

Les résultats des minéralisation réalisées sur les cendres sous chaudière sont exposés dans les tableaux 2-III-12 et 2-III-13 et mettent en évidence une composition intermédiaire

entre les mâchefers et les REFIOM.

	SO_4^{2-} (g.kg^{-1})	K^+ (g/kg^{-1})	Na^+ (g.kg^{-1})	Ca^{++} (g.kg^{-1})
CSC	54 ± 5	24 ± 2	19 ± 2	170 ± 30

Tableau 2-III-12 : concentrations en composés majeurs, minéralisations, CSC.

	Cuivre (g.kg^{-1})	Plomb (g.kg^{-1})	Zinc (g.kg^{-1})	Cadmium (mg.kg^{-1})
CSC	0,48 ± 0,03	0,54 ± 0,03	7,2 ± 1,4	30 ± 3

Tableau 2-III-13 : concentration en éléments mineurs, minéralisation, CSC.

Les concentrations totales en composés majeurs sont sensiblement du même ordre de grandeur que les concentrations des mêmes composés dans les REFIOM (hors composés entrant dans la composition du réactif de neutralisation). Par contre, à l'exception du zinc, les concentrations en métaux sont beaucoup plus faibles que dans les REFIOM. La composition des cendres sous chaudière correspond à celle des particules de cendres volantes véhiculées dans les gaz de combustion n'ayant pas subi de neutralisation. Les métaux volatiles (Pb et Cd principalement) ne se sont pas condensés sur les résidus lors du refroidissement pendant la neutralisation des fumées et pendant la filtration des REFIOM.

III-6. Caractérisation des résidus étudiés, conclusion.

Grâce aux méthodes d'analyse du solide et à la minéralisation, nous avons pu caractériser les différents types de résidu qui seront utilisés pour les tests d'extraction solide/liquide. Nous allons maintenant tenter de mettre en évidence les principaux phénomènes chimiques qui entrent en jeu lors de lixiviations à l'eau.

IV. LES PHENOMENES PHYSICOCHIMIQUES AU COURS DES EXTRACTIONS SOLIDE/LIQUIDE EN MILIEU AQUEUX (LIXIVIATIONS).

IV-1. Généralités.

Le principe de l'extraction solide/liquide est la mise en contact d'un matériau et d'un liquide, ce qui entraîne la dissolution d'une partie des constituants du matériau. Les facteurs influençant le taux de dissolution de ces constituants sont de deux types :

- des facteurs physiques : la taille et la forme des particules, l'homogénéité du matériau, le temps d'exposition, le flux du lessivant (ratio liquide/solide et force ou vitesse d'agitation dans le cas d'une lixiviation), la température, le temps d'extraction ;
- des facteurs chimiques : l'établissement d'un équilibre de solubilité où interviennent le contrôle cinétique de la dissolution, le potentiel de lessivage des constituants, le pH imposé par le matériau et/ou l'environnement extérieur, les phénomènes de complexation par des ligands minéraux ou organiques, les conditions d'oxydo-réduction, les processus de sorption et de reprécipitation ;
- des facteurs biologiques (Van der Sloot et al., 1997).

Lors d'une extraction solide/liquide réalisée avec de l'eau (selon la norme de lixiviation X31-210), les facteurs non imposés au manipulateur sont peu nombreux. Seuls le flux du lessivant et la température pourront être choisis. Sur des extractions réalisées sur des matériaux granulaires comme les résidus d'incinération d'ordures ménagères, le ratio solide/liquide doit être suffisamment important pour permettre l'agitation, mais pas trop grand pour permettre la détection des composés dissous dans l'eau par des méthodes analytiques standards (entre 2 et 20 en général pour les tests normalisés en Europe). La plupart des procédures européennes répètent l'extraction plusieurs fois sur le même échantillon en changeant le fluide extractant (l'eau) à chaque fois.

La plupart des réactions de dissolution entrant en jeu dans les extractions solide/liquide avec de l'eau (lixiviation) sont rapides. Cela permet l'utilisation des constantes

d’équilibre pour décrire le système de lessivage. Cependant, d’autres réactions peuvent être lentes, comme les réactions de sorption ou de reprécipitation. Dans le cas de la lixiviation selon la norme X31-210, on considère que l’état est stationnaire et que les équilibres thermodynamiques sont atteints (Van der Sloot et al., 1997).

Ce type d'extraction solide/liquide a servi par le passé à caractériser les résidus d’incinération dont la composition peut varier de façon importante d’une usine à l’autre (Polyak et al., 1994 ; Tabaries, 1995), mais également à mettre en évidence différents paramètres importants, notamment la taille des particules (Buchholz et Landsberger, 1993 ; Jervis et al., 1995 ; Fällman, 1997). Ainsi, la diminution de la taille des particules va de pair avec une augmentation de la concentration en polluants métalliques solubilisés lors de la lixiviation. Les conditions de conservation et le pH des échantillons de lixiviats ou le vieillissement des résidus influent beaucoup sur les résultats des lixiviations (Meima et Comans, 1997). Le conditionnement des éluats immédiatement après les extractions (acidification) est donc primordial.

Des essais de lixiviation ont pu également servir en France comme base de travaux de recherche sur les processus de stabilisation de ces résidus (Maraval et al., 1992 ; Cerdan, 1995 ; Bouchelaghem et al., 1996 ; Le Boulch et al., 1996 ; Mayeux, 1996). Des recherches sur le même sujet ont également été réalisées au niveau international (Hanna et al., 1995 ; Albino et al., 1996 ; Cioffi et al., 1996).

Tabaries (1995) a mis en évidence les principaux phénomènes entrant en jeu lors d’une lixiviation réalisée sur des REFIOM selon le protocole de la norme AFNOR X31-210 : il y a ainsi solubilisation très rapide des chlorures alcalins, des alcalino-terreux et des réactifs de neutralisation des fumées en excès, puis des hydroxydes et de l’anhydrite.

IV-2. Critiques, limites.

La lixiviation selon la norme X31-210 est une méthode d’extraction simple et rapide à mettre en œuvre avec peu de moyens. C’est pour cette raison qu’elle est l’outil de base pour l’étude de la fraction soluble des déchets. Cette méthode comporte cependant quelques inconvénients et limites dans son application :

- compte tenu de la taille de l'échantillon à analyser, on peut se poser le problème de la représentativité des résultats pour des résidus granulaires tels que les mâchefers (s'ils ne sont pas broyés) ;
- le nombre de lixiviations successives, limité à trois, ne permet pas de solubiliser la totalité des composés ;
- elle n'est pas représentative des conditions naturelles de stockage des déchets ultimes et donc des risques réels de relargage de polluants dans l'environnement ;
- c'est le résidu et non l'opérateur qui impose les conditions du milieu d'extraction (pH, force ionique...). Ainsi deux tests réalisés avec deux résidus différents auront lieu dans des conditions physico-chimiques différentes.

D'une façon générale, les résultats fournis par les lixiviations (selon la norme X31-210) ne peuvent pas être appréhendés dans l'optique du comportement à long terme des résidus d'incinération. Tout au plus, une lixiviation sur un résidu pourra s'apparenter à l'effet d'un premier lessivage (par la pluie par exemple) sur une zone de stockage. L'imprécision de ce scénario très simplifié rend toute interprétation à l'échelle 1/1 (test grandeur nature) hasardeuse.

IV-3. Principaux résultats.

On se référera en priorité à Montigny (2000) pour des résultats complets concernant les lixiviations effectuées sur certains résidus étudiés ici. Les résidus ayant subi la lixiviation et présentés ci-dessous sont les REFIOM CaL1-2, CaL3 et NaSec, les mâchefers Mach1 et les cendres sous chaudière CSC

IV-3-A. Les mâchefers.

Les mâchefers lixiviés sont les échantillons notés Mach1.

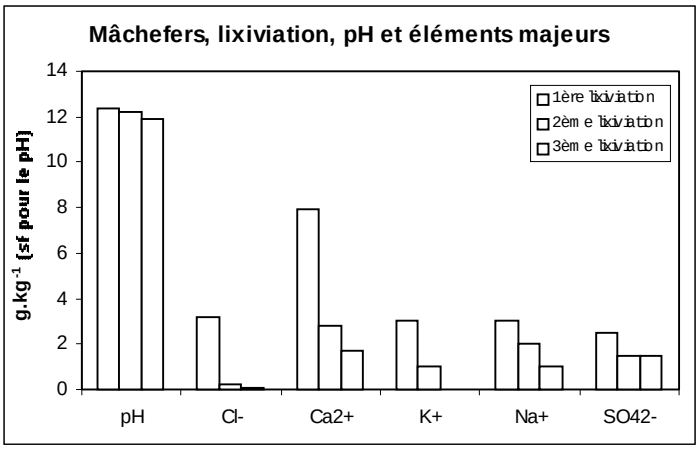


Fig. 2-IV-1 : lixiviation sur mâchefers (Mach1), pH et composés majeurs.

Le pH (fig. 2-IV-1) des lixiviats de mâchefers est élevé mais a tendance à diminuer au fur et à mesure des lixiviations successives (de pH_1 = 12,4 à pH_3 = 11,9). Le pH est imposé par les hydroxydes (de calcium principalement) formés lors de l'hydrolyse de la chaux au moment de l'extinction des mâchefers à la sortie du four. Le pH est proche de 12,5 dans le premier lixiviat, celui-ci étant saturé en $Ca(OH)_2$. Dans les lixiviats suivants, le pH baisse légèrement, laissant supposer que tout l'hydroxyde de calcium est solubilisé.

Les composés majeurs (fig. 2-IV-1) sont principalement lessivés lors de la première lixiviation (principalement Cl^-, Ca^{2+}, K^+ et dans une moindre mesure SO_4^{2-} et Na^+). Les ions Cl^- analysés dans les lixiviats proviennent de la dissolution des chlorures alcalins (NaCl, $CaCl_2$…) très solubles. La concentration en chlorures reste assez faible, comparativement aux lixiviats de REFIOM (*cf.* IV-2-D-b). Le calcium provient principalement de la solubilisation de l'hydroxyde de calcium. Il pourrait également, mais dans une moindre mesure, provenir de la dissolution de sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$ avec $x \leq 1/2$) et/ou de sulfate de calcium amorphe. Le sulfate de calcium hydraté, différent du gypse ($CaSO_4.2H_2O$), ainsi que le sulfate de calcium amorphe sont plus solubles que l'anhydrite ($CaSO_4$). Ces composés minéraux peu concentrés dans les résidus et donc non détectables par diffraction RX, imposeront, avec sans doute un peu de Na_2SO_4, la quantité d'ions sulfates présents dans les lixiviats. Les quantités relatives de sulfate de calcium hydraté et d'anhydrite ($CaSO_4$, solubilité à 2 $g.L^{-1}$) dépendent en grande partie des conditions de combustion des déchets (Pierre, 2000).

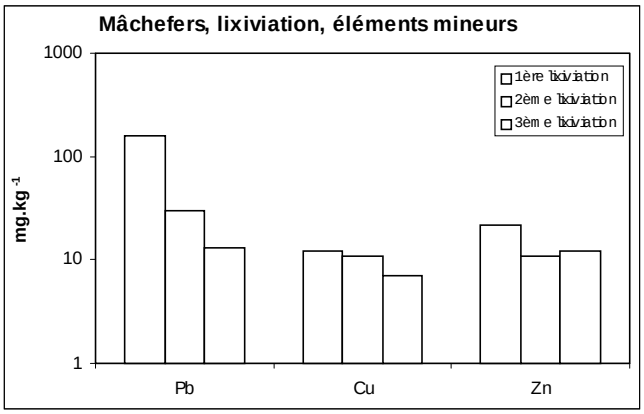


Fig. 2-IV-2 : lixiviation sur mâchefers (Mach1), éléments mineurs (échelle logarithmique).

Les éléments mineurs (fig. 2-IV-2) sont également lessivés en plus grandes proportions lors de la première lixiviation. Le zinc, le cuivre et le plomb sont les métaux analysés par ordre de solubilité décroissante. Leurs solubilités dépendent du pH des lixiviats, lui-même lié à la quantité d'hydroxyde de calcium présent dans ces mâchefers. Le cadmium dans les lixiviats est en dessous des limites de détection des appareils de mesure utilisés dans cette étude.

IV-3-B. Les REFIOM.

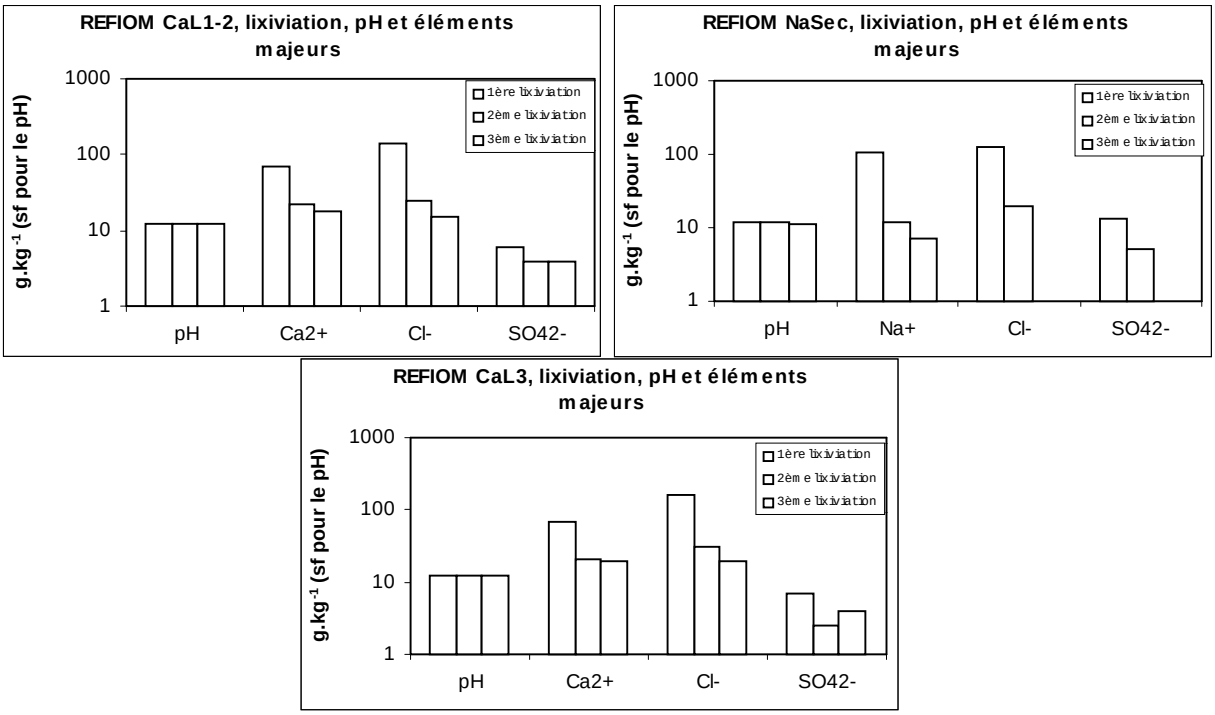


Fig. 2-IV-3 : lixiviation sur REFIOM, pH et composés majeurs.

Le pH (fig. 2-IV-3) des lixiviats dépend du type de traitement de fumées et donc de la présence du réactif de neutralisation toujours en excès. Pour les REFIOM CaL1-2 et CaL3, le réactif est le $Ca(OH)_2$. L'augmentation du pH observé au cours des lixiviations est liée à la diminution de la force ionique du milieu. Les lixiviats sont en effet saturés en $Ca(OH)_2$ et le pH tend vers 12,5 lorsque la force ionique tend vers zéro (Tabaries, 1995). Dans le cas d'un traitement des fumées à l'hydrogénocarbonate de sodium à sec (NaSec), le pH sera moins élevé (< 12) et aura tendance à diminuer lors des lixiviations successives : lors de la première lixiviation, le peu d'hydroxyde de calcium présent impose un pH assez élevé ; ensuite, l'hydrogénocarbonate de sodium solubilisé fera légèrement diminuer le pH. Le pH de lixiviation est donc le principal facteur influençant la dissolution des polluants (métaux lourds).

Les composés majeurs (fig. 2-IV-3) sont libérés en quantités plus ou moins importante selon que le composé considéré entre ou non dans la composition du réactif de neutralisation des fumées. Ainsi, pour les REFIOM CaL1-2 et CaL3 (traitement au $Ca(OH)_2$), c'est l'ion calcium qui sera présent en quantité très importante dans les lixiviats (plusieurs dizaines de $g.kg^{-1}$). Dans les cas de fumées traitées au $NaHCO_3$ (NaSec), l'ion sodium sera très concentré dans les lixiviats (jusqu'à 100 $g.kg^{-1}$ dans les premiers lixiviats).

Les ions chlorures, en majorité présents dans les résidus sous forme de sels très solubles (NaCl, KCl, $CaCl_2$, chlorures alcalins), sont très rapidement lixiviés (concentration de l'ordre de 100 à 250 $g.kg^{-1}$ selon les REFIOM dans les premiers lixiviats, quelques dizaines de $g.kg^{-1}$ dans les deuxièmes lixiviats, moins de 10 $g.kg^{-1}$ dans les troisièmes lixiviats). Les ions potassium, associés aux ions chlorures dans les résidus sous forme de KCl, sont également très rapidement et complètement lixiviés.

Les concentrations en ions sulfates sont de l'ordre de 5 à 15 $g.kg^{-1}$ dans les premiers lixiviats. Les concentrations diminuent légèrement mais évoluent peu dans les lixiviats suivants. Les ions sulfates solubilisés pendant les lixiviations proviennent sans doute essentiellement du sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$) et du sulfate de calcium amorphe.

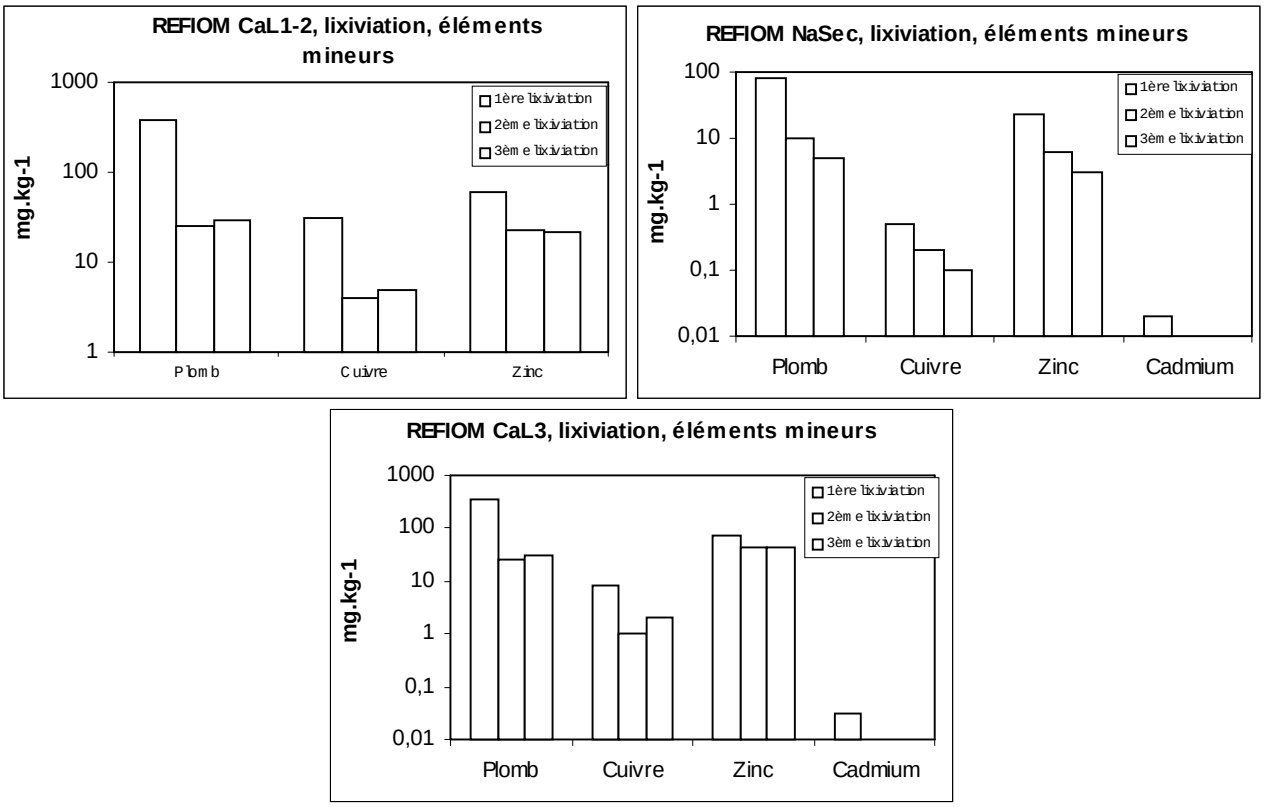


Fig. 2-IV-4 : lixiviation sur REFIOM, éléments mineurs (échelle logarithmique).

Les éléments mineurs (fig. 2-IV-4) : pour la plupart des REFIOM, les métaux lourds sont majoritairement lessivés lors de la première lixiviation. Les quantités de métaux lourds lixiviés dépendent évidemment de la composition des déchets dans le four et des conditions d'incinération mais surtout du pH, imposé principalement par le réactif et les produits de neutralisation des fumées. Plus le pH imposé par le réactif en excès et les produits de neutralisation sera élevé, plus les quantités de métaux dits «amphotères» (*i.e.* dont les formes chimiques sont mobilisées principalement aux pH acides et basiques) lessivées seront importantes. C'est ce qu'on observe sur le plomb, le cuivre, le zinc, et dans une moindre mesure sur le cadmium dont les quantités sont faibles dans les REFIOM. Le minimum de solubilité pour ces métaux se situe en général aux alentours de pH = 9. Les quantités de métaux lixiviés sont variables selon les résidus et les métaux considérés.

IV-3-C. Les cendres sous chaudières.

La lixiviation réalisée sur les cendres sous chaudière a également été étudiée selon la norme X31-210 sur l'échantillon noté CSC. Nous donnons ici pour comparaison avec les

deux autres types de résidus (REFIOM et mâchefers) les principaux résultats de ce test.

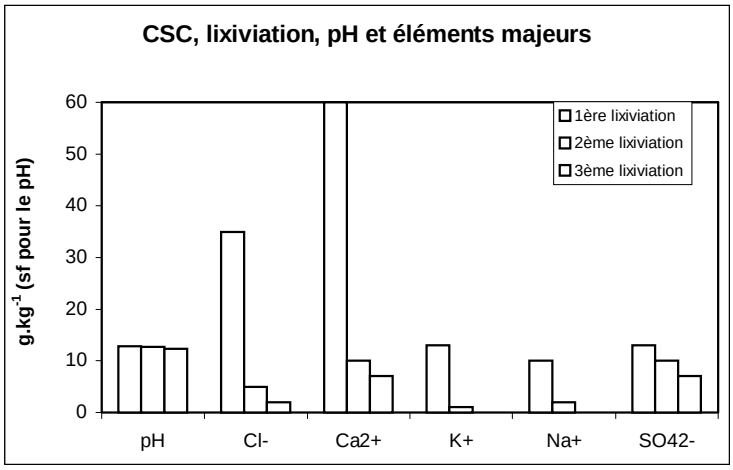


Fig. 2-IV-5 : lixiviation sur CSC, pH et composés majeurs.

Le pH (fig. 2-IV-5) varie peu et diminue seulement de 0,3 unité entre la deuxième et la troisième lixiviation. Les deux premiers lixiviats sont sans doute saturés en $Ca(OH)_2$, ce qui n'est plus le cas pour les troisièmes lixiviats.

Les composés majeurs (fig. 2-IV-5) : les chlorures sont beaucoup moins présents dans les lixiviats de cendres sous chaudière que dans ceux des REFIOM. Cela est dû au fait que les CSC ne jouent pas de rôle dans la neutralisation de l'$HCl_{(g)}$. Le chlore, le potassium et le sodium sont très rapidement mis en solution dans les lixiviats. Ces composés sont présents dans les cendres sous chaudière sous la forme de chlorures (NaCl, KCl) presque entièrement solubilisés lors de la première lixiviation. Le calcium subit le même processus de solubilisation lors de première lixiviation quand il est présent dans les CSC sous la forme de chlorure ($CaCl_2$) et d'hydroxyde ($Ca(OH)_2$). Seuls les sulfates semblent avoir atteint leur limite de solubilité lors des trois lixiviations car ils continuent à être présents dans les lixiviats à des concentrations similaires.

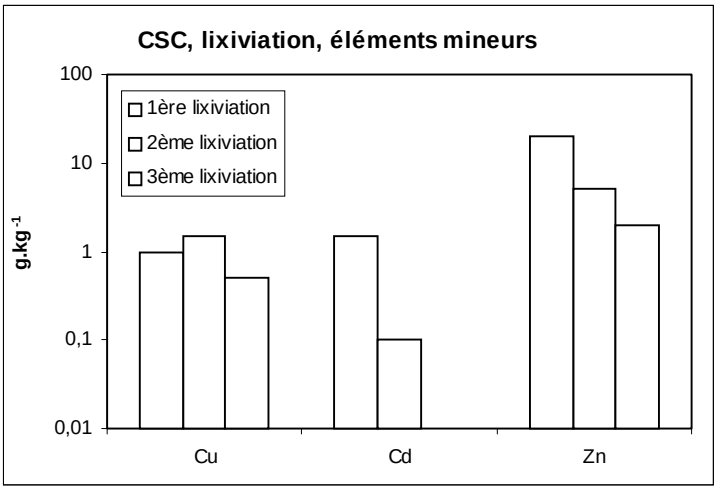


Fig. 2-IV-6 : lixiviation sur CSC, éléments mineurs (échelle logarithmique).

Les éléments mineurs (fig. 2-IV-6) : les métaux lourds, à l'exception notable du cuivre, sont majoritairement solubilisés lors de la première lixiviation. Le fort pH des lixiviats entraîne une solubilisation rapide des métaux associés aux chlorures et à la chaux. Le cuivre semble être présent dans d'autres phases, ce qui sera précisé par les résultats d'extraction séquentielle.

IV-4. La lixiviation, discussion.

La lixiviation représente la base réglementaire pour toute étude sur le stockage ou la valorisation de résidus d'incinération de déchets ménagers. Son rôle est important, notamment pour déterminer si les REFIOM doivent être stabilisés avant stockage, ou si des mâchefers peuvent être valorisés ou doivent être mis en centre de maturation ou stockés.

IV-4-A. Résultats principaux.

La lixiviation met en évidence des processus normaux de mobilisation des métaux et de composés majeurs :

- la solubilisation des chlorures alcalins ($CaCl_2$, NaCl, KCl…), présents en grandes quantités dans les REFIOM car créés lors de la neutralisation des fumées (*cf*. chapitre 1, I-2-D), est totale et immédiate Les chlorures alcalins sont beaucoup moins nombreux mais néanmoins présents dans les mâchefers.

- les quantités d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) solubilisées imposent le pH élevé des lixiviats. Dans les mâchefers, l'hydroxyde de calcium est produit lors de l'hydrolyse de la chaux au moment de l'extinction des mâchefers à la sortie du four. Pour les REFIOM issus d'un traitement de fumées à la «chaux», l'hydroxyde de calcium est présent comme réactif en excès. La saturation immédiate en $Ca(OH)_2$, en général dans le premier lixiviat, impose le pH élevé observé (12,3-12,4). Dans les REFIOM issus d'un traitement de fumées avec un réactif différent de la chaux vive (comme l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$)), le pH des lixiviats diminue plus rapidement car la quantité d'hydroxyde de calcium y est plus faible.

Les analyses des lixiviats ont mis en évidence la présence initiale de phases minérales contenant du sulfate et qui pourraient être du sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$) et du sulfate de calcium mal cristallisé ou amorphe. Ces phases assez solubles seraient à l'origine de la présence d'ions sulfates en plus ou moins grande quantité dans les lixiviats (selon les résidus et les conditions de combustion).

IV-4-B. Cinétiques de dissolution.

Les cinétiques de dissolution lors des lixiviations sont globalement de trois types :
- des cinétiques rapides pour les chlorures alcalins (et pour d'autres phases minérales telles que la portlandite ($Ca(OH)_2$), le sulfate de calcium hydraté ou le sulfate de calcium amorphe) ;
- des cinétiques lentes pour les carbonates, l'anhydrite, les oxy-hydroxydes ;
- des cinétiques très lentes pour les silicates et les alumino-silicates.

IV-4-C. La lixiviation comme instrument possible de prévision du comportement des résidus.

Le principe même de la lixiviation ne permet pas d'interpréter les résultats obtenus en terme de comportement dans le temps des résidus. Tout au plus pourra-t-on supposer, avec beaucoup de précautions et de réserves, que la lixiviation peut correspondre aux conditions d'un lessivage sans limite de volume de solvant aqueux sur une zone de stockage ou un site de valorisation.

Il importe donc de préciser d'une part les spéciations des polluants métalliques étudiés dans les résidus. Ce sera le but des extractions séquentielles. D'autre part, une approche plus complète du comportement à long terme pourra être envisagée en réalisant des lixiviations à pH imposé sur les mêmes résidus.

V. CARACTERISATION DES RESIDUS D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES, CONCLUSION.

Les principaux résidus issus de la combustion de déchets ménagers sont les mâchefers, les REFIOM et les cendres sous chaudières. L'aspect général et la granulométrie permettent de différencier en premier lieu ces différents résidus. Les phases minérales principales et la composition élémentaire sont déterminées par des méthodes d'analyse du solide telles que la diffraction RX et la microscopie électronique à balayage. Les analyses des extraits obtenus après minéralisation avec des acides forts permettent de préciser les concentrations totales, principalement en éléments mineurs (métaux lourds).

Les mâchefers sont des solides granulaires essentiellement composés de morceaux de verres, de cailloux, de cendres et de particules imbrûlées. Leur granulométrie peut être assez grossière puisque certains éléments atteignent, voire dépassent 40mm de diamètre. Ils sont principalement composés de quartz (SiO_2), de calcite ($CaCO_3$), d'anhydrite ($CaSO_4$) et d'amorphes (silicates et alumino-silicates) avec quelques phases labiles (portlandite ($Ca(OH)_2$), halite (NaCl), sylvite (KCl)).

Les REFIOM sont des solides pulvérulents comprenant de fines particules de cendres. Leur granulométrie est très fine (1mm de diamètre pour les plus grosses particules). Les réactifs de neutralisation en excès et les produits de réactions constituent souvent plus de la moitié de la masse de ces résidus. Il s'agit pour ces derniers principalement de chlorures alcalins ($CaCl_2$, NaCl…). Le reste du résidu est composé des mêmes phases minérales que celles des mâchefers.

Les cendres sous chaudière sont composées de cendres et d'agrégats minéraux avec quelques particules métalliques issues de la corrosion des parois des chaudières. La granulométrie de ces particules est intermédiaire entre les REFIOM et les mâchefers. Les

compositions minérale et élémentaire se rapprochent de celles de REFIOM ayant subis un lavage à l'eau.

La lixiviation est le test d'extraction normalisé mettant en évidence le comportement des résidus vis-à-vis d'un solvant aqueux disponible en grande quantité. Le pH d'extraction est souvent très alcalin car il y a présence d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) en assez grande quantité dans les mâchefers (créé par l'hydrolyse de la chaux, elle-même formée lors de la combustion des déchets) et dans les REFIOM (pour ceux issus d'un traitement de fumées à la «chaux»). Le phénomène chimique le plus commun mis en évidence par ce test est la solubilisation très rapide et immédiate des chlorures alcalins présents dans les résidus, principalement dans les REFIOM. On observe donc des cinétiques de dissolution rapides pour les chlorures alcalins, plus lentes pour les carbonates, l'anhydrite et les oxy-hydroxydes et très lentes pour les silicates et les alumino-silicates.

La lixiviation n'apportant que peu de renseignements sur la spéciation des éléments mineurs (polluants métalliques) et aucun sur le comportement de ces polluants en fonction du temps, il est nécessaire de mettre en œuvre des tests complémentaires. Ces tests seront l'extraction séquentielle qui sera développée dans le chapitre 3 et les extractions à pH maintenu qui seront développées dans le chapitre 4.

CHAPITRE 3 :

L'EXTRACTION SEQUENTIELLE SUR LES RESIDUS D'INCINERATION DE DECHETS MENAGERS.

I. L'EXTRACTION SEQUENTIELLE.

II. LES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES PAR PALIER ; ANALYSE DES PHASES SOLIDES INTERMEDIAIRES ET DES EXTRAITS LIQUIDES.

III. RESULTATS MIS EN EVIDENCE LORS DES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES SUR LES AUTRES RESIDUS (SANS EXTRACTIONS PAR PALIERS).

IV. LES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES, CONCLUSION.

L’extraction séquentielle, initialement mise au point pour l’étude de la mobilité des métaux dans les sédiments, est adaptée à l’examen d’autres types d’échantillons, dont les résidus d’incinération d’ordures ménagères. Après la présentation du protocole utilisé et des principaux résultats obtenus, nous nous attarderons plus particulièrement sur les spéciations des différentes phases minérales majeures et des éléments mineurs (métaux trace) mises en évidence par ce test.

I. L’EXTRACTION SEQUENTIELLE.

I-1. Quelques définitions.

L'extraction chimique consiste en la mise en solution d'un ou de plusieurs éléments présents dans un échantillon solide. Si plusieurs solutions d'extraction chimiquement différentes sont utilisées successivement sur un même échantillon, il s'agit d'une extraction séquentielle.

La mobilité se définit comme la capacité d'un élément à changer de phase, c'est à dire dans le cas présent, de passer de la phase solide de l'échantillon à la phase liquide de la solution extractante. La mobilité est donc fonction de plusieurs facteurs tels que la composition et la concentration de la solution extractante, le rapport de masse et/ou de volume échantillon solide/solution extractante, la durée de l'extraction, la température...

Enfin, la spéciation est la répartition d'un élément entre les différents compartiments d'un échantillon solide tels qu'ils ont été définis par le protocole d'extraction séquentielle (Lebourg, 1996).

I-2. Techniques et conditions d’extraction.

Les multiples protocoles d’extraction séquentielle mis en œuvre dans la littérature

envers des types d'échantillons très différents découlent pour la plupart de celui présenté par Tessier et al. (1979).

L'extraction séquentielle selon Tessier et al. (1979) a pour but de déterminer les métaux liés aux phases suivantes, dans l'ordre des extractions de plus en plus efficaces, ou en fonction des conditions de pH et/ou de pE qui existent dans les sédiments naturels oxiques ou anoxiques ;

- les métaux échangeables selon des phénomènes de sorption-désorption de surface, dont la mobilité est liée à des modifications de la composition ionique de la solution extractante ;
- les métaux liés aux carbonates, dont la mobilité est liée au pH (mobilisation à pH acide) ;
- les métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse, dont la mobilité a lieu en conditions réductrices (les oxydes sont thermodynamiquement instables quand Eh est faible) ;
- les métaux liés à la matière organique, dont la mobilité a lieu en conditions oxydantes (dégradation de la M.O.) ;
- les métaux liés à la fraction résiduelle, contenus dans la structure cristalline.

Voici quelques exemples des principaux réactifs utilisés dans les extractions séquentielles (tableau 3-I-1) :

Fractions (pour les sédiments)	Conditions d'extraction	Type(s) de réactif(s)	Tessier et al., 1979	Jervis et al., 1995	Landsberger et al., 1995
F1 : métaux échangeables	Sorption-désorption	- sol. ionique concentrée ; - complexant.	$MgCl_2$ 1M.	CH_3COONH_4 1M.	$MgCl_2$ 1M.
F2 : métaux liés aux carbonates	Conditions acides	- acide faible.	CH_3COONa 1M à pH=5 avec CH_3COOH.	CH_3COONH_4 1M à pH=5 avec CH_3COOH.	CH_3COONa 1M à pH=5 avec CH_3COOH.
F3 : métaux liés aux oxydes de Fe et Mn	Conditions réductrices	- solution réductrice.	NH_2OH-HCl 0,04M dans CH_3COOH à 25% (v/v).	NH_2OH-HCl 0,04M dans CH_3COOH à 25% (v/v).	NH_2OH-HCl 0,04M dans CH_3COOH à 25% (v/v).
F4 : métaux liés à la M.O.	Conditions oxydantes	- solution oxydante.	- HNO_3 0,02M + H_2O_2, - CH_3COONH_4 3,2M dans HNO_3 20% (v/v),	- HNO_3 0,02M + H_2O_2 - CH_3COONH_4 3,2M dans CH_3COOH 20% (v/v).	- HNO_3 0,02M + H_2O_2, - CH_3COONH_4 3,2M dans HNO_3 20% (v/v),
F5 : métaux liés à la matrice	Attaque de la matrice cristalline	- acide fort.	- $HClO_4$ concentré + HF concentré (3 fois), - HCl 12N jusqu'à dissolution complète.	- $HClO_4$ concentré + HF concentré (3 fois), - HCl 12N jusqu'à dissolution complète.	Analyse du solide par fluorescence X
Echantillons étudiés			Sédiments marins et fluviaux.	REFIOM	Cendres de centrale thermique

Tableau 3-I-1 : quelques protocoles d'extraction séquentielle.

Le protocole de Tessier a été mis au point pour être applicable sur des sédiments fluviaux et marins et a été repris tel quel ou légèrement modifié par de nombreux auteurs sur les mêmes types d'échantillons (Lopez-Sanchez et al., 1993 ; Lopez-Sanchez et al., 1996 ;

Perin et al., 1997 ; Teixeira et al., 1997). Il a également été adapté à l'extraction des métaux dans des échantillons de sols (Bermond et Yousfi, 1997 ; Yousfi et Bermond, 1997). L'extraction appliquée à des échantillons de sols pour la détermination des métaux à l'état de traces a fait l'objet de travaux de normalisation dans de nombreux pays (Van der Sloot et al., 1997), mais en mettant en œuvre en général une seule extraction avec des solutions salines favorisant les échanges ioniques (NH_4NO_3, $CaCl_2$, $NaNO_3$...) et/ou des complexants (EDTA, DTPA...) (Martin et al., 1987 ; Lebourg, 1996). On parle alors d'extraction simple.

Il existe également dans la littérature des références d'extractions séquentielles effectuées sur des échantillons se rapprochant plus, de par leurs compositions, à des résidus d'incinération d'ordures ménagères comme les poussières atmosphériques (Harrison et al., 1981), les cendres de combustion de charbon (Teixeira et al., 1992 ; Langenfeld et al., 1995 ; Teixeira et al., 1997), ou des déchets ménagers (Prudent, 1993 ; Prudent et al., 1996).

Certaines réserves ont été émises sur le concept même d'extraction séquentielle. Les critiques portent principalement sur la bonne sélectivité des différentes étapes de l'extraction ainsi que sur l'adaptabilité du protocole à des sédiments et des sols de provenances et donc de compositions très variées. Il pourrait également y avoir, lors de la mobilisation d'une forme chimique d'un métal, une redistribution de ce métal dans les différentes fractions (Martin et al., 1987 ; Nirel et Morel, 1990). Cependant, ces restrictions ont fait l'objet de réponses mettant en évidence la pertinence des protocoles d'extractions séquentielles sur les sédiments. Les erreurs introduites par ces biais seraient négligeables (Tessier et Campbell, 1991).

I-3. L'extraction séquentielle appliquée aux résidus d'incinération.

L'extraction séquentielle a été également appliquée à des résidus d'incinération d'ordures ménagères. Ici encore, la plupart des protocoles décrits dans la littérature découlent de celui de Tessier et al. (1979). Cependant, la matrice générale des résidus d'incinération d'O.M. étant manifestement différente de celles des échantillons de sédiments ou de sols, une certaine réserve semble indispensable dans le vocabulaire à employer ainsi que dans l'interprétation des résultats. Ainsi, les termes utilisés pour chaque fraction doivent être revus : on parlera par exemple de métaux libérés en conditions réductrices plutôt que de métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse, ou de métaux libérés en conditions oxydantes plutôt que

de métaux liés à la matière organique (quasi inexistante dans les REFIOM par exemple).

De nombreux auteurs ont cependant appliqué le protocole classique en cinq étapes de Tessier, avec quelques modifications mineures, sur des résidus d'incinération d'ordures ménagères comme les mâchefers (Francis et White, 1987 ; Schneider et Stegemann, 1991 ; Stegemann et Schneider, 1991), les cendres volantes (installations sans traitement des fumées) (Wadge et Hutton, 1987 ; Buchholz, 1993 ; Buchholz et Landsberger, 1993), et les REFIOM (Sawell et Constable, 1989 ; Jervis et al., 1995).

Quelques auteurs mettent en œuvre des extractions séquentielles sur des résidus d'incinération avec plus de cinq étapes. Ainsi, Kirby et Rimstidt (1993) réalisent huit extractions successives : «métaux solubles dans l'eau, échangeables avec le calcium, échangeables avec l'argent, solubles dans l'acide, liés à la matière organique, inclus dans des oxydes de fer amorphes, inclus dans des oxydes de fer cristallins et résiduel». Ces auteurs divisent la fraction «échangeable» en utilisant des solutions de forces et compositions ioniques différentes. Polyak et al. (1994) effectuent sept étapes d'extraction : «métaux échangeables, liés aux carbonates, liés aux oxydes de manganèse, liés à la matière organique, liés aux oxydes de fer peu cristallisés, liés aux oxydes de fer, liés aux silicates ou aux métaux résiduels». Dans ce cas, c'est la fraction «liée aux oxydes» qui est divisée en trois fractions différentes avec l'intercalation de la fraction liée à la matière organique (tableau 3-I-2). En dehors de toutes considérations sur le vocabulaire employé, la multiplication du nombre d'étapes d'extraction pose ici le problème de leur bonne sélectivité.

Kirby et Rimstidt, 1993		**Polyak et al., 1994**	
Fractions	**réactifs**	**Fractions**	**Réactifs**
soluble dans l'eau	eau déionisée		
échangeable avec le Ca	$Ca(NO_3)_2$ 0,5M	**Fraction échangeable**	NH_4NO_3 1M
échangeable avec l'Ag	$AgNO_3$ 0,5M	**Fraction liée aux carbonates**	NH_4OAc 1M à pH=6 avec CH_3COOH
soluble dans l'acide	CH_3COOH 0,5M + $Ca(NO_3)_2$ 0,1M	**fraction liée aux oxydes de Mn**	NH_2OH-HCl 0,1M + NH_4OAc 1M à pH=6 avec HCl
lié à la matière organique	$Na_4P_2O_7$ 0,1M	**fraction liée à la matière organique**	$(NH_4)_2EDTA$ 0,025M
inclus dans les oxydes de Fe amorphes	$(NH_3)_2C_2O_4$ 0,175M + $H_2C_2O_4$ 0,1M	**fraction liée aux oxydes de Fe mal cristallisés**	ammonium-oxalate 0,2M
inclus dans les oxydes de Fe cristallins	Na_2EDTA 0,1M + NH_2OH-HCl 0,3M	**fraction liée aux oxydes de Fe cristallisés**	ac. ascorbique 0,1M + ammonium-oxalate 0,1M + ammoniaque
résiduel	HNO_3 concentré + HF	**fraction résiduelle (silicates)**	HNO_3 concentré + $HClO_4$ concentré

Tableau 3-I-2 : protocoles d'extractions séquentielles à plus de cinq étapes.

Enfin, on peut mentionner l'existence de la procédure d'extraction séquentielle préconisée par le SMT (Standards, Measurement and Testing), de l'UE, à Bruxelles, anciennement BCR (Bureau Communautaire de Référence) qui comporte trois étapes (tableau 3-I-3). Cette méthode a été mise au point, au vu des multiples protocoles différents utilisés dans la littérature, pour fournir aux laboratoires européens un protocole normalisé. Ce protocole s'apparente à celui de Tessier et al. (1979) dans une version simplifiée. Le protocole SMT a été prévu initialement pour être utilisé sur des échantillons de sédiments de rivières ou d'origine marine (Marin et al., 1997 ; Quevauviller et al., 1997), mais il est applicable à d'autres types d'échantillons pour des études environnementales et sur la spéciation chimique des métaux. Ce protocole est particulièrement bien adapté à des échantillons très pollués en métaux lourds (Lopez-Sanchez et al., 1993). Des exercices d'intercalibration au niveau européen ont montré une bonne reproductibilité (Davidson et al., 1994 ; Marin et al., 1997 ; Quevauviller et al., 1997). Hubscher (1998) l'a adapté à des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères avec de bons résultats.

Fractions	Conditions d'extraction	Réactifs
Métaux acido-solubles	Conditions acides	CH_3COOH 0,11M pendant 16h.
Métaux liés aux oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn	Conditions réductrices	NH_2OH-HCl 0,1M à pH=2 avec HNO_3 pendant 16h.
Métaux liés à la matière organique	Conditions oxydantes	- H_2O_2 (30%) à pH=2 avec HNO_3 pendant 1h à 20°C, puis pendant 2h à 85°C - CH_3COONH_4 à pH=2 avec HNO_3 pendant 16h

Tableau 3-I-3 : protocole d'extraction séquentielle SMT.

I-4. Protocole mis en œuvre.

Le protocole d'extraction séquentielle choisi pour les divers échantillons de résidus étudiés ici découle également de celui de Tessier et al. (1979). Ce protocole a été choisi car il est utilisé, avec quelques nuances, dans la majorité des publications récentes traitant d'extractions séquentielles sur des résidus d'incinération. Il favorise la comparaison des résultats.

Les similitudes de composition entre les mâchefers et des roches naturelles (roche ignée ou basaltique), pour les phases principales, permettent de penser qu'une extraction séquentielle en 5 étapes peut s'adapter à ce genre de résidu. En ce qui concerne les REFIOM,

leur composition particulière (phase soluble très importante, réactif en excès imposant un pH élevé à la première solution extractante…) peut poser quelques problèmes. Néanmoins, les multiples expériences effectuées ont montré des résultats cohérents, en accord avec la littérature ou avec d'autres extractions solide/liquide.

Voici le protocole utilisé pour 2 g de résidus broyés au broyeur à couteaux (d'après CNIM, 1995). Entre parenthèse et entre guillemets, sont mentionnées les phases correspondantes pour des sédiments. Le tableau 3-I-4 résume ce protocole :

- fraction 1 (F1), métaux mobilisés par sorption-désorption avec une solution ionique concentrée *(«métaux situés sur la couche de surface»)* : 50 mL de $MgCl_2$ 1M, à température ambiante, sous agitation continue pendant 1h30.

- fraction 2 (F2), métaux mobilisés en condition acide *(«métaux liés aux carbonates, hydroxydes et oxydes de surface»)* : 50 mL d'acétate de sodium (CH_3COONa) 1M, à température ambiante, sous agitation continue pendant 5h ; le pH est ajusté à 5 avec de l'acide acétique (CH_3COOH).

- fraction 3 (F3), métaux mobilisés en condition réductrice *(«métaux liés aux oxydes de fer et de manganèse»)* : 100 mL d'hydroxylamine chlorhydrique (NH_2OH-HCl) 0,04M dans un milieu acétate (CH_3COOH 25% (v/v)), à la température de 95°C, sous agitation occasionnelle pendant 3h.

- fraction 4 (F4), métaux mobilisés en condition oxydante *(«métaux liés à la matière organique»)* : 40 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 30% (m/m), à la température de 85°C, sous agitation occasionnelle pendant 3h ; puis ajout de 25 mL d'acétate d'ammonium (CH_3COONH_4) 3,2M. L'ensemble est ramené à 35 mL avec de l'eau milliQ, à température ambiante (phase de refroidissement), sous agitation occasionnelle pendant 30min.

- fraction 5 (F5), métaux mobilisés par destruction de la matrice, en milieu acide fort et concentré *(«métaux inclus dans la matrice cristalline»)* : le protocole est le même que celui de la minéralisation, à savoir 40 mL «d'eau régale» (1/3 HNO_3 concentré, 2/3 HCl concentré) sous agitation continue à température ambiante pendant 12h (phase de contact). Le mélange est ensuite porté à 70°C pendant 30min sous agitation occasionnelle (phase de préchauffage). Enfin, on chauffe à 105°C sous agitation occasionnelle pendant 3h (phase de minéralisation). Après évaporation partielle de l'eau régale, on ramène le volume de liquide à environ 30-35 mL avec de l'eau milliQ.

Fraction	Conditions d'extraction	Réactifs	Température	Temps d'extraction	Mode d'agitation	pH observés
F1	Sorption-désorption	50mL de $MgCl_2$ 1M	Température ambiante	1h30	Agitation continue	8-9
F2	Condition acide	50mL de CH_3COONa à pH=5 avec CH3COOH	Température ambiante	5h	Agitation continue	5,0-5,1
F3	Condition réductrice	100mL de NH_2OH-HCl 0,04M dans CH_3COOH 25% (v/v)	95°C	3h	Agitation occasionnelle	2,1-2,6
F4	Condition oxydante	- 40mL de H_2O_2 (30%) - 25mL de CH_3COONH_4 3,2M	- 85°C - température ambiante	- 3h - 30 min.	Agitation occasionnelle	6,1-6,7
F5	Dissolution de la matrice	eau régale (1/3 HNO3 concentré + 2/3 HCl concentré)	- température ambiante - 70°C - 105°C	- 12h - 30 min. - 3h	Agitation occasionnelle	<0

Tableau 3-I-4 : résumé du protocole d'extraction séquentielle utilisé.

L'extraction est réalisée dans des béchers en Téflon. L'agitation, quand elle est continue, se fait avec un agitateur magnétique et un barreau aimanté. Le chauffage, quand il y a lieu, est réalisé dans un bain de sable. Après chaque phase d'extraction, la fraction est filtrée sur filtre plan de porosité 0,45 µm, puis le résidu est rincé avec environ 40 mL d'eau milliQ. Le liquide de rinçage est ajouté à l'extrait initial après filtration. Le volume total est mesuré pour le calcul des concentrations (en $g.kg^{-1}$ ou $mg.kg^{-1}$).

Les résultats des analyses des cinq extraits obtenus à chaque extraction doivent si possible être validés par une analyse des solides (diffraction RX et MEB) après chaque fraction (de la fraction 1 à la fraction 5). Cela nécessite de faire cinq extractions en parallèle pour un même type de résidu en les arrêtant les unes à la suite des autres. De cette façon, on récupère le résidu correspondant à la fraction considérée. Cette manipulation, appelée dans cet ouvrage «extraction séquentielle par paliers», a été réalisée sur les échantillons **Mach3** (mâchefers) et **Mi20/01** (REFIOM).

Les résidus restant après l'ensemble des extractions séquentielles normales (sans paliers) ont également été analysés par diffraction RX et/ou MEB.

L'analyse des composés majeurs n'a été possible que pour les ions suivants : SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Na^+ et K^+, les ions chlorures entrant dans la composition des sels de quelques solutions d'extraction (pour F1 et F5). De même, le COD n'a pas été analysé dans les extraits à cause de la présence d'acide acétique.

II. LES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES PAR PALIER ; ANALYSE DES PHASES SOLIDES INTERMEDIAIRES ET DES EXTRAITS LIQUIDES.

Les résultats détaillés des concentrations en éléments mineurs et des composés majeurs dans les extraits sont présentés avec leur incertitude analytique dans les tableaux de l'annexe 3.

L'intérêt principal de l'extraction séquentielle par palier réside dans le fait qu'elle permet de préciser à quelles phases minérales du résidu sont associés les polluants. Il s'agit donc d'un outil complémentaire des méthodes d'analyse du solide décrites plus haut (diffraction RX, MEB, minéralisation). Cette méthode permet de compléter la «carte d'identité» et la caractérisation précise du résidu en déterminant la proportion des métaux dans les phases définies par les conditions d'extraction.

II-1. Résultats observés sur les REFIOM (Mi20/01).

II-1-A. Les analyses du solide des résidus de chaque fraction (REFIOM).

Les résultats de MEB sur les échantillons de REFIOM Mi20/01 (traitement des fumées mixte humide/semi-humide au $Ca(OH)_2$), ayant subi les extractions séquentielles par paliers, sont mentionnés dans le tableau 3-II-1. Les analyses sont réalisées sur les résidus après les différentes extractions : par exemple, la colonne F1 correspond à l'analyse MEB du résidu **après** la première extraction (mobilisation par sorption-désorption par une solution concentrée en ions).

	% atomique						Rapport (% atomique élément/Si) x100					
Fractions	**brut**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**brut**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Ca	23	17	14	7	8	n.d.	260	58	32	12	14	-
Na	9	8	4	<3	n.d.	n.d.	106	21	10	4	-	-
K	5	<3	<3	<3	<3	n.d.	53	6	6	4	4	-
Cl	33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	367	-	-	-	-	-
S	5	5	n.d.	n.d.	<3	<3	53	18	-	-	3	<3
Si	9	25	43	53	52	77						
Al	6	19	23	22	23	10	63	66	53	42	43	13
Zn	<3	3	<3	n.d.	n.d.	n.d.	20	12	<3	-	-	-
Cu	<3	<3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13	5	-	-	-	-

Tableau 3-II-1 : analyse MEB sur REFIOM Mi20/01,
extraction séquentielle par palier (Pierre, 1999).

Les résultats des six colonnes de droite du tableau 3-II-1 (pourcentage atomique de chaque élément divisé par le pourcentage atomique de la silice) mettent en évidence la disparition de tel ou tel élément (Cl, Na, Ca par exemple) au cours de l'extraction séquentielle (et éventuellement l'enrichissement relatif qui en résulte pour d'autres éléments). La silice, majoritairement présente sous forme de quartz (SiO_2), est supposée être mobilisée en quantité négligeable (sous la forme d'amorphes ou de silico-aluminates mal cristallisés par exemple) pendant l'extraction séquentielle et sert donc de référence pour les autres éléments.

La figure suivante (fig. 3-II-1) reprend les résultats du tableau 3-II-1 pour les éléments les plus significatifs (Ca, Na, Cl, Si et Al) avec, à gauche, les pourcentages atomiques de ces éléments pour chaque fraction et, à droite, les rapports de ces pourcentages atomiques par rapport à ceux du silicium.

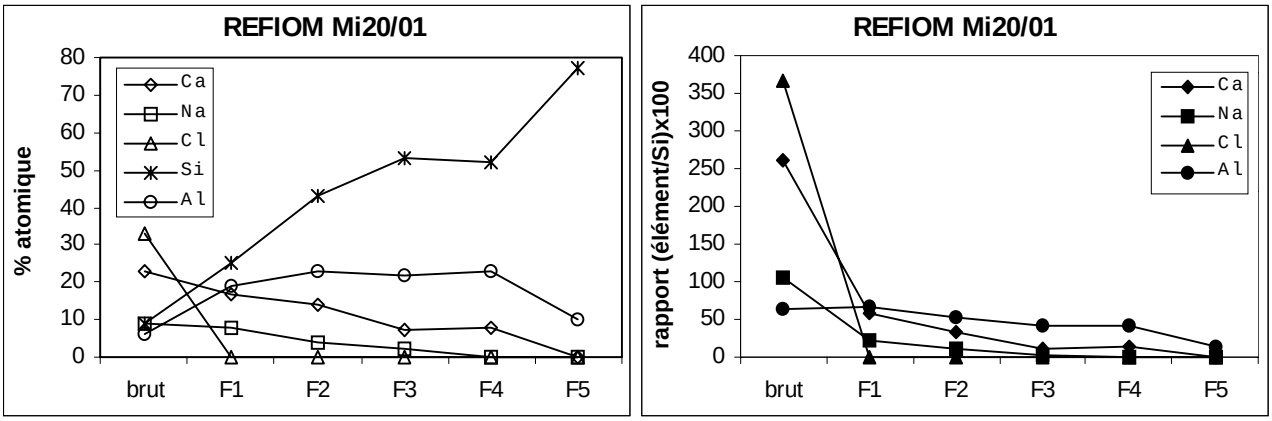


Fig. 3-II-1 : graphes des résultats MEB sur les REFIOM Mi20/01.

Les résultats de diffraction RX ont montré la présence des phases minérales suivantes :

- sur l'échantillon brut, on trouve de la **calcite ($CaCO_3$), du sulfate de calcium hydraté**

($CaSO_4$,xH_2O, x≤1/2), du quartz (SiO_2) (phases principales), de l'halite (NaCl), de la sylvite (KCl), du $CaCl_2$,xH_2O, de la portlandite ($Ca(OH)_2$) (*cf.* chapitre 2, tableau 2-I-6) ;

- dans le résidu issu de **la première fraction**, les analyses par diffraction RX mettent en évidence la présence de **calcite ($CaCO_3$)** et de **quartz (SiO_2)** ainsi que d'autres phases non identifiées (probablement des silico-aluminates amorphes).

- **A partir de la deuxième fraction et pour les fractions suivantes**, seul le quartz est encore identifiable par diffraction RX dans les échantillons mais de nombreux amorphes sont encore présents.

Les pertes de masse pour chaque fraction sont résumées dans la figure 3-II-2 ci-dessous.

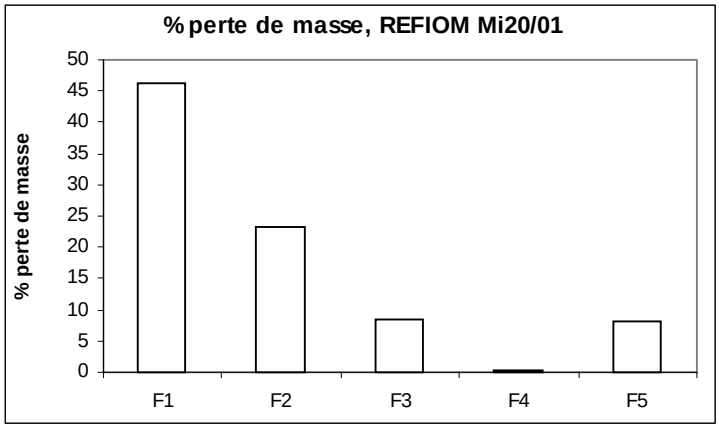


Fig. 3-II-2 : perte de masse lors de l'extraction séquentielle, REFIOM Mi20/01.

La perte de masse la plus importante a lieu à la première fraction de l'extraction séquentielle (environ 45% de la masse initiale, soit près de la moitié de la masse initiale du résidu), correspondant globalement au lessivage des chlorures alcalins. La deuxième fraction engendre une perte de masse d'environ 25%. Il s'agit ici de la mise en solution des carbonates en milieu acide. Les fractions 3 et 5 sont responsables de 8 à 9% de perte de masse chacune. Enfin, la quatrième fraction représente moins de 1% de la masse initiale du résidu. La perte de masse totale lors de l'extraction séquentielle dépasse 85% de la masse initiale.

II-1-B. Les composés majeurs dans les extraits (REFIOM).

II-1-B-a. Quantités extraites, composés majeurs.

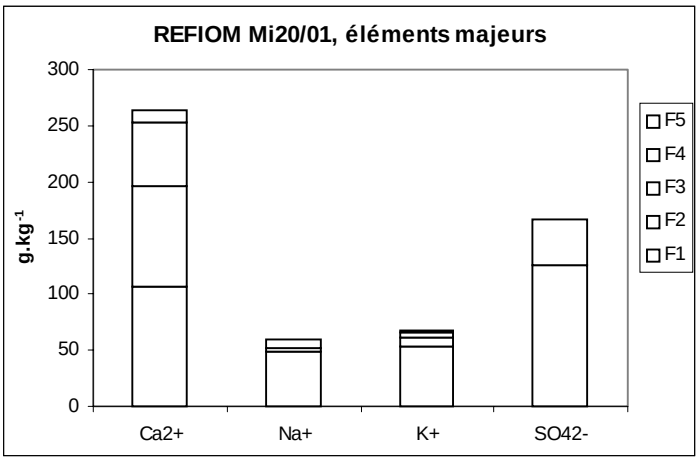


Fig. 3-II-3 : composés majeurs, REFIOM Mi20/01, ES par palier.

Les résultats des concentrations en composés majeurs dans chaque fraction de l'extraction sont présentés dans la figure ci-dessus (fig. 3-II-3). Les incertitudes analytiques sont d'environ 10% pour le sodium, le potassium et les sulfates et de 20% pour le calcium. Elles sont mentionnées en détail dans l'annexe 3.

Le sodium, le potassium et les ions sulfates sont lessivés en très grande majorité dans le premier extrait de l'extraction séquentielle. Pour les ions sulfates, une partie non négligeable de ce composé est solubilisée dans la deuxième fraction. Enfin, les ions calcium sont mis en solution environ dans les mêmes quantités entre la première et la deuxième fraction. Une partie moins importante, mais non négligeable, de ces ions se retrouve en solution en condition réductrice (troisième fraction).

II-1-B-b. Quantités relatives par fraction en fonction de la perte de masse, composés majeurs.

Ces données sont présentées (fig. 3-II-4) en quantités relatives de chaque composé par rapport à la perte de masse pour chaque fraction. Cela correspond à la concentration d'un composé divisé par la masse dissoute (ou perte de masse) pour une fraction donnée. Cela met en évidence les importances relatives de tel ou tel composé dans chaque fraction. Les données ont été ramenées à 100 (pourcentage) afin de faciliter la lecture. Le dernier histogramme rappelle les pertes de masse pour les cinq fractions.

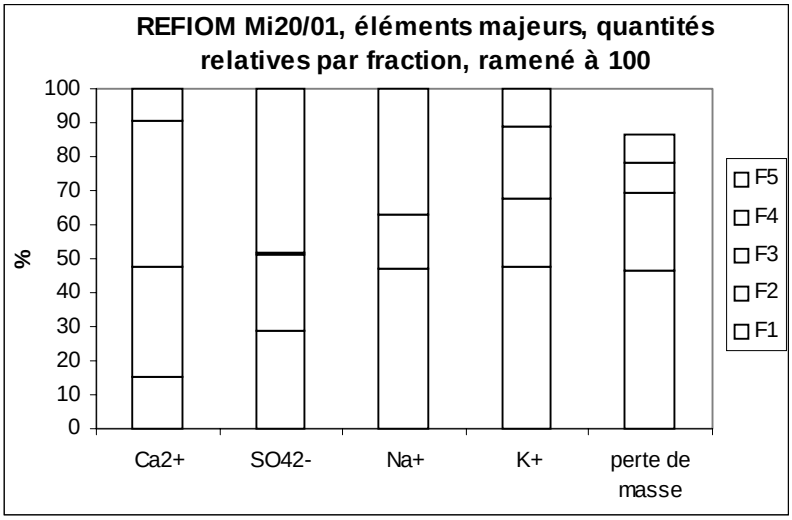


Fig. 3-II-4 : composés majeurs, quantités relatives à la perte de masse, REFIOM Mi20/01, ES par palier.

On notera principalement ces quelques points :

- l'ion calcium est relativement très concentré dans la troisième fraction ;
- les sulfates sont très présents dans la quatrième fraction, alors que cette fraction représente à peine 0,2% de la masse totale de résidu ;
- le sodium est quant à lui très concentré dans la cinquième fraction ;
- enfin, la répartition du potassium dans les différentes fractions est sensiblement identique à la perte de masse tout au long de l'extraction.

II-1-C. Les éléments mineurs dans les extraits (REFIOM).

II-1-C-a. Quantités extraites (éléments mineurs).

Les concentrations en éléments mineurs (métaux) sont présentées dans la figure 3-II-5 ci-dessus. Les incertitudes de mesure n'ont pas pu être intégrées dans les histogrammes et sont indiquées dans l'annexe 3.

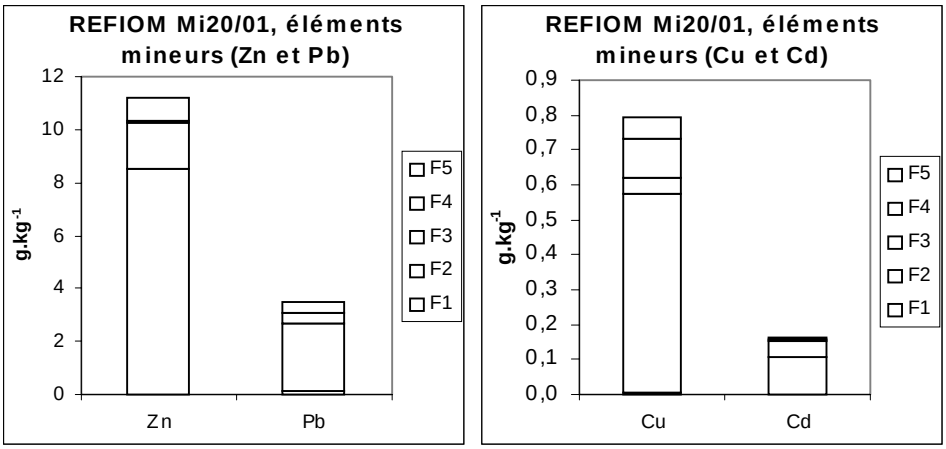


Fig. 3-II-5 : éléments mineurs, REFIOM Mi20/01, ES par palier.

On note que, pour le cuivre, le plomb et le zinc, la plus grande partie des métaux analysés sont mis en solution en condition acide (deuxième fraction). Seul le cadmium est solubilisé en majorité dans la première fraction.

II-1-C-b. Quantités relatives par fraction (éléments mineurs).

Comme pour les composés majeurs, on a divisé les quantités de métaux mis en solution à chaque fractionnement par la perte de masse de la fraction considérée afin de mettre en évidence les spéciations particulières de tel ou tel métal (fig. 3-II-6).

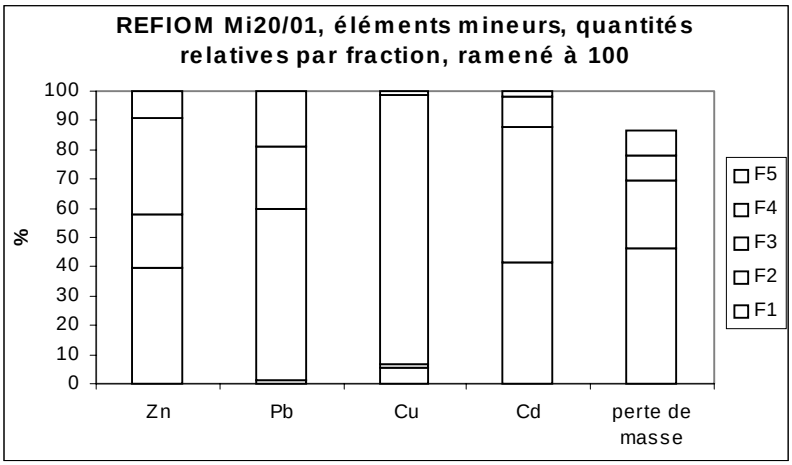


Fig. 3-II-6 : éléments mineurs, quantités relatives à la perte de masse, REFIOM Mi20/01, ES par palier.

Les résultats les plus marquants dans la répartition des métaux lourds dans les différentes fractions rapportée à la perte de masse sont :

- l'absence de métaux dans la première fraction, à l'exception notable du cadmium, qui y est

assez concentré et qui est sans doute associé à des chlorures ;

- la présence du cuivre en très grande concentration dans la quatrième fraction (fraction oxydable). Ce cuivre pourrait donc avoir une affinité vis à vis des sulfates analysés en relativement grande quantité dans cette même fraction (*cf.* II-1-B-b), ou, ce qui est plus hypothétique dans des REFIOM, à du carbone oxydable ;
- le zinc est également présent à une concentration assez importante dans la quatrième fraction.

Mis à part ces précédents phénomènes traduisant des caractéristiques particulières d'affinité de ces métaux pour les chlorures (cadmium) ou des phases oxydables (cuivre et zinc dans une moindre mesure), les métaux sont présents (dans des concentrations relatives aux fractions massiques) proportionnellement à la perte de masse de ces fractions.

II-1-D. Test d'intégrité, bilan massique (REFIOM Mi20/01).

Un moyen de valider les résultats de l'extraction séquentielle est de comparer, pour chaque fraction, la somme des quantités de composés majeurs et d'éléments mineurs extraits avec la perte de masse. Ces résultats sont présentés dans le tableau 3-II-2. La dernière ligne présente les sommes des quantités des différents composés et éléments dans les extraits de l'extraction séquentielle si on ajoute les quantités d'ions chlorures (Cl^-) supposés. Ces quantités d'ions chlorures ont été déterminées en utilisant un réactif différent du $MgCl_2$ 1M pour la première fraction (CH_3COONa 1M).

	F1	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Perte de masse	462 $g.kg^{-1}$	233 $g.kg^{-1}$	85 $g.kg^{-1}$	2 $g.kg^{-1}$	82 $g.kg^{-1}$
Somme des quantités extraites (hors chlorures)	334 $g.kg^{-1}$	152 $g.kg^{-1}$	65 $g.kg^{-1}$	1 $g.kg^{-1}$	22 $g.kg^{-1}$
Somme des quantités extraites (avec chlorures)	464 $g.kg^{-1}$	202 $g.kg^{-1}$	65 $g.kg^{-1}$	1 $g.kg^{-1}$	22 $g.kg^{-1}$

Tableau 3-II-2 : comparaison entre la perte de masse et la somme des quantités des composés et éléments extraits (REFIOM Mi20/01).

On remarque que le bilan de masse est quasiment réalisé si on prend en compte la somme des quantités extraites incluant les chlorures en tenant compte de l'incertitude sur les mesures (supérieure à 20%). Le déficit important pour la cinquième fraction vient sans doute du fait que des composés amorphes composés d'aluminium et de silicium sont solubilisés en quantité importante dans cette fraction (*cf.* tableau 3-II-1), or ces éléments n'ont pas été dosés dans les extraits.

II-2. Les mâchefers (Mach3).

II-2-A. Analyses du solide des résidus de chaque fraction (mâchefers).

Le tableau 3-II-3 regroupe les résultats de MEB sur les échantillons de mâchefers (Mach3) après chaque palier de l'extraction séquentielle.

	% atomique						Rapport (% atomique élément/Si)x100					
Fractions	**brut**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**Brut**	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
Ca	33	20	10	6	7	4	85	58	19	11	11	7
Na	5	5	8	4	8	<3	14	15	15	7	12	3
K	<3	n.d.	<3	<3	<3	<3	4	-	3	4	3	3
Cl	<3	<3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3	4	-	-	-	-
S	4	4	n.d.	<3	n.d.	n.d.	10	12	-	4	-	-
Si	38	35	56	61	61	75						
Al	7	11	12	14	11	8	17	32	21	22	18	13
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-

Tableau 3-II-3 : analyse MEB sur mâchefers Mach3,
extraction séquentielle par palier (Pierre, 1999).

Comme pour les REFIOM, les résultats des six colonnes de droite (pourcentage atomique de chaque élément divisé par le pourcentage atomique de la silice) mettent en évidence la disparition de tel ou tel élément au cours de l'extraction séquentielle. Ici encore, on considère que la silice est majoritairement présente dans les résidus sous forme de quartz (SiO_2) et donc globalement non dissoute pendant l'extraction séquentielle.

La figure 3-II-7 reprend les résultats du tableau 3-II-3 pour les éléments suivants : Ca, Na, Cl, Al et Si. Cela met en évidence les mise en solution de certains éléments par rapport à d'autres qui s'enrichissent relativement dans le résidus.

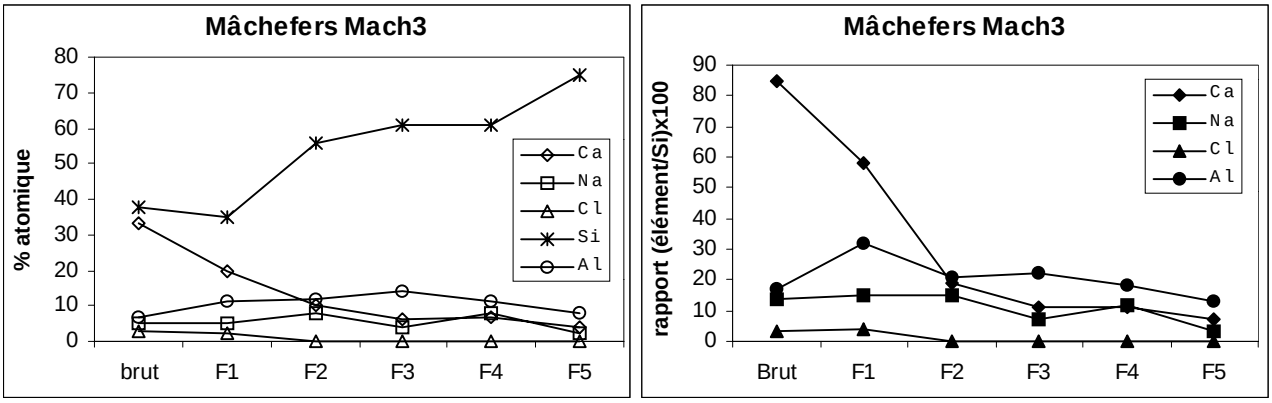


Fig. 3-II-7 : graphes des résultats MEB sur les mâchefers Mach3.

Les analyses par diffraction RX mettent en évidence les phases minérales suivantes :

- dans les mâchefers bruts (avant extraction) les phases majoritaires sont : **le quartz (SiO_2)**, **la calcite ($CaCO_3$), l'anhydrite ($CaSO_4$)** ; les phases minoritaires sont : la portlandite ($Ca(OH)_2$), l'halite (NaCl), la sylvite (traces) (KCl). On note la présence d'amorphes en assez grande quantité (environ 30%) (cf. chapitre 2, tableau 2-I-8) ;

- dans le résidu de la première fraction, on note la présence de calcite ($CaCO_3$), d'anhydrite ($CaSO_4$), de quartz (SiO_2) ainsi que d'autres phases non identifiées (silico-aluminates, amorphes…) ;

- dans le résidu de la deuxième fraction, l'anhydrite a disparu et il reste seulement le quartz et des traces de calcite $CaCO_3$, ce qui témoigne d'une solubilisation partielle des carbonates ;

- dans les résidus des fractions suivantes de l'extraction séquentielle par palier, seul de quartz est identifiable par diffraction RX.

Le calcul de la perte de masse (fig. 3-II-8) pour chaque fraction met en évidence les importances pondérales relatives de chaque fraction :

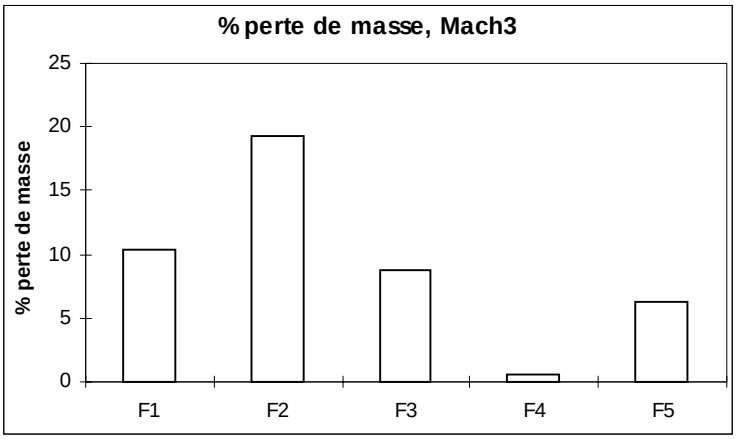


Fig. 3-II-8 : perte de masse lors de l'extraction séquentielle, mâchefers Mach3.

On note que la perte de masse totale atteint à peine plus de 45% de la masse totale de mâchefer, mettant en évidence une importante proportion réfractaire à «l'eau régale» composée principalement de verres, cailloux… A la différence des REFIOM, la perte de masse observée pour la première fraction ne correspond qu'à 10% de la masse initiale de mâchefer. Cela s'explique en grande partie par la faible quantité initiale de chlorures alcalins présents dans ces résidus. La perte de masse la plus importante est de 20% lors de la deuxième extraction en condition acide. Cette perte de masse correspond principalement à la solubilisation des carbonates. Les pertes de masse des fractions suivantes sont sensiblement identiques à celles observées sur les REFIOM, soit un peu moins de 10% pour les troisième et cinquième fractions et moins de 1% pour la quatrième fraction.

II-2-B. Les composés majeurs dans les extraits (mâchefers).

II-2-B-a. Quantités extraites, composés majeurs.

Les quantités des composés majeurs analysés dans chaque éluat de l'extraction séquentielle sont représentées sur la figure 3-II-9. Les incertitudes de mesures sont disponibles dans l'annexe 3.

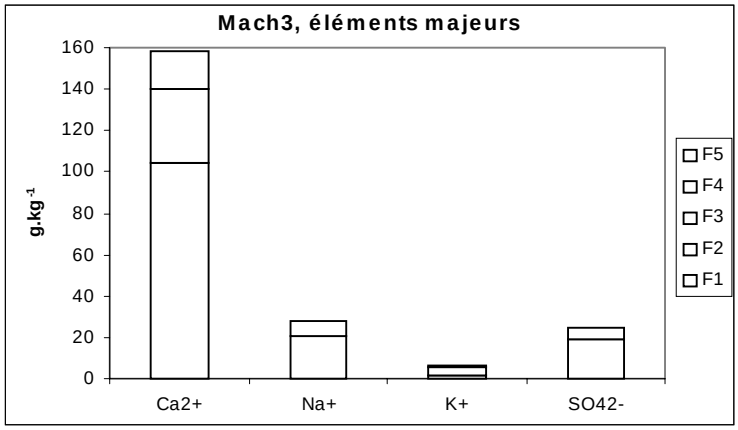


Fig. 3-II-9 : composés majeurs, mâchefers Mach3, ES par palier.

Globalement, la répartition de chaque composé majeur entre les différentes fractions de l'extraction séquentielle est à peu près identique à celle observée pour les REFIOM (*cf.* II-1-B-a). Cependant, les quantités totales de ces composés sont très différentes de celles

observées sur ces derniers résidus. On notera que l'ion calcium est présent en très grande quantité dans la deuxième fraction (plus de 100 $g.kg^{-1}$). Les ions sodium et sulfate sont principalement lessivés dans la première fraction.

II-2-B-b. Quantités relatives par fraction, composés majeurs.

Pour les mâchefers, l'étude des concentrations des composés dans chaque fraction ramenées à la perte de masse permet, en comparant ces données aux quantités extraites, de préciser l'importance d'un composé donné dans chaque fraction (fig. 3-II-10).

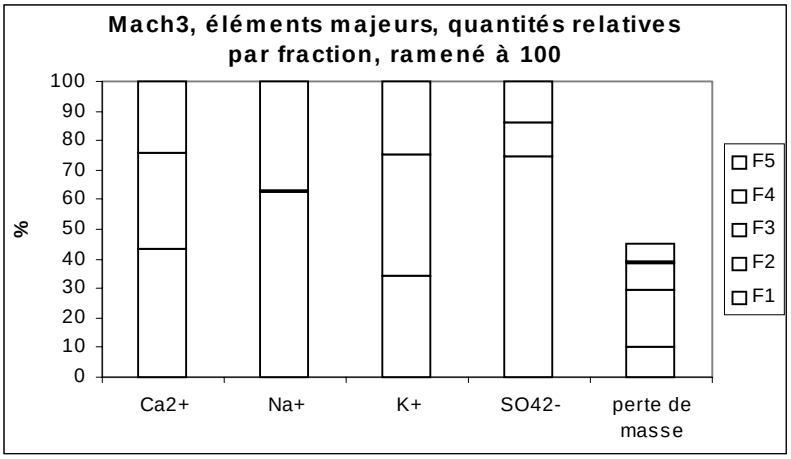


Fig. 3-II-10 : composés majeurs, quantités relatives à la perte de masse, Mâchefers Mach3, ES par palier.

Ainsi, on remarque que les ions potassium sont relativement concentrés dans la troisième fraction de l'extraction séquentielle (condition réductrice), ce qui semble donc mettre en évidence la présence d'oxydes associés à cet élément.

De même, comme dans le cas de REFIOM, on note que les ions sulfates entrent pour une part importante dans la composition de la quatrième fraction (extraction en condition oxydante).

Les quantités relatives des autres éléments (calcium et sodium), ramenées à la perte de masse, suivent la répartition des quantités de ces composés dans les extraits de l'extraction séquentielle et ne mettent pas en évidence un comportement ou une spéciation particulière.

II-2-C. Les éléments mineurs dans les extraits (mâchefers).

II-1-C-a. Quantités extraites, éléments mineurs.

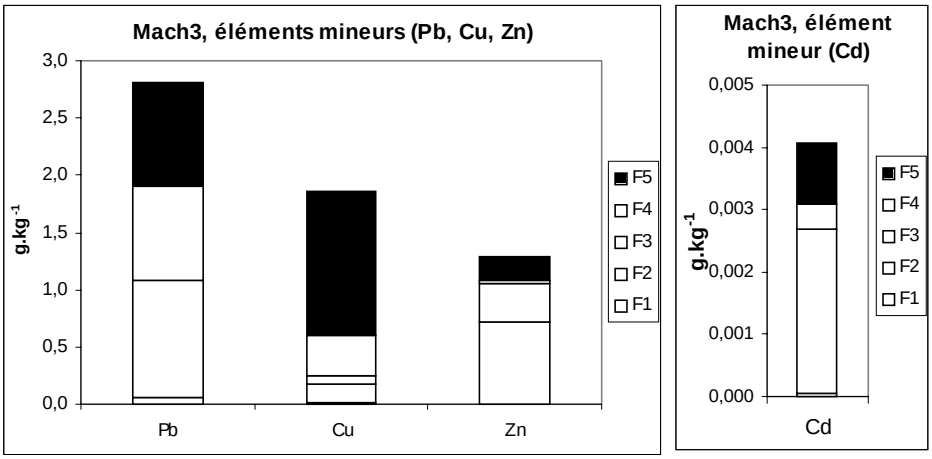


Fig. 3-II-11 : éléments mineurs, mâchefers Mach3, ES par palier.

Comme pour les REFIOM, les incertitudes de mesure sur ces analyses sont précisées en annexe 3.

Environ 40% du **plomb** total est mobilisé en condition acide (deuxième fraction). Le reste du plomb mobilisé se répartit quasi équitablement entre la troisième et la cinquième fractions (25 à 30% chacune).

Le cuivre est le seul métal dont l'importance atteint 20 à 25% du total dans la quatrième fraction (condition oxydante). Mais la majorité du **cuivre** dans les mâchefers est dans la cinquième fraction (60 à 70% du cuivre total). Cela pourrait être dû à des conditions cinétiques d'extraction insuffisantes dans la fraction précédente (F4) ou à du cuivre présent dans les mâchefers sous forme métallique (Cu^0).

La majorité du **zinc** et du **cadmium** (60 à 70%) est extraite en condition acide (pH = 5), dans la deuxième fraction. Environ 20% du zinc ou du cadmium sont libérés en condition réductrice (troisième fraction).

II-2-C-b. Quantités relatives par fraction (éléments mineurs).

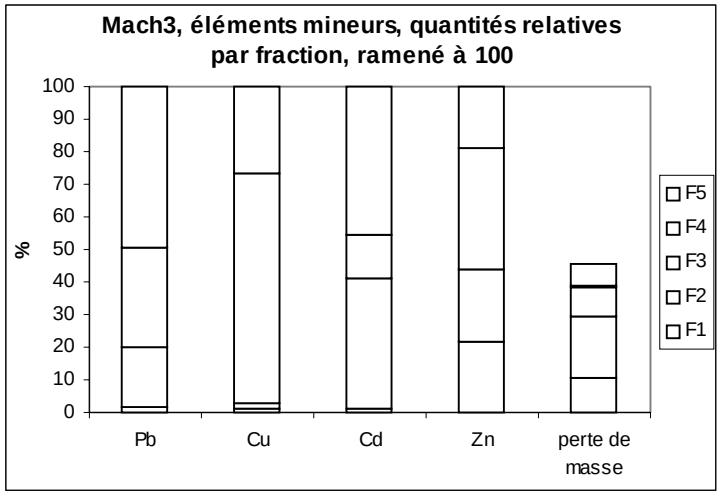


Fig. 3-II-12 : éléments mineurs, quantités relatives à la perte de masse, Mâchefers, Mach3, ES par palier.

L'analyse des quantités de métaux ramenées à la perte de masse dans chaque fraction (fig. 3-II-12) ne met pas en évidence, à l'exception du cuivre, un comportement particulier des métaux lors de l'extraction séquentielle qui n'aurait déjà été montré par l'étude des quantités extraites à chaque fraction. Tout au plus peut on noter que le cadmium est plus particulièrement concentré dans la cinquième fraction (peut-être présent sous forme métallique comme dans le cas du cuivre).

Le cuivre a un comportement particulier par rapport aux autres métaux, comme cela peut être noté en observant les quantités de ce métal mobilisées dans la quatrième fraction. L'importance relative de la quatrième fraction, dans la répartition de ce métal dans les mâchefers, est ici particulièrement mise en évidence car le cuivre est très lié à la matière organique oxydable présente dans ces résidus.

II-2-D. Test d'intégrité, bilan massique (mâchefer Mach3).

Comme pour les REFIOM, on comparera la somme des quantités des composés majeurs et des éléments mineurs extraits avec la perte de masse pour chaque fraction (tableau 3-II-4).

	F1	F2	F3	F4	F5
Perte de masse	104 $g.kg^{-1}$	193 $g.kg^{-1}$	88 $g.kg^{-1}$	7 $g.kg^{-1}$	63 $g.kg^{-1}$
Somme des quantités extraites (hors chlorures)	33 $g.kg^{-1}$	114 $g.kg^{-1}$	38 $g.kg^{-1}$	2 $g.kg^{-1}$	29 $g.kg^{-1}$
Somme des quantités extraites (avec chlorures)	46 $g.kg^{-1}$	139 $g.kg^{-1}$	38 $g.kg^{-1}$	2 $g.kg^{-1}$	29 $g.kg^{-1}$

Tableau 3-II-4 : comparaison entre la perte de masse et la somme des quantités des composés et éléments extraits (REFIOM Mi20/01).

Dans le cas des mâchefers, la perte de masse n'est pas égale à la somme des quantités extraites lors de l'extraction séquentielle, même en incluant les chlorures. Si l'incertitude importante sur les analyses des composés majeurs, comme sur la pesée des résidus après les extractions, peut en partie expliquer ces différences de résultats entre les deux méthodes de détermination de perte de masse, la composition complexe des mâchefers suggère que de nombreux autres éléments non analysés sont solubilisés dans les différentes fractions.

Ici encore, les constituants des mâchefers dissous dans la troisième et la quatrième fractions de l'extraction séquentielle ne peuvent pas être déterminés avec certitude.

II-3. Discussion.

II-3-A. Les REFIOM.

II-3-A-a. Analyse des solides, composés majeurs.

Les résultats d'analyse du solide (diffraction RX et MEB) (*cf.* tableau 3-II-1 et fig. 3-II-1) mettent en évidence les phénomènes suivants :

- à la première fraction (sorption-désorption, pH = 8-9), on note la disparition de l'halite (NaCl), de la sylvite (KCl), du $CaCl_2.xH_2O$ ($CaCl_2$ hydraté au contact de l'humidité de l'air en $CaCl_2.xH_2O$) et d'une façon générale de tous les chlorures alcalins, des traces de portlandite ($Ca(OH)_2$) issues de l'excès de réactif de neutralisation, du sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$), du sulfate de calcium amorphe et de l'anhydrite ($CaSO_4$). Cependant, pour ce dernier minéral, la dissolution est faible ($2 g.L^{-1}$) et contribue peu à l'augmentation des concentrations en ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans l'extrait. Cela représente une perte de masse d'environ 46% (*cf.* fig. 3-II-2). Voici les principales équations chimiques

globales en jeu lors de la première phase de l'extraction séquentielle :

$$NaCl_{(s)} \rightleftarrows Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad (3\text{-}1)$$

$$KCl_{(s)} \rightleftarrows K^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)} \qquad (3\text{-}2)$$

$$CaCl_2.xH_2O_{(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad (3\text{-}3)$$

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad (3\text{-}4)$$

$$CaSO_4.xH_2O_{(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + xH_2O_{(l)} \quad (x \leq 1/2) \qquad (3\text{-}5)$$

$$CaSO_{4(l)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (3\text{-}6)$$

- A la deuxième fraction (condition acide, pH = 5) on note la disparition de l'anhydrite et d'une grande partie de la calcite ($CaCO_3$). Le magnésium, provenant sans doute de $MgCO_3$ faiblement représenté et non détecté par diffraction RX, est également en grande partie solubilisé. Les carbonates sont donc majoritairement dissous. Cela représente une perte de masse d'environ 23% de la masse initiale (*cf.* fig. 3-II-2). Les principales équations chimiques globales en cours sont les suivantes :

$$CaCO_{3(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \qquad (3\text{-}7)$$

$$CaSO_{4(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \qquad (3\text{-}8)$$

$$MgCO_{3(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows Mg^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \qquad (3\text{-}9)$$

- A la troisième fraction (condition réductrice, pH = 2-2,5), si la dissolution d'oxydes de manganèse n'est pas avérée, des oxydes de fer sont sans doute réduits dans cette fraction (le fer, non représenté dans le tableau 3-II-1, est présent dans les REFIOM). Compte tenu des conditions de pH lors de cette extraction (pH $\approx$ 2) et en observant les différences entre les colonnes F2 et F3 dans le tableau 3-II-1 des résultats de MEB, on peut supposer la mise en solution de résidus de silico-aluminates de calcium ($xCaO.yAl_2O_3.zSiO_2$). La perte de masse de cette fraction représente environ 8,5% de la masse totale de REFIOM (*cf.* fig. 3-II-2). La première réaction (3-10) est liée au caractère réducteur de la solution d'extraction, tandis que la réaction (3-12) est liée au pH très bas de l'extraction :

$$Fe_2O_{3(s)} + 6H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightleftarrows 2Fe^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \qquad (3\text{-}10)$$

$$xCaO.yAl_2O_3.zSiO_{2(s)} + (2x+6y)H^+_{(aq)} \rightleftarrows xCa^{2+}_{(aq)} + 2yAl^{3+}_{(aq)} + zSiO_{2(s)} + (x+3y)H_2O_{(l)} \qquad (3\text{-}11)$$

- A la quatrième fraction (condition oxydante, pH = 6-6,5), la très faible perte de masse (0,2%) (*cf.* fig. 3-II-2) et les conditions particulières d'extraction de cette fraction ne permettent pas de déterminer avec précision les phases susceptibles d'être dissoutes. Cette perte de masse est peut être due à l'oxydation du carbone graphite, non dosable ici. Nous verrons cependant que cette fraction a une réelle importance de par les concentrations en certains métaux dans les extraits.

- à la cinquième fraction (attaque de la matrice, pH < 0), une importante partie des alumino-silicates sont dissous ainsi que des composés à base de calcium et de magnésium. Sans doute ces éléments sont-ils inclus dans les silico-aluminates amorphes ou mal cristallisés. La perte de masse de cette fraction représente environ 8% du résidu (*cf.* fig. 3-II-2). Après cette extraction, il ne reste guère dans le résidu que du quartz (SiO_2), des verres et des amorphes non identifiables.

II-3-A-b. Analyse des éléments mineurs.

Les analyses des éléments mineurs dans les extraits de l'extraction séquentielle réalisée sur des REFIOM (cf. fig. 3-II-5) mettent en évidence les résultats suivants :

Le plomb et le zinc ont à peu près les mêmes répartitions dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle. Ces deux métaux sont majoritairement mobilisés en condition acide dans la deuxième fraction et associés à des phases carbonatées comme la calcite ($CaCO_3$) et à l'anhydrite ($CaSO_4$) ;

Le cuivre est mobilisé pour près de 75% en condition acide, dans la deuxième fraction. Il est donc lié principalement à la calcite ($CaCO_3$) et à l'anhydrite ($CaSO_4$). Le cuivre est le seul métal analysé dont la proportion dans la quatrième fraction est notable La concentration relativement importante en ions sulfates analysée dans cette fraction peut laisser supposer la formation, en petite quantité, de brochantite ($Cu(OH)_6SO_4$) à partir de sulfate de cuivre et de portlandite lors de la neutralisation des fumées par le lait de chaux. Le soufre peut également être présent dans la quatrième fraction sous forme de ligands associés à des imbrûlés ;

Le cadmium, majoritairement extrait dans la première fraction, est sans doute associé à des chlorures. Le cadmium mobilisé dans la deuxième fraction est, comme les précédents métaux, vraisemblablement associé à la calcite ($CaCO_3$) et à l'anhydrite ($CaSO_4$).

II-3-B. Les mâchefers.

II-3-B-a. Analyse des solides, composés majeurs.

Comme pour les REFIOM, on a déduit des résultats précédents quelles phases minérales majeures se sont solubilisées au cours de l'extraction séquentielle. Aux proportions près, ces phases sont sensiblement identiques pour les deux types de résidus (REFIOM et mâchefers).

- à la première fraction, les chlorures alcalins (NaCl, KCl, $CaCl_2.xH_2O$…) sont entièrement solubilisés, ainsi que la portlandite ($Ca(OH)_2$), le sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$), le sulfate de calcium amorphe et une faible partie de l'anhydrite. Cela représente environ 10% de la masse totale du résidu (*cf.* fig. 3-II-8). Les réactions chimiques en jeux sont les mêmes que celles observées sur les REFIOM (*cf.* équations 3-1 à 3-6) ;

- à la deuxième fraction, les carbonates sont dissous à pH acide. Parmi ceux-ci, la calcite est prépondérante ($CaCO_3$) mais sa dissolution n'est pas complète dans les mâchefers, sans doute pour des raisons cinétiques (temps d'extraction trop court ?). L'anhydrite ($CaSO_4$) est également dissous en milieu acide. Ces composés minéraux entrent en compte pour 19% de la masse des mâchefers (*cf.* fig. 3-II-8). Les principales réactions chimiques sont identiques à celles observées sur les REFIOM (*cf.* équations 3-7 à 3-9) ;

- à la troisième fraction, en milieu réducteur et à pH très bas (pH $\leq$ 2,5), les oxydes de manganèse et surtout de fer sont attaqués. Le faible pH peut entraîner la mise en solution des oxydes de calcium, de sodium et/ou de magnésium associés à des silico-aluminates de calcium. Ces hypothèses sont appuyées par les résultats fournis par le MEB (*cf.* tableau 3-II-3), qui montrent une diminution des pourcentages élémentaires pour ces éléments entre la fin de la seconde fraction et la fin de la troisième fraction. Cette fraction représente environ 9% de la masse totale du résidu (*cf.* fig. 3-II-8) ;

- la quatrième fraction, qui représente les phases qui se solubilisent en milieu oxydant, est négligeable en terme de proportion massique par rapport au total de l'échantillon de mâchefers, soit environ 0,7% (*cf.* fig. 3-II-8). Compte tenu des erreurs d'échantillonnage et de mesure, ce chiffre est du même ordre de grandeur que la teneur en carbone organique mesurée par oxydation à haute température sur des mâchefers acidifiés (0,8%, *cf.* chapitre 2, tableau 2-

I-5). Il peut donc s'agir ici de matière organique oxydée selon la réaction (3-12) où le terme «CH_2O» correspond à la formule chimique générale employée pour la matière organique. :

$$(CH_2O)_n + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O \qquad (3\text{-}12)$$

Aucune phase cristallisée autre que le quartz n'est mise en évidence dans cette fraction. Cependant, on peut noter une nette diminution du rapport Al/Si entre la troisième et la quatrième fraction qui pourrait indiquer la mise en solution d'aluminates ;

- après l'attaque à l'eau régale pour obtenir **la cinquième fraction**, seul le quartz est détecté et identifié par diffraction RX. L'analyse des résultats de MEB met en évidence la disparition de silico-aluminates et d'amorphes, composés sans doute d'oxydes de calcium, de sodium et de magnésium ($x(Ca,Mg,Na_2)O.ySiO.zAl_2O_3$). Cette fraction correspond à environ 6% du poids initial des mâchefers (*cf.* fig. 3-II-8).

II-3-B-b. Analyse des éléments mineurs.

Les éléments mineurs analysés dans les extraits nous permettent de déterminer les spéciations des ces métaux traces :

La majorité du **plomb** (40%) est mobilisé dans la deuxième fraction, en condition acide, et donc lié principalement à la calcite et à l'anhydrite. Le reste du plomb est solubilisé lors de la troisième (25%) et de la cinquième fraction (30%). Ce métal peut alors être lié à des oxydes de calcium associés à des alumino-silicates.

Le **cuivre**, présent à hauteur de 25% dans la quatrième fraction, est sans doute associé aux molécules organiques présentes dans les mâchefers. Ce métal est en effet connu pour avoir une grande affinité pour les ligands organiques. La majorité du cuivre (60 à 70%) est mobilisé dans la cinquième fraction. Il est donc présent dans les mâchefers associé à des silico-aluminates ou sous forme de cuivre métal.

La plus grande partie du **zinc** et du **cadmium** est extraite en condition acide (pH = 5), dans la deuxième fraction. Ces métaux sont associés ici à la calcite et à l'anhydrite. Environ 20% du zinc ou du cadmium sont libérés en condition réductrice (troisième fraction), et associés à des oxydes ou aux carbonates qui n'ont pas été totalement solubilisés dans la deuxième fraction. Le reste du zinc et du cadmium, présent dans la cinquième fraction, doit être lié à des silico-aluminates.

II-4. Les extractions séquentielles par palier, conclusion.

La réalisation des extractions séquentielles par palier combinée à l'analyse des résidus solides de chaque fraction par diffraction RX et microscopie électronique à balayage a mis en évidence certaines caractéristiques des mâchefers et REFIOM.

Les phases minérales majoritaires qui subissent les différentes attaques lors de l'extraction séquentielle sont pour la plupart identifiées, directement ou indirectement. Le calcul de la perte de masse permet de juger de l'importance relative de ces phases.

Les spéciations particulières des métaux trace vis à vis des phases minérales sont mises en évidence. Ces informations constituent des données intéressantes pour prévoir le comportement des polluants métalliques dans des conditions spécifiques de stockage ou de valorisation.

Ainsi, par exemple, l'importance du cuivre dans la quatrième fraction est plus particulièrement évidente. Selon le type de résidu, ce métal peut être associé à des sulfates pour former la brochantite ($Cu(OH)_6SO_4$, dans les REFIOM), ou être lié à des ligands organiques (dans les mâchefers). Cette fraction, négligeable en terme de perte de masse, doit cependant être plus précisément définie car elle peut avoir un rôle important dans le comportement à long terme des résidus (plus particulièrement pour les mâchefers).

III. RESULTATS MIS EN EVIDENCE LORS DES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES SUR LES AUTRES RESIDUS (SANS EXTRACTIONS PAR PALIER).

Ces résultats étant sensiblement identiques à ceux mis en évidence lors des extractions séquentielles par palier, seules seront mentionnées les conclusions des analyses des extraits pour les deux grandes classes de résidus (REFIOM et mâchefers). Les résultats complets sont disponibles dans l'annexe 3. Ces mêmes résultats sont présentés en tableaux avec les

incertitudes analytiques dans la même annexe. Les cendres sous chaudière n'ayant pas été étudiées précédemment, les résultats des extractions séquentielles sont transcrits et analysés dans leur intégralité.

III-1. Les REFIOM.

Les résultats des extractions séquentielles sur les autres échantillons de REFIOM (CaL3, CaL1-2, Mi21/10, Mi03/02, NaSH et NaSec) ont confirmé et précisé les spéciations des différents composés analysés déjà mises en évidence lors des extractions par paliers :

- les chlorures alcalins (NaCl, KCl, $CaCl_2$) et les faibles quantités de métaux qui leur sont liés sont solubilisés dans la première fraction de l'extraction séquentielle. Seul le cadmium est extrait en quantité non négligeable dans la première fraction ;
- la plupart des métaux lourds présents dans les REFIOM sont extraits en conditions acides (deuxième fraction de l'extraction séquentielle, extraction à pH = 5) et donc associés en majorité aux carbonates (principalement la calcite) et à l'anhydrite ($CaSO_4$).
- les quantités de métaux mesurées dans les fractions suivantes (3 à 5) sont faibles.

III-2. Les mâchefers.

Les résultats issus des extractions séquentielles pratiquées sur les échantillons de mâchefers Mach1 sont équivalents à ceux mis en évidence sur les mâchefers Mach3. Les quelques différences de concentrations observées ne remettent pas en cause les quantités relatives de chaque composé ou élément analysé dans les différentes fractions. Comme pour les REFIOM, les chlorures alcalins (NaCl, KCl, $CaCl_2$) sont mis en solution dans la première fraction. La plupart des métaux lourds présents dans les REFIOM sont extraits en condition acide (deuxième fraction de l'extraction séquentielle, pH = 5) et donc probablement associés aux carbonates (calcite). Seul le cuivre, extrait en grande quantité dans la cinquième fraction, est présent sous forme de métal libre, ou lié à la matrice de silicates et silico-aluminates.

III-3. Les cendres sous chaudière.

III-3-A. Les composés majeurs.

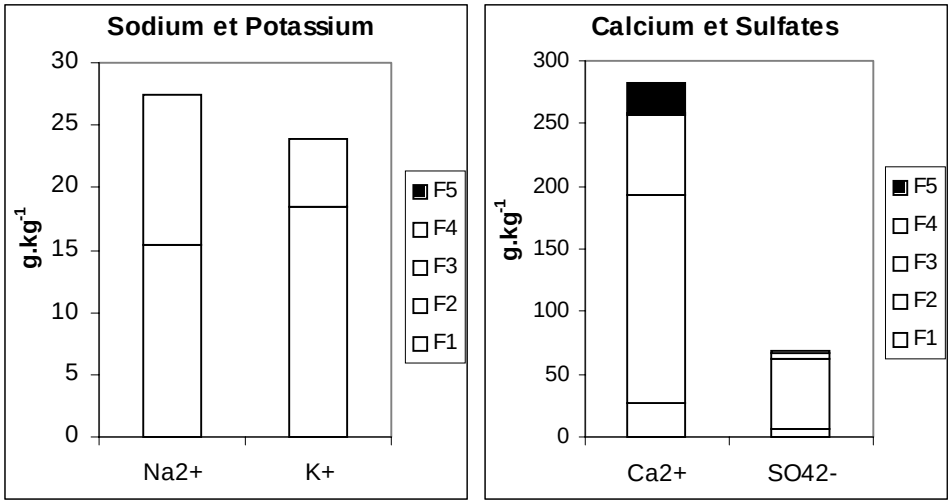


Fig. 3-III-1 : les composés majeurs dans les CSC.

Le sodium et le potassium (fig. 3-III-1, gauche) : le sodium présent dans la première fraction provient principalement de la dissolution rapide de l'halite (NaCl). Le potassium mobilisé dans la même fraction est issu de la dissolution de la sylvite (KCl). Bien que ces deux phases n'aient pas été détectées par diffraction RX sur des échantillons bruts, on peut supposer leur présence car les résultats de microanalyse X mettent en évidence la disparition du chlore et du potassium après lavage.

Le reste du sodium et du potassium est exclusivement mobilisé dans la troisième fraction. Ces deux éléments sont donc présents dans les cendres sous chaudière sous forme d'oxydes associés à des silico-aluminates.

Le calcium et les sulfates (fig. 3-III-1, droite) : dans les cendres sous chaudière, le calcium est principalement extrait dans la deuxième fraction (60% du total environ). Il a pour origine la dissolution de l'anhydrite ($CaSO_4$) et de la calcite ($CaCO_3$). Le calcium présent dans la première fraction provient de la dissolution de chlorures alcalins ($CaCl_2$/$CaCl_2.xH_2O$) ou de traces de portlandite ($Ca(OH)_2$). Le calcium présent dans la cinquième et dernière fraction a pour origine la dissolution d'oxydes de calcium liés à des silicates et silico-aluminates comme la gehlenite ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$).

Les ions sulfates sont extraits à plus de 80% dans la deuxième fraction de l'extraction séquentielle. Les ions sulfates présents dans la seconde fraction proviennent

vraisemblablement de la dissolution à pH=5 de l'anhydrite ($CaSO_4$). Les ions sulfates analysés dans la première fraction de l'extraction séquentielle ont pour origine la mise en solution du sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$), du sulfate de calcium amorphe et d'une portion mineure de l'anhydrite.

III-3-B. Les éléments mineurs.

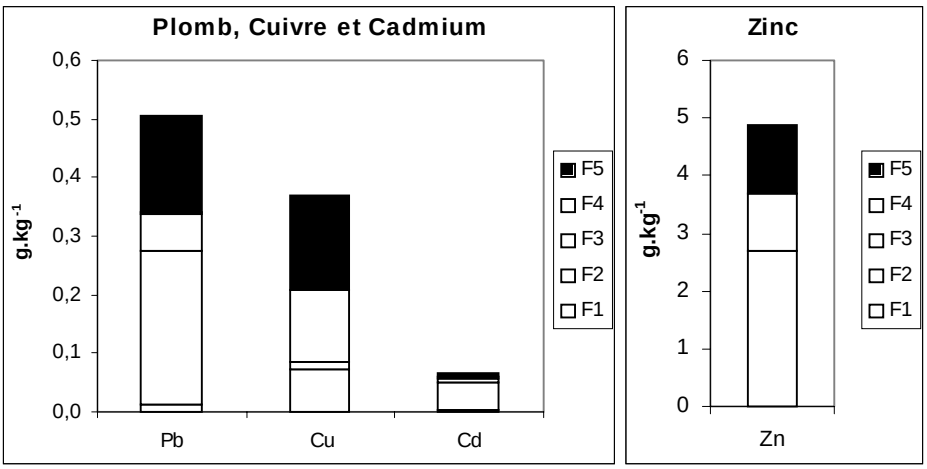


Fig. 3-III-2 : les éléments mineurs dans les CSC.

Le **zinc** (fig. 3-III-2, droite) est très concentré dans les cendres sous chaudière, avec près de 5 $g.kg^{-1}$.

Le **zinc** (fig. 3-III-2, droite), le **plomb** et le **cadmium** (fig.3-III-2, gauche) ont à peu près le même comportement lors de l'extraction séquentielle, à savoir qu'une très faible quantité de métal est mobilisée dans la première fraction (moins de 5% du total). La plus grande partie de ces métaux est extraite dans la deuxième fraction (extraction en condition acide). Ces métaux sont donc associés à des carbonates (calcite) ou à l'anhydrite ($CaSO_4$).

Le **cuivre** (fig.3-III-2, gauche) est un métal un peu particulier car il est présent en quantité assez importante dans la quatrième fraction (mobilisable en condition oxydante). Il pourrait donc être associé à des particules d'imbrûlés ou de cendres (carbone graphite) présentes dans les fumées d'incinération.

A l'exception du cadmium, les quantités des différents métaux mobilisés dans la cinquième fraction (résiduel) sont assez importantes. Ces métaux peuvent être sous forme de métal libre dans les cendres sous chaudière, ou bien être associés à des silico-aluminates.

III-3-C. L'extraction séquentielle des cendres sous chaudière, conclusion.

Les spéciations mises en évidence par les résultats de l'extraction séquentielle combinés aux analyses des échantillons solides par diffraction RX et MEB des cendres sous chaudière confirment la présence de chlorures et surtout de calcite. Les métaux lourds sont principalement associés aux carbonates et sont lessivables en conditions acides. Une quantité non négligeable de ces polluants est incluse dans la matrice de silicates et silico-aluminates (20 à 30% du total).

IV. LES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES, CONCLUSION.

L'extraction séquentielle est un outil intéressant pour déterminer la spéciation des élément mineurs (polluants métalliques) et des composés majeurs, cristallisés ou non. Combinée à des méthodes d'analyse du solide telles que la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage, cette méthode permet de mettre en évidence les relations entre les quantités de polluants mobilisées et les phases minérales qui sont solubilisées au fur et à mesure de l'extraction.

Les résultats suivants ont plus particulièrement été mis en évidence sur les échantillons de REFIOM et de mâchefers :

- les chlorures alcalins (NaCl, KCl, $CaCl_2$/$CaCl_2.xH_2O$), la portlandite ($Ca(OH)_2$), le sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$) et la sulfate de calcium amorphe sont solubilisés lors de la première fraction de l'extraction séquentielle. Ces phases minérales ne sont associés qu'à de faibles quantités de métaux (Zn, Pb ou Cu). Seul le cadmium, dans certains REFIOM, peut être présent en quantité assez importante sous forme de chlorure. Ce dernier cas s'explique par le fait que le cadmium est un métal rapidement volatilisé dans le four. Il se condense sous la forme de $CdCl_2$ à de basses températures lors de la création des REFIOM et en surface des particules ;
- les plus grandes quantités des métaux analysés présents dans les REFIOM et les mâchefers sont extraites en condition acide (deuxième fraction de l'extraction séquentielle, extraction à pH < 7). Ils sont donc associés à des carbonates (calcite principalement) et à l'anhydrite

($CaSO_4$) ;

- des quantités variables de métaux analysés sont mobilisables en conditions réductrices dans la troisième fraction de l'extraction séquentielle. Ces métaux sont soit associés à des résidus de carbonates non solubilisés dans la fraction précédente, soit associés des oxydes de fer présents en petites quantités, soit liés à des oxydes de calcium, magnésium ou potassium associés à des silico-aluminates ($xCaO.yAl_2O_3.zSiO_2$ par exemple). Ces derniers oxydes sont solubilisés à cause des conditions de pH très bas de cette fraction ($pH \leq 2,5$).
- La quatrième fraction est assez négligeable en terme de masse mais le cuivre est lié en assez grande quantité à cette fraction oxydable. Cette remarque est surtout valable pour les mâchefers où la matière oxydable, présente en quantité plus importante, correspond à de la matière organique ;
- la cinquième fraction de l'extraction séquentielle est composée principalement de phases minérales difficilement identifiables, mais comprenant sans doute des silico-aluminates amorphes ou mal cristallisés, liés à des oxydes ou non. Ces silico-aluminates sont associés à des faibles quantités de métaux dans les REFIOM. Cependant, ces quantités de polluants métalliques sont plus importantes dans les mâchefers, principalement en ce qui concerne le cuivre.

Le principal problème de validation de l'extraction séquentielle reste le manque de confirmation par les analyses du solide (diffraction RX) de la solubilisation des oxydes dans la troisième fraction et l'absence de détermination des phases oxydables supposées présentes dans la quatrième fraction de l'ES. Cependant, le protocole, du fait de sa généralité et malgré l'impossibilité de déterminer toutes les phases présentes, présente un intérêt pour une approche de la mobilité des métaux trace retenus par un support solide.

Les conditions chimiques mises en œuvre lors de chaque fractionnement peuvent-elles correspondre à des conditions réelles de stockage ou de valorisation et par là même offrir des renseignements sur le comportement des résidus d'incinération ? Nous nous attarderons plus particulièrement sur ce point dans le dernier chapitre (chapitre 5).

Le chapitre suivant (chapitre 4) présente le test d'extraction à pH imposé. Nous verrons quels résultats et commentaires apportent ce test réalisé sur des résidus d'incinération de déchets ménagers.

CHAPITRE 4 :

LES EXTRACTIONS A pH IMPOSE (OU EXTRACTIONS A pH-STAT).

I. LES TESTS D'EXTRACTION A pH IMPOSE.

II. RESULTATS PRINCIPAUX.

III. DISCUSSION.

IV LES EXTRACTIONS A pH IMPOSE, CONCLUSION.

Après une présentation de la bibliographie disponible sur le test d'extraction jusqu'à un pH imposé, également appelé «extractions à pH imposé» ou «extraction à pH-stat» (terme anglo-saxon), nous nous attarderons plus particulièrement sur les définitions de l'ANC (Acidic Neutralization Capacity ou capacité de neutralisation acide) ainsi que sur les phases minérales responsables de la basicité des résidus d'incinération. Nous décrirons également les différents protocoles d'extraction à pH imposé utilisés. Nous discuterons et comparerons en fonction des différents protocoles utilisés.

I. LES TESTS D'EXTRACTION A pH IMPOSE.

I-1. Généralités sur l'extraction à pH imposé.

Le processus de relargage de polluants issus des résidus d'incinération d'ordures ménagères met en œuvre des phénomènes complexes influencés par de nombreux facteurs comme la chimie des éléments majeurs, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la complexation, le rapport liquide/solide, le temps de contact ou l'activité biologique.

Il existe des publications internationales antérieures au protocole défini dans la norme XP ENV 12920 et qui peuvent constituer une base de travail pour la détermination du comportement à long terme des résidus d'incinération d'OM. Ainsi Kramer (1989) propose un «protocole de décision pour la caractérisation des métaux lessivables dans les déchets industriels».

Ce protocole en trois points se caractérise comme suit :

- le premier point tentera de répondre à la question suivante : *«si la totalité d'un métal donné, constituant du déchet, se libère (ou se lessive) sous sa forme la plus toxique, y aura-t-il contamination du milieu environnant avec risque de toxicité ?»*. La réponse à cette question implique la connaissance de la composition élémentaire du déchet, ou, dans l'optique de la norme XP ENV 12920, de sa carte d'identité (*cf.* chapitre 2), ainsi que l'évaluation de la toxicité du matériau.

- Si on répond par l'affirmative au premier point, le deuxième point met en œuvre une série de tests d'extraction afin de préciser quelle quantité et sous quelle forme le métal précédemment cité peut se libérer dans l'environnement. Kramer (1989) propose ainsi une série de tests d'extraction à pH maintenu et d'extraction séquentielle en deux fractions.
- Si la quantité de métaux libérés lors des tests effectués au deuxième point est susceptible de constituer effectivement un danger pour l'environnement, le troisième point propose de déterminer sous quelle forme (ou spéciation, ici au sens «état chimique») se libèrent les métaux pris en compte. Si la forme chimique (métal sous forme libre, complexée…) implique un caractère toxique, il convient alors de réaliser des tests d'écotoxicologie (dose létale 50, mésocosmes...).

Kramer (1989) insiste sur le fait qu'une batterie de tests doit être réalisée sur un déchet représentant *a priori* un danger de contamination pour l'environnement afin de caractériser ce potentiel polluant. C'est sur cette même hypothèse que Sawell et Constable (1989) puis Stegemann et Schneider (1991) ont bâti leurs travaux pour l'analyse de résidus d'incinération d'ordures :

Sawell et Constable (1989) qui travaillent sur des mâchefers, des cendres sous chaudière et des cendres volantes avec ou sans traitement de fumée, proposent comme série de tests :

- une attaque totale à l'eau régale et à l'acide fluorhydrique afin de connaître la composition élémentaire des résidus,
- des tests de lixiviations successives (ratio L/S = 20, avec agitation, pendant 18h) afin de relier les résultats des autres tests à une base normative officielle (Sequential Batch Extraction Procedure, ASTM Method No. D4793-88),
- des tests d'extraction séquentielle, donnant des informations sur le potentiel polluant et le comportement au stockage et dans le temps des résidus.

Stegemann et Schneider (1991) en travaillant uniquement sur des mâchefers, ont complété cette procédure par :
- des analyses de résidus solides par fluorescence X afin de déterminer les concentrations totales en métaux et en ions majeurs, ainsi que la quantité de carbone imbrûlé ;
- une extraction séquentielle afin de déterminer les quantités de métaux disponibles par lessivage selon les conditions de stockage ou de valorisation ;

- un test d'ANC (Acid Neutralization Capacity), qui permet, avec le test d'influence du pH en conditions stationnaires, d'étudier le rôle du pH dans le relargage des polluants ;
- un test d'extraction à l'équilibre (ratio L/S = 4, sous agitation pendant 20 jours), qui donne le «point zéro» de la pollution résultant des résidus (ou pollution à très court terme) ;
- des tests normalisés allemand (DIN 38414) et suisse (TVA), utilisés comme base réglementaire.

Ces deux dernières publications ont servi de base pour d'autres études traitant de l'intérêt de l'extraction séquentielle dans le cadre de la problématique du comportement à long terme des résidus d'incinération d'ordures ménagères. D'une façon générale, le concept de la «batterie de tests» pour caractériser les résidus d'incinération de déchets ainsi que leur comportement dans le temps en fonction de scénarios est maintenant communément accepté (*cf*. chapitre 5).

Au niveau européen, les travaux de standardisation (CEN) portant, d'une part sur la caractérisation des déchets et d'autre part sur la mise en conformité et le suivi sur le terrain, mettent en évidence le fait que les mécanismes de relargage d'éléments polluants issus de résidus d'incinération de déchets ne peuvent être déterminés par un test unique (Van der Sloot et al., 1989 ; Van der Sloot, 1990 ; Van der Sloot et al., 1994). Ainsi, la batterie de tests proposés par Van der Sloot comporte, entre autre, des tests d'extraction à pH maintenu, ce test donnant des informations sur les possibilités de dissolution des éléments mineurs.

En France, l'extraction à pH maintenu est préconisée par l'ADEME dans la «procédure d'évaluation des procédés de stabilisation» et développée actuellement par la société POLDEN INSAVALOR.

I-2. L'alcalinité et l'ANC (Acidic Neutralization Capacity).

I-2-A. Définitions, généralités.

La lixiviation à pH maintenu est le type même de test qui permet de déterminer l'alcalinité ou l'ANC (*Acidic Neutralization Capacity*) d'une solution et par extrapolation

d’un matériau.

Plusieurs définitions existent dans la littérature : les définitions s'appliquent en premier lieu aux eaux naturelles où l'ANC est déterminée par titrage de l’échantillon avec un acide fort jusqu'à un point d'équivalence choisi (généralement après la seconde acidité de l’acide carbonique). L’ANC est la somme des charges des espèces inactives en solution. Elle s’exprime en faraday par kilogramme ($F.kg^{-1}$), mais l’unité la plus commune est (abusivement) la mole par kilogramme ($mol.kg^{-1}$). On parle là aussi de réserve alcaline ou d'alcalinité.

Les capacités de neutralisation des acides (ou des bases) peuvent être définies par rapport à un état de référence qui correspond à un des points d’équivalence pour les protons. L’ANC mesure la concentration de toutes les espèces qui présentent moins de protons que l’état de référence choisi, moins la concentration de toutes le espèces qui possèdent des protons en surplus. En prenant comme exemple un système HA/A^- et pour état de référence l’état (HA, H_2O), on a :

$$ANC = [A^-] + [OH^-] - [H^+] \quad (4\text{-}1)$$

Dans un système carbonaté comportant les espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} (cas des eaux naturelles), on obtient pour le système de référence (H_2CO_3, H_2O) :

$$ANC = \text{alcalinité} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \qquad (4\text{-}2)$$

(d'après Sigg et al., 1992).

Cette définition est extrapolable à des résidus d'incinération de déchets ménagers : elle exprime alors la capacité d'un matériau à résister à un changement de pH (Chandler et al., 1997), ou également la quantité de protons «consommés» par le résidu pour atteindre un pH donné (Yan et al., 1999). L’ANC sera alors souvent confondue, à tort, avec le pouvoir tampon.

D'une façon plus générale et toujours dans le cas des résidus d’incinération, l'ANC est le nombre de milliéquivalents (ou de moles) d’acide fort (en général nitrique) par kilogramme de résidu nécessaire pour maintenir le pH d’une solution en contact avec les résidus à une

valeur donnée pendant un temps donné (Belevi et al., 1992 ; Lewin et al., 1996). Il s'ajoute alors une notion de dissolution de phase solide et de vitesse de dissolution, à la différence de la thermodynamique habituelle.

Chandler et al. (1997) ont précisé que la plupart des auteurs considèrent que l'ANC est le nombre de milliéquivalents d'acide nitrique nécessaire pour descendre le pH de 1 gramme de résidu à la valeur de 4,3 qui correspond au pH d'une eau carbonatée. D'autres prennent cependant comme référence la valeur de pH = 7 avec pour exemple d'application un volume de 45 L d'une solution d'eau acidifiée à l'acide carbonique (pH = 4,3) nécessaire pour faire diminuer de pH = 12 à pH = 7 un gramme de mâchefer.

L'ANC peut correspondre également au terme «réserve alcaline» proposé par certains auteurs (Derie, 1993), même si au sens strict cela est inexact.

La définition de l'ANC a également été précisée, dans le cadre de l'étude du potentiel polluant de résidus d'incinération d'ordures ménagères par Johnson et al. (1995) comme la somme des concentrations des principaux composés cationiques soustraite à la somme des concentrations des composés anioniques, au pH de lixiviation à l'eau distillée (ANC_{tot}), ou à un pH imposé (ex : $ANC_{7,5}$ à pH = 7,5). Cette définition se rapproche alors de celle proposée pour les eaux naturelles.

Ainsi, pour des mâchefers, on aura par exemple :

- au pH naturel de lixiviation à l'eau distillée (pH = 11 à 12,5), l'ANC_{tot} correspond à la somme des (hydr)-oxydes, silicates et carbonates principalement ; on ne tient pas compte des composés mineurs et de la protonation des anions organiques :

$$ANC_{tot} = [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + 3[Al^{3+}] + 3[Fe^{3+}] - [Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] - 3[PO_4^{3-}] \qquad (4\text{-}3)$$

- à pH = 7,5 les hydroxydes et les composés solubles et alcalins de silicates hydratés et carbonatés ne paraissent plus car les pKa sont inférieurs :

$$ANC_{7,5} = [OH^-] + [HCO_3^-] - [H^+] \qquad (4\text{-}4).$$

D'une façon générale, les courbes dites «d'ANC» montrées ici présenteront le pH d'une série d'extractions à pH imposé en fonction du nombre de moles de protons par

kilogramme de résidu (*cf.* I-3. Protocoles expérimentaux).

I-2-B. Composants influençant le pH d'extraction à l'eau et l'ANC dans les résidus d'incinération.

I-2-B-a. Les mâchefers.

Lors d'une extraction solide/liquide à l'eau réalisée avec des mâchefers, le pH initial se situe en général entre 10,5 et 12,5. Ce pH très basique est dû principalement à la présence d'hydroxyde de calcium formés par l'hydrolyse de CaO. Ainsi, un pH élevé lors d'une extraction solide/liquide à l'eau sur des mâchefers sera le témoin d'une bonne combustion des déchets (formation d'oxydes plus importante) (Chandler et al., 1997).

Yan et al. (1998b) ont précisé quelles phases minérales jouent plus particulièrement un rôle dans l'ANC de mâchefers d'incinération d'OM. Ils ont réalisé des expériences et des modélisations d'extractions à pH imposé sur des mâchefers sur une échelle de pH allant de pH = 12 à pH = 4 (une extraction à pH imposé à chaque pH entre ces deux valeurs, avec un pas de une unité). Les fractions réagissant principalement sont d'une part l'hydroxyde de calcium et le carbonate de calcium et d'autre part des oxydes/hydroxydes de silice et d'aluminium. Les phases minérales à base de calcium et de carbonates contribuent largement à l'ANC (et au pH élevé des extractions à l'eau). Les contributions des phases silicatées et des silico-aluminates sont plus complexes à mettre en évidence, car il existe des interactions multiples entre ces phases et beaucoup d'équilibres de solution entrent en jeu. Yan et al. (1998b) mettent aussi en évidence l'existence de phases dites «secondaires» (néoformées après dissolution des phases principales ou «primaires» et reprécipitation sous d'autres formes) jouant des rôles importants dans l'ANC.

Voici quelques phases primaires et les réactions de neutralisation qu'elles engendrent dans des extractions à pH imposé (en milieu acide) (Yan et al., 1999) :

- Gehlenite : $Ca_2Al_2SiO_{7(s)} + 10H^+_{(aq)} \rightleftarrows 2Ca^{2+}_{(aq)} + 2Al^{3+}_{(aq)} + H_4SiO_{4(aq)} + 3H_2O_{(l)}$ (4-5)
- Akermanite : $Ca_2MgSi_2O_{7(s)} + 6H^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2Ca^{2+}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} + 2H_4SiO_{4(aq)}$ (4-6)
- Calcite : $CaCO_{3(s)} + H^+_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)}$ (4-7)

$$\text{- Dolomite : } CaMg(CO_3)_{2(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + Mg^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^-{}_{(aq)} \quad (4\text{-}8)$$

$$\text{- Chaux : } CaO_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad (4\text{-}9)$$

$$\text{- Albite : } NaAlSi_3O_{8(s)} + 4H^+_{(aq)} + 4H_2O_{(l)} \rightleftarrows Na^+_{(aq)} + Al^{3+}_{(aq)} + 3H_4SiO_{4(aq)} \quad (4\text{-}10)$$

Yan et al. (1998a) ont montré l'intérêt de poursuivre les extractions à pH imposé sur un temps relativement long. Une titration à pH imposé pendant un temps court (quelques heures) sous-estime quelque peu l'ANC car on observe des réactions relativement lentes de dissolution de phases composant le résidu. Le facteur clé de l'ANC est la précipitation puis la redissolution des phases minérales contenant du calcium. Pour des mâchefers, il y a nécessité d'extraire à un pH maintenu pendant 200 heures pour atteindre 90% de l'ANC. Si l'extraction ne dure que 24 heures, seulement 60 à 80% de l'ANC sont atteints. Cependant, ces réactions lentes n'ont qu'une influence minime sur la capacité tampon des mâchefers (Yan et al., 1999).

Meima et Comans (1999) ont précisé que le pH des lixiviats de mâchefers est contrôlé majoritairement d'une part par les minéraux à base de calcium et d'autre part par la pression partielle en CO_2 de l'atmosphère en contact avec les résidus qui entraîne la carbonatation des mâchefers. Cependant, les minéraux aluminés solubles et les sulfates jouent également un rôle dans ce phénomène. Ces mêmes auteurs ont montré que des extractions à pH imposé comprenaient deux étapes : la première, de 24h environ, suffit pour atteindre l'équilibre dans les dissolutions des éléments. La seconde étape, qui peut durer plus d'une semaine, correspond à la néoformation de minéraux. Dans la simulation du comportement à long terme, la première étape est primordiale et peut suffire à l'étude des principaux mécanismes entrant en jeu dans le comportement à long terme des résidus.

Ces résultats et ce qu'ils impliquent ont inspiré, parmi d'autres, le CEN (Comité Européen de Normalisation) qui développe actuellement un protocole expérimental d'extraction paramétrique à pH imposé avec des temps d'extraction de plusieurs jours (minimum 48h).

I-2-B-b. Les REFIOM.

La plupart des REFIOM sont très alcalins et, par conséquence, la majorité des pH des lixiviats observés lors d'extraction à l'eau se situent entre 11 et 12,5. La capacité tampon des

REFIOM est en général équivalente à l'alcalinité. Le pH alcalin est imposé par les hydroxydes de calcium, de sodium et/ou de potassium. Les proportions respectives de ces hydroxydes dépendent principalement du type de traitement de fumées et du réactif de neutralisation utilisé (Chandler et al., 1997).

Le pH naturel des lixiviats (lixiviations à l'eau) de REFIOM est en général imposé par le réactif de neutralisation employé dans le procédé (ou process) de neutralisation des fumées ainsi que par les produits de ces neutralisations. Nous avons vu dans le chapitre 2 que les REFIOM issus d'un traitement à l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) impliquent un pH proche de 12,5 lors des lixiviations (REFIOM CaL3). Les REFIOM subissant un traitement à l'hydrogénocarbonate de sodium aboutissent à un pH de lixiviation à l'eau proche de 10,4 (REFIOM NaSH).

I-2-B-c. Les cendres sous chaudières.

Chandler et al. (1997) précisent que plus les fumées ont un parcours long après la combustion (chaudières, refroidisseurs, économiseurs), plus les particules ont le temps de s'enrichir en SO_2 par sorption (sulfatation). Ce phénomène a tendance à faire diminuer l'ANC des cendres sous chaudière. Les ANC observées sur les cendres sous chaudière étant souvent équivalentes à celles de mâchefers, elles ne seront pas étudiées ici.

I-2-C. Origine et devenir des polluants métalliques dans les résidus lors d'une extraction à pH imposé.

Les tests d'extraction à pH maintenu ont été utilisés avec succès pour caler des modéles mathématiques et informatiques simulant les processus géochimiques de relargage des polluants (logiciel MINTEQA par exemple). Cela a plus particulièrement permis de mettre en évidence les spéciations des polluants métalliques dans les résidus d'incinération et par conséquence les phases minérales passant en solution en fonction du pH (Van der Sloot et al., 1989).

I-2-C-a. Le cadmium.

En cas de présence en importante quantité d'ions chlorures (Cl^-), le cadmium formera des complexe avec le chlore ($[CdCl]^+$, $CdCl_2$, $[CdCl_3]^+$, $[CdCl_4]^{2-}$) très solubles à tous les pH

d'extraction. Ce phénomène pourra être observé sur les REFIOM plus particulièrement. Dans les mâchefers, le cadmium est majoritairement sous forme d'hydroxyde amorphe ($Cd(OH)_2$) et d'attavite ($CdCO_3$). Ces deux minéraux se dissolvent à des pH neutres et acides (Chandler et al., 1997).

I-2-C-b. Le cuivre.

Dans les résidus d'incinération, la ténorite (CuO) contrôle la solubilité du cuivre aux pH acides. Cependant, d'autres constituants peuvent intervenir. Ainsi, la présence de matière organique, principalement dans les mâchefers, augmente la solubilité de ce métal en formant des complexes organo-métalliques. A faibles pH, la formation de ces complexes est réduite par la protonation des groupements fonctionnels acide de la matière organique. Mais à pH élevé, la formation de complexes hydroxo ($[Cu(OH)]^+$, $Cu(OH)_2$, $[Cu(OH)_3]^-$) entre en compétition avec les organo-métalliques (Chandler et al., 1997).

I-2-C-c. Le plomb.

Aux pH élevés, l'hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$) contrôle la mise en solution de ce métal. La présence de ce composé minéral explique le caractère amphotère marqué de ce métal dans les résidus d'incinération d'OM (Chandler et al., 1997). Le plomb est alors en solution sous de multiples formes en fonction du pH, dont les plus communes sont le plomb libre (Pb^{2+}) et $HPbO_2^-$ (Tabaries, 1995).

Voici un exemple de dissolution/précipitation du plomb sous forme de $Pb(OH)_{2(s)}$ mettant en évidence le rôle de la complexation de différentes phases en solution et le caractère amphotère de ce composé solide (d'après Chandler et al., 1997) :

Dans cet exemple simplifié, on néglige les effets de la force ionique et l'activité est donc considérée égale à la concentration. Une phase solide qui présente un minimum de solubilité à pH neutre et des solubilités maximales aux pH bas et élevés (i.e. un solide ayant un caractère amphotère) est en équilibre avec une solution dont les ligands sont constitués d'anions hydroxyles (OH^-). Ces ligands forment des complexes solubles qui gardent le métal en solution à des valeurs de pH à la fois faibles et importantes.

Le système «phase solide/solution» est constitué de la phase solide $Pb(OH)_{2(s)}$ en équilibre avec le cation $Pb^{2+}_{(aq)}$ et les complexes hydroxylés du plomb en solution

($Pb(OH)^+_{(aq)}$, $Pb(OH)_2^0{}_{(aq)}$, $Pb(OH)_3^-{}_{(aq)}$ et $Pb(OH)_4^{2-}{}_{(aq)}$).

Les réactions d'équilibres sont les suivantes :

$\{Pb^{2+}_{(aq)}\} + \{H_2O_{(l)}\} \rightleftarrows \{Pb(OH)^+_{(aq)}\} + \{H^+_{(aq)}\}$ $\log K_1 = -7{,}70,$ (4-11)

$\{Pb^{2+}_{(aq)}\} + 2\{H_2O_{(l)}\} \rightleftarrows \{Pb(OH)_2^0{}_{(aq)}\} + 2\{H^+_{(aq)}\}$ $\log K_2 = -17{,}75,$ (4-12)

$\{Pb^{2+}_{(aq)}\} + 3\{H_2O_{(l)}\} \rightleftarrows \{Pb(OH)_3^-{}_{(aq)}\} + 3\{H^+_{(aq)}\}$ $\log K_3 = -28{,}09,$ (4-13)

$\{Pb^{2+}_{(aq)}\} + 4\{H_2O_{(l)}\} \rightleftarrows \{Pb(OH)_4^{2-}{}_{(aq)}\} + 4\{H^+_{(aq)}\}$ $\log K_4 = -39{,}49,$ (4-14)

$\{Pb(OH)_{2(s)}\} + 2\{H^+_{(aq)}\} \rightleftarrows \{Pb^{2+}_{(aq)}\} + 2\{H_2O_{(l)}\}$ $\log K_5 = 8{,}16.$ (4-15)

En prenant en compte les espèces individuelles hydrolysées en équilibre avec la phase solide, le résultat pour la première réaction devient :

$\{Pb^{2+}_{(aq)}\} + \{H_2O_{(l)}\} \rightleftarrows \{Pb(OH)^+_{(aq)}\} + \{H^+_{(aq)}\}$ $\log K_1 = -7{,}70,$ (4-16)

$+ \{Pb(OH)_{2(s)}\} + 2\{H^+_{(aq)}\} \rightleftarrows \{Pb^{2+}_{(aq)}\} + 2\{H_2O_{(l)}\}$ $\log K_5 = 8{,}16.$ (4-17)

$\{Pb(OH)_{2(s)}\} + \{H^+_{(aq)}\} \rightleftarrows \{Pb(OH)^+_{(aq)}\} + \{H_2O_{(l)}\}$ $\log K_A = 0{,}46$ (4-18)

On a alors :

$$\log\{Pb(OH)^+_{(aq)}\} = 0{,}46 - pH \quad (4\text{-}19)$$

qui forme l'équation de la droite (A) sur le graphe $\log\{Pb^{2+}_{(aq)}\} = f(pH)$ (*cf.* fig. 4-I-1). La connaissance de $\{Pb^{2+}_{(aq)}\}$ et du pH permet alors de déterminer si le plomb est sous forme dissoute $Pb(OH)^+_{(aq)}$, à gauche et en dessous de la droite (A), ou précipité en phase solide ($Pb(OH)_{2(s)}$, à droite et au dessus de la droite (A).

En reprenant le même processus pour les autres espèces individuelles hydrolysées en équilibre avec la phase solide, les résultats pour les équations 4-12 à 4-14 devient :

Pour l'équation (4-12) :

$$\log\{Pb(OH)_2^0{}_{(aq)}\} = -9{,}59 \quad (4\text{-}20)\ ;$$

pour l'équation (4-13) :

$$\log\{Pb(OH)_3^-{}_{(aq)}\} = -19{,}93 + pH \quad (4\text{-}21)\ ;$$

pour l'équation (4-14) :

$$\log\{Pb(OH)_4^{2-}{}_{(aq)}\} = -31{,}33 + 2pH \quad (4\text{-}22).$$

Ces équations correspondent respectivement aux droites (B), (C) et (D) sur le graphe

$\log\{Pb^{2+}_{(aq)}\} = f(pH)$ (*cf.* fig. 4-I-1).

Pour terminer, on étudie l'équilibre entre $\{Pb^{2+}_{(aq)}\}$ et $\{Pb(OH)_{2(s)}\}$. On a ainsi :

$$10^{8,16} = \frac{\{Pb_{2+(aq)}\}\{H_2O_{(l)}\}^2}{\{Pb(OH)_{2(s)}\}\{H^+_{(aq)}\}^2} \qquad (4\text{-}23)$$

soit :

$$\{Pb^{2+}_{(aq)}\} = 10^{8,16}\{H^+_{(aq)}\}^2 \qquad (4\text{-}24)$$

et en prenant le log de cette dernière équation :

$$\boxed{\log\{Pb^{2+}_{(aq)}\} = 8,16 - 2pH \qquad (4\text{-}25)}$$

qui correspond à la droite (E) sur le graphe $\log\{Pb^{2+}_{(aq)}\} = f(pH)$ (cf. fig. 4-I-1).

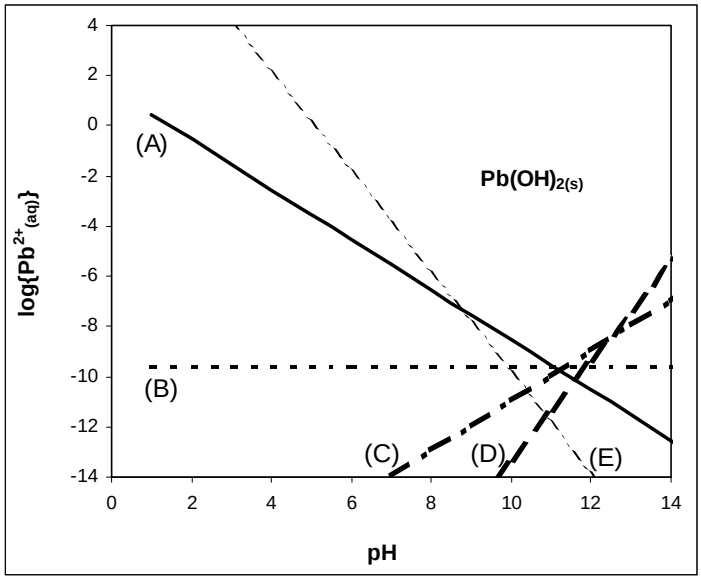


Fig. 4-I-1 : graphe $\log\{Pb^{2+}_{(aq)}\} = f(pH)$, mise en évidence de l'équilibre entre $Pb(OH)_{2(s)}$ et $\{Pb^{2+}_{(aq)}\}$, $\{Pb(OH)^{+}_{(aq)}\}$, $\{Pb(OH)_2{}^{0}_{(aq)}\}$, $\{Pb(OH)_3{}^{-}_{(aq)}\}$ et $\{Pb(OH)_4{}^{2-}_{(aq)}\}$.

Le graphe met bien en évidence le minimum de solubilité de l'hydroxyde de plomb aux environs de pH = 11. En résolvant simultanément toutes les équations d'équilibres, on met en évidence les espèces aqueuses majoritaires en équilibre avec la phase solide en fonction de $\{Pb^{2+}_{(aq)}\}$ et $\{H^+_{(aq)}\}$ (i.e. principalement en fonction du pH) (*cf.* fig. 4-I-2) :

- quand le pH est bas ($0 < pH < 9$) et que les ions OH^- ne sont pas abondants (10^{-14} à 10^{-5}M), $Pb^{2+}_{(aq)}$ est majoritaire ;
- quand le pH est entre 8 et 11 et que les ions OH^- sont un peu plus abondants (10^{-3} à 10^{-5}M), $Pb(OH)^{+}_{(aq)}$ est majoritaire.
- quand le pH est proche de 11, $Pb(OH)_2{}^{0}_{(aq)}$ est majoritaire ;
- quand le pH est entre 11 et 12 et que les ions hydroxydes sont très abondants (10^{-2} à 10^{-3}M),

$Pb(OH)_3^-{}_{(aq)}$ est majoritaire ;

- enfin, quand le pH est très élevé (12 < pH < 14) et que les ions OH^- sont très abondants (10^{-2} à 1M), $Pb(OH)_4^{2-}{}_{(aq)}$ est majoritaire.

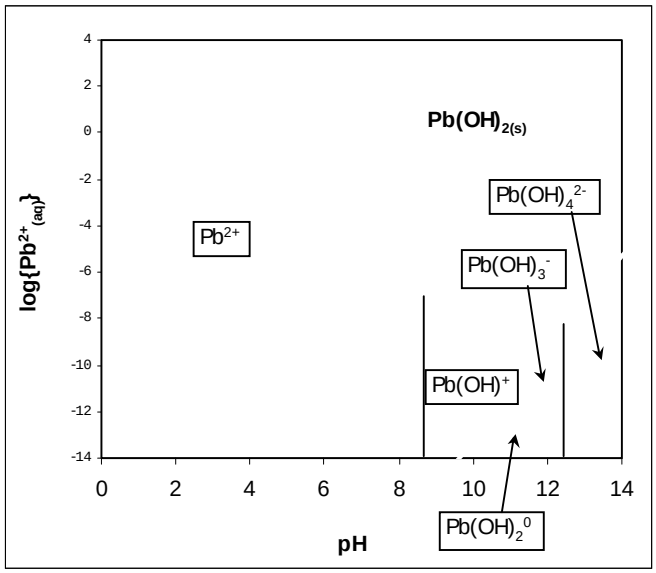


Fig. 4-I-2 : espèces du plomb les plus abondantes en fonction du pH (cas du $Pb(OH)_{2(s)}$).

Comme $Pb(OH)_{2(s)}$ est à la fois soluble aux pH acide et basique, cette phase solide est considérée comme «amphotère». Un tel phénomène s'observe également sur d'autres métaux comme le zinc ou le cadmium.

Cependant, d'autres phases minérales composées de plomb interviennent également dans la spéciation de cet élément en fonction du pH. Ainsi, aux pH acides, les composés minéraux contenant du plomb qui sont dissous sont principalement des oxydes de plomb (Pb_2O_3) et le carbonate de plomb ($PbCO_3$). Enfin, on peut citer la présence dans les résidus d'incinération de sulfate de plomb ($PbSO_4$) dont la mise en solution est indépendante du pH, sauf aux pH très acides (Fendeleur S. et al., 1998). D'autres équilibres de solubilité sont alors à prendre en compte, comme dans le cas des eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1981).

I-2-C-d. Le zinc.

Le zinc a un comportement de mise en solution en fonction du pH sensiblement identique à celui du plomb. Il est présent dans les résidus sous forme d'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) qui se dissocie en solution aux pH élevés pour former des complexes anioniques d'hydroxyde ($HZnO^{2-}$) et du zinc libre. Aux pH intermédiaires (12 > pH > 6), la zincite (ZnO)

contrôle la mise en solution de ce métal. A pH acide (pH < 6), les formes silicatées du zinc ($ZnSiO_3$) sont solubilisées (Chandler et al., 1997).

I-3. Protocoles expérimentaux.

Les courbes d'ANC (ou [concentration] = f(pH)) sont obtenues en réalisant une série de plusieurs extractions à pH imposé avec une extraction à chaque pH voulu.

I-3-A. Extraction à pH maintenu ou extraction à pH imposé ?

Deux types de protocole pour les extractions à pH imposé et maintenu sont communément employés.

La première méthode, dite à **pH maintenu** au sens strict, consiste à réaliser l'extraction liquide/solide en mettant des échantillons identiques du résidu dans des récipients avec des volumes identiques de solution, mais dont les titres d'acide sont variables et fixés à priori. On réalise l'extraction pendant un temps donné, une fois le pH atteint et maintenu ($\Delta pH \leq 0,1$ u. pH).

Le second type de protocole, dite à **pH imposé** ou pH-stat, consiste à ajouter de l'acide concentré dans le récipient contenant l'échantillon de résidu et un volume fixé d'eau (ratio L/S initial identique) jusqu'à obtention du pH voulu. On maintient alors le pH pendant un temps donné en ajoutant si nécessaire de l'acide à l'aide d'un appareil à pH-stat (ou d'une burette automatique) par exemple. Cette méthode implique une variation sensible du ratio L/S en fonction de l'ajout d'acide dont il faut tenir compte. C'est cette dernière technique qui a été adoptée à cause de sa simplicité de mise en œuvre.

I-3-B. Les extractions de trois heures.

Afin d'obtenir rapidement des courbes d'ANC, nous avons utilisé un premier protocole avec des extractions durant trois heures :

- on prélève 2 g de résidu solide broyé ;
- on ajoute 200 mL d'eau déionisée (qualité milliQ) (ratio L/S initial de 100) ;

- on atteint le plus rapidement possible le pH voulu en ajoutant de l'acide nitrique concentré (13M) ou à 10% (v/v) au moyen d'un titrimètre/pHstat Radiometer (burette automatique reliée à une électrode pH). Le pH est maintenu à sa valeur de consigne par des ajouts automatiques d'acide si nécessaire pendant le temps d'extraction.
- l'extraction a lieu sous bullage d'azote en continu et sous agitation continue (agitateur magnétique + barreau aimanté) et à température ambiante (25°C). Le bullage d'azote permet d'éviter une carbonatation du mélange et donc une diminution non négligeable du pH lors de l'extraction. Ce phénomène peut être important, surtout à des pH d'extraction élevés (Fournier et al., 1995). Les résidus sont broyés pour favoriser les échanges, les réactions de dissolution et de reprécipitation entre les composés du résidu et la solution.

On peut également utiliser de la soude en solution (NaOH) si, au lieu de le diminuer, on désire augmenter le pH d'extraction. On parlera alors de BNC (*Basic Neutralization Capacity*). Après l'extraction, on filtre l'ensemble «solution + résidus» sur filtre plan de porosité 0,45 µm.

Ce protocole donne une bonne approximation de l'ANC sur les résidus étudiés. Plusieurs extractions peuvent être réalisées dans la journée et le volume extrait est suffisant pour toutes les analyses voulues. Le protocole a été appliqué sur les résidus suivants : REFIOM NaSH et CaL3, mâchefers Mach3 et Mach1. L'analyse commune des éléments majeurs et mineurs permet de préciser les phases minérales présentes (notamment avec l'analyse des ions Cl^- qui n'était pas possible en extraction séquentielle) et d'évaluer les spéciations des éléments mineurs dans les résidus.

I-3-C. Les extractions selon le protocole CEN «influence du pH en conditions stationnaires».

C'est sur la base des travaux préliminaires de la CEN (Commission Européenne de Normalisation CEN/TC 292, WG 6 comportement à long terme) que le protocole suivant, avec un ratio solide/liquide plus faible et un temps d'extraction plus important, a été adopté (d'après le P.V. de mars 1999) :
- on prélève 10,0 ± 0,1g de mâchefers broyés et secs (Mach3) (DL_{50} = 0,2 mm environ) ;
- on ajoute 100 mL d'eau qualité milliQ (ratio L/S initial de 10) ;

- l’ensemble «résidu + solution» est mis en agitation continue (agitateur magnétique) sous azote pour éviter l’absorption du CO_2 atmosphérique ;

Une fois ces conditions réunies, on met en agitation le mélange mâchefers/eau (sans ajout d’acide). On note le pH après 15 minutes, et l'extraction à pH imposé peut commencer, avec de l'acide nitrique (HNO_3) concentré (13M) ou dilué (5M) ou avec de l’acide acétique (CH_3COOH) concentré (19M) ou dilué (5M), selon le pH de consigne désiré. Après un temps en général inférieur à 15min, le pH de consigne est maintenu et l'extraction à pH imposé proprement dite commence (t_0 = 0min). Le pH est atteint à l'aide d'un titrateur automatique Radiometer constitué d'une autoburette ABU80, d'un titrateur TTT80 et d'un pHmètre PHM82 relié à une électrode pH combinée Osi. Le volume d'acide injecté ainsi que le pH sont notés tout au long de l'extraction sur un traceur relié au titrateur automatique (courbe pH = f(volume d'acide)).

Après 24h, on note le volume d'acide, concentré ou 5M, utilisé pour maintenir le pH à la valeur de consigne (t_1 = 24h). Après 48h, on note le volume d'acide utilisé pour maintenir le pH à la valeur de consigne (t_2 = 48h). Si le volume injecté entre t_1 = 24h et t_2 = 48h est inférieur de 10% du volume injecté entre t_0 = 0 et t_1 = 24h, on considère que l'état stationnaire est atteint et l'extraction est arrêtée. Dans le cas contraire, on continue l'extraction pendant 24h supplémentaires et ainsi de suite.

On veillera à ce que, durant toute la durée de l’extraction, le ratio liquide/solide ne dépasse pas 11. En cas de dépassement de ce ratio maximum, on recommence l’extraction avec un acide plus concentré.

D’une façon générale, les extractions réalisées avec de l’acide nitrique (acide fort) ont duré 48h (sauf exception) et les extractions réalisées avec de l’acide acétique (acide faible) ont duré 72h.

II RESULTATS PRINCIPAUX.

II-1. Extractions à pH imposé de trois heures.

Les extractions à pH imposé de trois heures ont été appliquées sur deux échantillons de REFIOM (NaSH, avec un traitement des fumées semi-humide au $NaHCO_3$ et CaL3, avec un traitement des fumées semi-humide au $Ca(OH)_2$) et sur deux échantillons de mâchefers (Mach1 et Mach3). Ne sont présentés ici que les résultats sur les REFIOM CaL3 et les mâchefers Mach3. Les résultats des extractions réalisées sur les deux autres résidus, souvent redondants avec ceux présentés ici, sont exposés en détails dans l'annexe 4.

II-1-A. Les REFIOM CaL3.

Les extractions réalisées sur les REFIOM CaL3 vont d'un pH minimum de 0,5 avec ajout d'acide nitrique, à un pH maximum de 13,7 avec ajout de soude (NaOH). Le pH naturel d'extraction sans ajout d'acide ou de base est de 12,3 pour ces REFIOM.

II-1-A-a. Les composés majeurs.

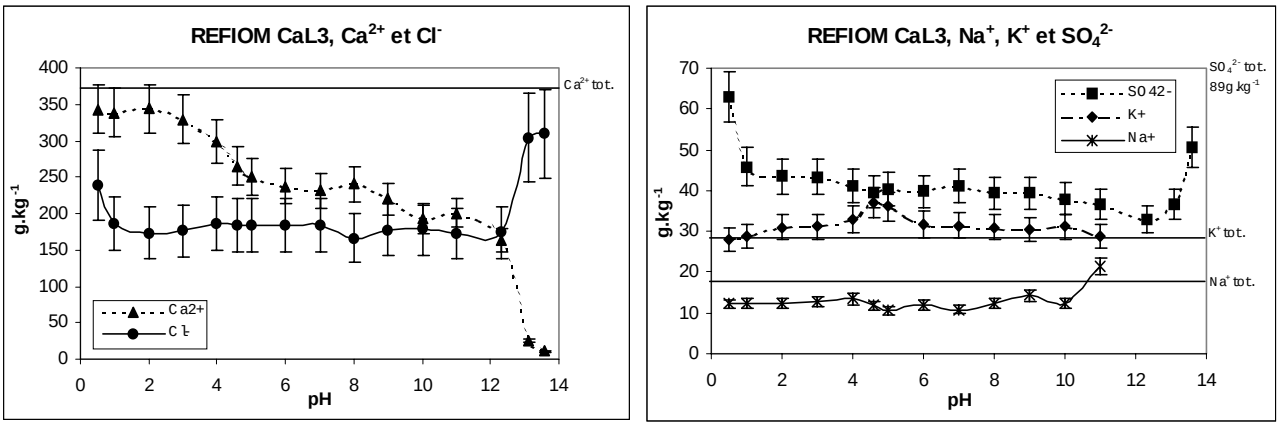


Fig. 4-II-1 : pH imposé, REFIOM CaL3, composés majeurs

L'évolution de la quantité d'ions **calcium** (fig. 4-II-1, gauche) extraits dans les lixiviats dépend fortement du pH : plus le pH diminue, plus la concentration en ions calcium augmente

et cela de façon presque constante. Les très faibles concentrations de calcium aux pH basiques s'expliquent par un artefact créé par la soude lors de la mesure par volumétrie. La soude fortement concentrée dans le lixiviat empêche également une analyse fiable par chromatographie ionique. En dessous de pH = 3, la quasi totalité du calcium est solubilisée pour les REFIOM CaL3.

La quantité d'ions **potassium** (fig. 4-II-1, droite) extraits reste constante quel que soit le pH d'extraction (entre 25 et 40 $g.kg^{-1}$). Comme pour le potassium, la quantité d'ions **sodium** (fig. 4-II-1, droite) extraits reste à peu près constante en fonction pH (entre 10 et 25 $g.kg^{-1}$). Les quantités mobilisées de ces deux ions sont sensiblement du même ordre de grandeur que les concentrations totales de ces éléments dans les REFIOM. La totalité du sodium et du potassium est donc solubilisée dès le pH naturel d'extraction à l'eau sans ajout d'acide ou de base.

Les quantités de **chlorures** (fig. 4-II-1, gauche) extraites sont à peu près constantes en fonction du pH (185-200 $g.kg^{-1}$). On note cependant une légère augmentation de cette quantité extraite aux très faibles pH (pH = 2 à pH = 0,5), allant jusqu'à 250-270 $g.kg^{-1}$ de chlorures extraits à pH = 0,5. L'augmentation brutale de la concentration en chlore dans les lixiviats de pH = 13,1 et pH = 13,7 pour les REFIOM CaL3 (> 300$g.kg^{-1}$) semble également provenir d'un artefact lors de la mesure des chlorures par volumétrie à ces valeurs inhabituelles de pH.

On observe de façon générale, pour les deux types de REFIOM, une légère tendance à l'augmentation de la quantité d'ions **sulfates** (fig. 4-II-1, droite) extraits en fonction de la diminution du pH lors des lixiviations : de 33 $g.kg^{-1}$ à pH = 12,3 à 46 $g.kg^{-1}$ à pH = 1 pour les REFIOM CaL3.

II-1-A-b. Les éléments mineurs.

Les graphes représentant les quantités de métaux mobilisés en fonction du pH sont représentés en échelle logarithmique pour les REFIOM CaL3 (fig. 4-II-2). L'emploi de l'échelle logarithmique permet de mieux mettre en évidence les métaux amphotères qui sont mobilisés à la fois aux pH bas et aux pH élevés.

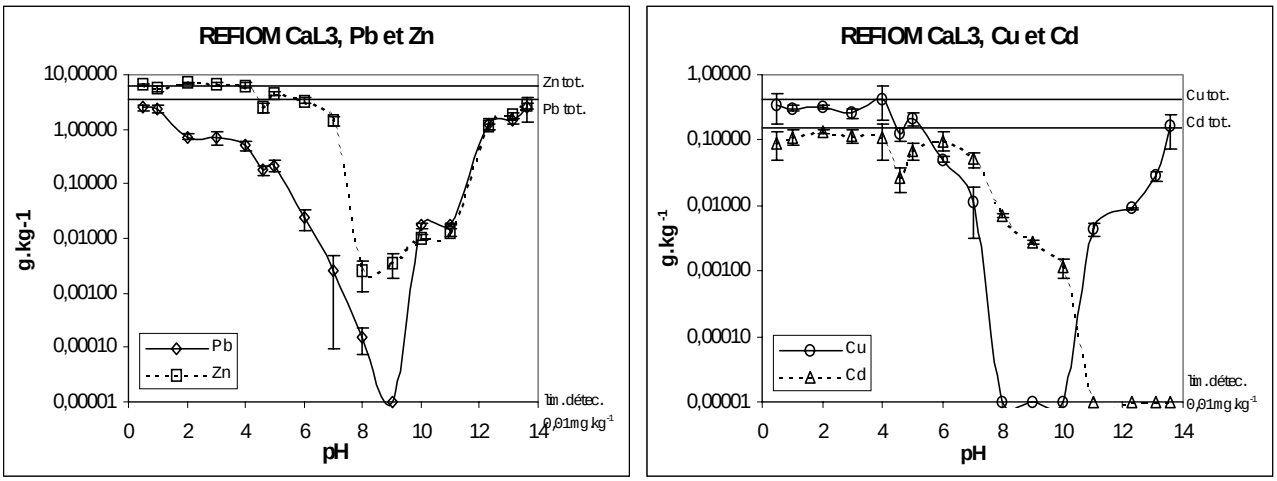


Fig. 4-II-2 : pH imposé, REFIOM CaL3 (échelle logarithmique), éléments mineurs.

A l'exception du cadmium, on note globalement un minimum de solubilité des métaux entre pH = 8 et pH = 10. L'échelle logarithmique met en évidence sur ces deux graphes le caractère amphotère du plomb, du zinc et du cuivre.

La courbe du cadmium ne montre pas un comportement amphotère. Les données de la littérature mettent en évidence des courbes du cadmium solubilisé en fonction du pH d'aspect similaire à celle présentée ici (Van der Sloot H.A. et al., 1997 ; Chandler A.J. et al., 1997).

On note que le minimum de solubilité varie quelque peu selon le métal considéré : entre pH = 8 et pH = 10 pour le cuivre, au dessus de pH = 11 pour le cadmium, à pH = 9 pour le plomb et entre pH = 8 et pH = 11 pour le zinc.

Pour presque tous les métaux, la concentration totale dans le résidu est atteinte lors des lixiviations aux pH extrêmes (acide et basique), à l'exception du cadmium en milieu basique. Pour la plupart, ces résultats concordent avec ceux de minéralisation (*cf.* chapitre 2, «III-4-E. La minéralisation sur les REFIOM, résultats»).

II-1-B. Les mâchefers (échantillons Mach3).

II-1-B-a. Les composés majeurs.

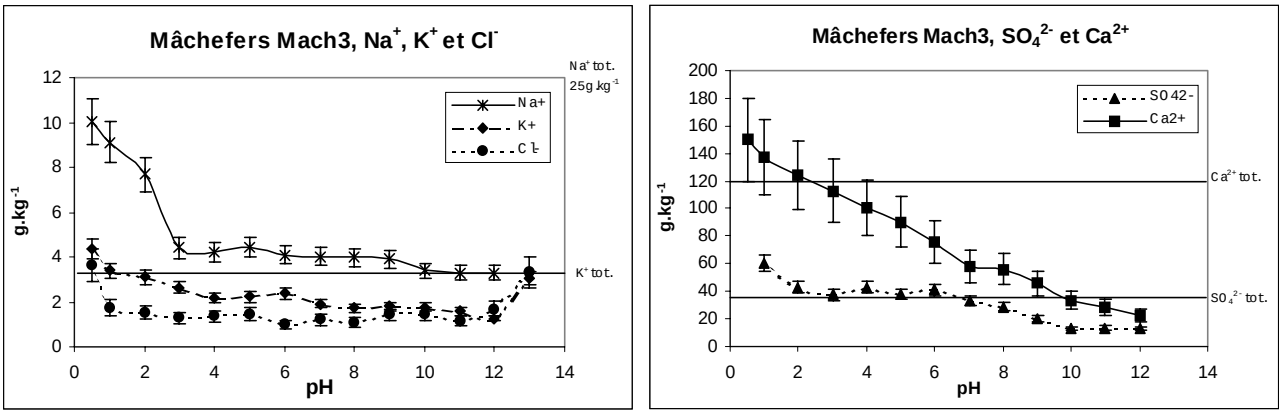


Fig. 4-II-3 : pH imposé, mâchefers Mach3, composés majeurs.

On note que la quantité d'ions **calcium** (fig. 4-II-3, droite) extraits dans les lixiviats varie presque linéairement en fonction du pH : plus le pH diminue, plus la concentration en ions calcium augmente.

La quantité de **potassium** (fig. 4-II-3, gauche) extrait dans les mâchefers en fonction du pH varie entre 1,5 et 4 $g.kg^{-1}$. Ces variations ne sont pas significatives compte tenu des faibles quantités de potassium libéré et proviennent principalement du manque de précision des analyses.

Comme dans le cas du potassium, les variations des quantités de **chlorures** (fig. 4-II-3, gauche) extraits en fonction du pH s'expliquent par le manque de précision de la méthode analytique. La quantité de chlore extrait est à peu près constante en fonction du pH (6 ± 2 $g.kg^{-1}$).

La quantité extraite d'ions **sodium** (fig. 4-II-3, gauche) reste à peu près constante entre pH = 12 et pH = 4 (entre 2 et 4 $g.kg^{-1}$ de résidu). En dessous de pH = 4, on observe une augmentation constante de la quantité de sodium extrait en fonction de la diminution du pH.

L'échantillon Mach3 mobilise entre 5 et 10 $g.kg^{-1}$ d'ions **sulfates** (fig. 4-II-3, droite), avec une tendance à l'augmentation de la quantité extraite avec la diminution du pH, principalement entre pH = 10 et pH = 6.

II-1-B-b. Les éléments mineurs.

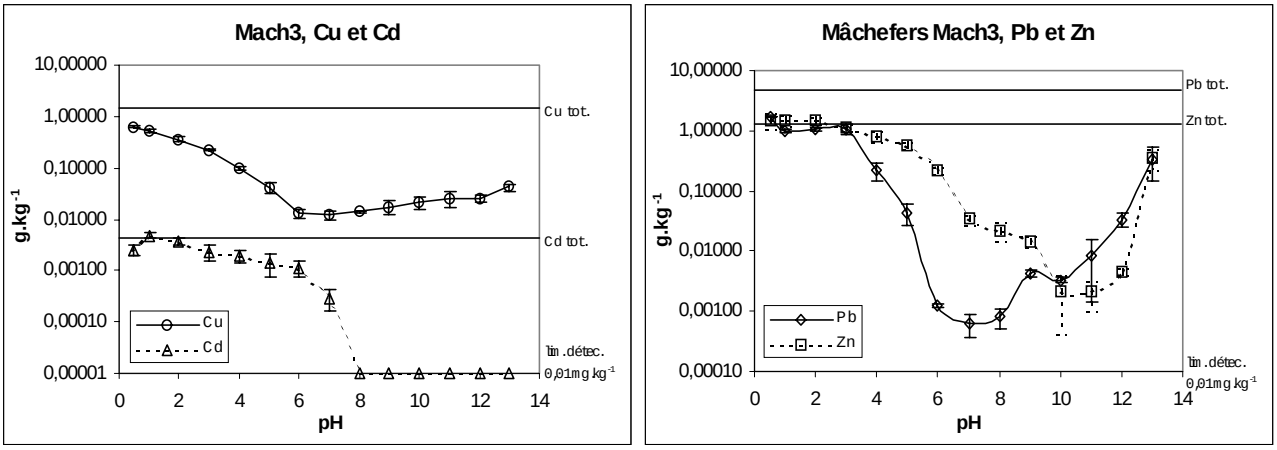


Fig. 4-II-4 : pH imposé, mâchefers Mach3, éléments mineurs (échelles logarithmiques).

Le caractère amphotère du **cuivre** (fig. 4-II-4, gauche) est très peu marqué lors de l'extraction à pH imposé de trois heures. La mobilisation du cuivre est très faible et minimale entre pH = 6 et pH = 8 (11-14 $mg.kg^{-1}$). En dessous de pH = 5 (milieu acide), cette mobilisation augmente assez rapidement en fonction de la diminution du pH pour atteindre quasiment la totalité du cuivre contenu dans ce mâchefer (0,6 $g.kg^{-1}$) à pH = 1. Au dessus de pH = 8, en milieu basique, l'augmentation de la mobilisation parallèlement à celle du pH est plus modérée mais sensible (jusqu'à 40 $mg.kg^{-1}$).

Compte tenu des très faibles concentrations en **cadmium** (fig. 4-II-4, gauche) dans les lixiviats de mâchefers et des limites de détection des appareils d'analyses sur ces échantillons à fort effet de matrice, les résultats sur le cadmium doivent être interprétés avec prudence. Cependant, on peut noter qu'en milieu acide (pH < 7), le cadmium est mobilisé jusqu'à atteindre un plateau en dessous de pH = 4 où la quasi totalité du cadmium contenu dans les mâchefers Mach3 est solubilisé (4,9 $mg.kg^{-1}$).

Le plomb et le zinc (fig. 4-II-4, droite) ont tous les deux un caractère amphotère marqué :

Pour le **plomb**, la mobilisation est minimale entre pH = 6 et pH = 8 (aux alentours de 1 $mg.kg^{-1}$). En milieu basique (pH = 9 à pH = 13), les quantités de plomb mobilisé augmentent assez irrégulièrement jusqu'à atteindre 340 $mg.kg^{-1}$ avec un ajout de soude (pH = 13). Entre pH = 6 et pH = 3, les quantités de plomb libéré augmentent régulièrement en fonction de la diminution du pH pour atteindre un plateau (1 à 1,7 $g.kg^{-1}$ en dessous de pH = 3).

Pour le **zinc**, le minimum de solubilisation est marqué à pH = 10 (2 $mg.kg^{-1}$ de zinc extrait). Aux pH supérieurs à 10, le zinc est mobilisé jusqu'à 350 $mg.kg^{-1}$ à pH = 13. En dessous de pH = 10, les quantités de zinc extraites augmentent jusqu'à atteindre environ la valeur du zinc total contenu dans les mâchefers Mach3 à pH = 3 (1,2 à 1,5 $g.kg^{-1}$).

Ces deux comportements assez similaires sont semblables à ceux observés dans la littérature (Van der Sloot H.A., 1990 ; Chandler A.J. et al., 1997).

On remarquera donc principalement le caractère amphotère plus ou moins marqué de certains métaux comme le plomb et le zinc et dans une moindre mesure le cuivre. Ce caractère amphotère est mis en évidence par l'augmentation des quantités de métaux extraites aux pH élevés et faibles, et par l'existence d'un minimum de quantité extraite aux alentours de pH = 8 à pH = 10 selon les métaux.

II-1-B-c. Le carbone organique dissous (COD).

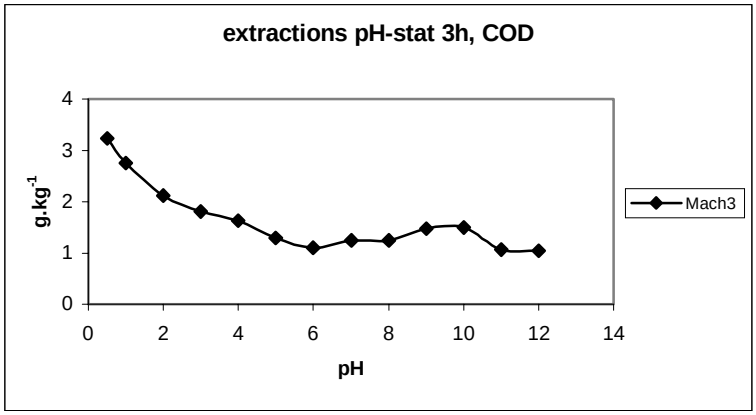


Fig. 4-II-5 : extraction à pH imposé de 3h, carbone organique dissous.

On note que les concentrations en carbone organique dissous (fig. 4-II-5) varient peu entre pH = 12 et pH = 5 (environ 1 à 1,5 $g.kg^{-1}$). En dessous de pH = 5, la concentration en COD augmente régulièrement avec la baisse du pH pour atteindre 3 $g.kg^{-1}$ à pH = 1. Cela correspond à environ 20% du carbone organique contenu dans les mâchefers (noté COT dans le tableau 2-III-3).

II-2. Extraction à pH imposé selon le protocole CEN.

Le projet de protocole CEN «influence du pH en conditions stationnaires» propose des

extractions à pH imposé réalisées sur un temps beaucoup plus long : environ 48h pour les extractions avec un acide fort (HNO_3). Ce temps d'extraction permet une meilleure réalisation des réactions d'échange entre le résidu et la solution d'extraction. Il faut noter cependant que le ratio liquide/solide de ces extractions à pH imposé est de 10 environ (10 g de résidu pour 100 mL d'eau milliQ au début de l'extraction), contre 100 pour les extractions à pH imposé de 3 heures. Le pH d'extraction le plus bas qui a pu être atteint est de 4 pour les extractions à l'acide nitrique et de 5 pour l'acide acétique car en dessous de ces pH, le ratio liquide/solide dépasse 11, valeur limite imposée par le protocole.

Il n'a pas été possible d'augmenter le pH pour une extraction avec de la soude à cause de la formation d'une mousse compacte sous l'action du bullage d'azote entraînant des difficultés dans la lecture du pH et des fuites du liquide extractant.

II-2-A. Extractions à pH imposé selon le protocole CEN avec de l'acide nitrique (mâchefers Mach3).

II-2-A-a. Les composés majeurs.

Les courbes de dissolution des éléments majeurs en fonction du pH montrent des comportement de mise en solution assez similaires à ceux précédemment évoqués pour chaque élément analysés (fig. 4-II-6).

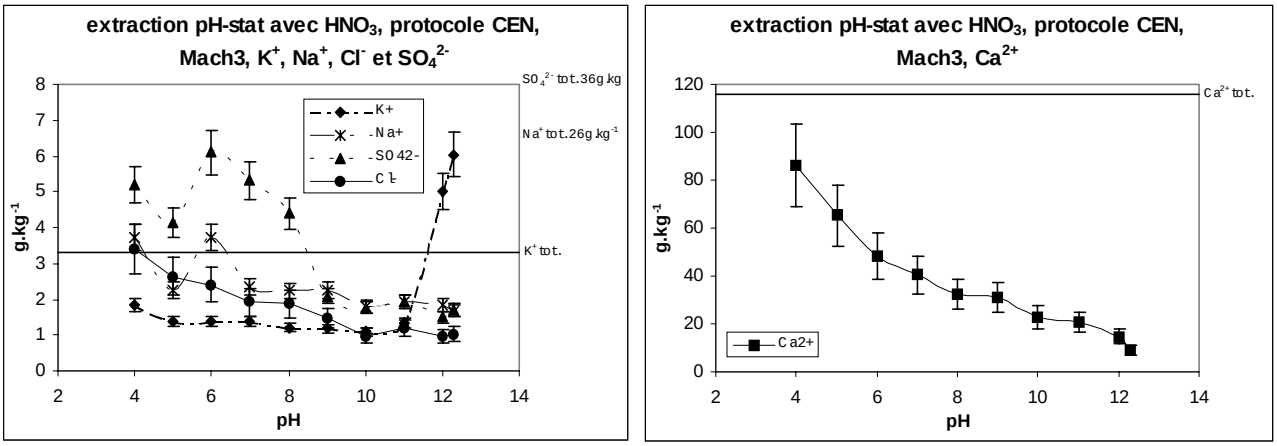


Fig. 4-II-6 : pH imposé CEN (acide nitrique), mâchefers Mach3, composés majeurs.

II-2-A-b. Les éléments mineurs.

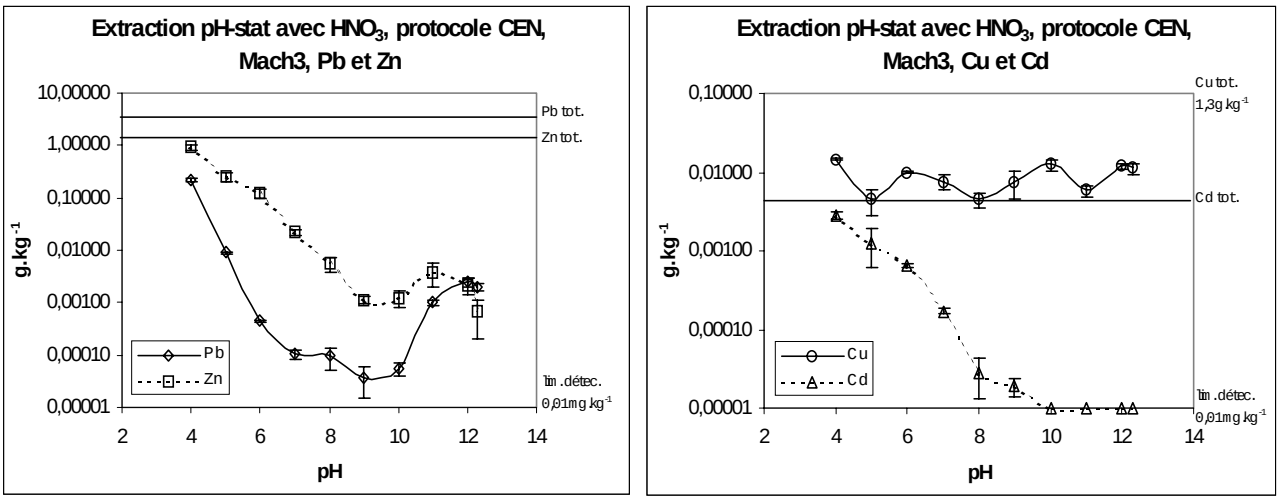


Fig. 4-II-7 : pH imposé CEN (acide nitrique), mâchefers Mach 3, éléments mineurs.

Les éléments mineurs analysés ici (fig. 4-II-7) montrent globalement des caractères amphotères moins marqués que dans le cas des extractions de trois heures. Ainsi, pour le cuivre particulièrement, ce caractère semble avoir disparu.

II-2-B. Extractions à pH imposé selon le protocole CEN avec de l'acide acétique (mâchefers Mach3).

II-2-B-a. Les composés majeurs.

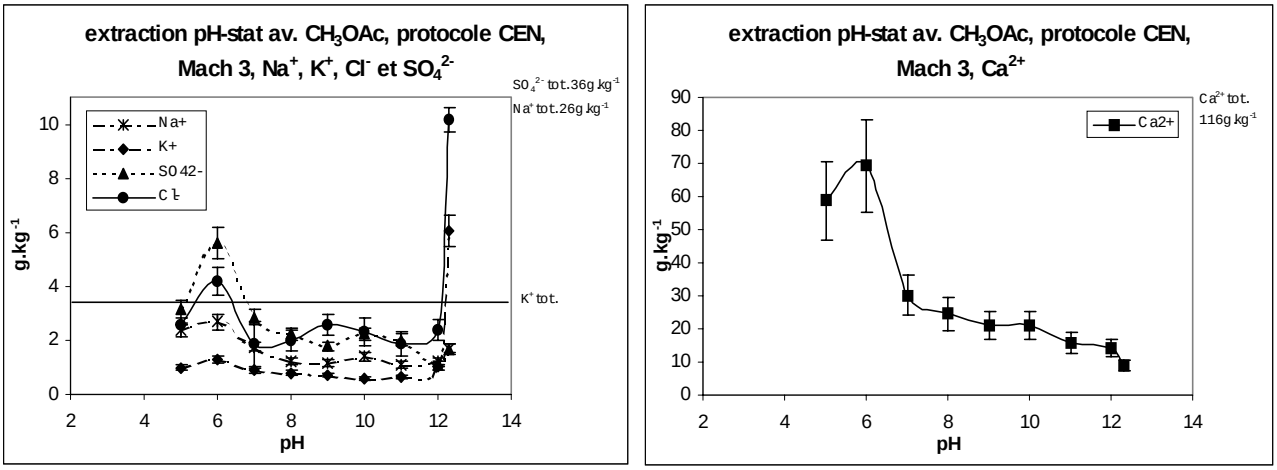


Fig. 4-II-8 : pH imposé CEN (acide acétique), mâchefers Mach3, composés majeurs.

Les composés majeurs ont des comportements de mobilisation en fonction du pH

identiques à ceux observés lors des extractions avec l'acide nitrique (fig. 4-II-8). Seul le calcium est mobilisé en quantité beaucoup moins importante avec l'acide acétique au dessus de pH = 7.

II-2-B-b. Les éléments mineurs.

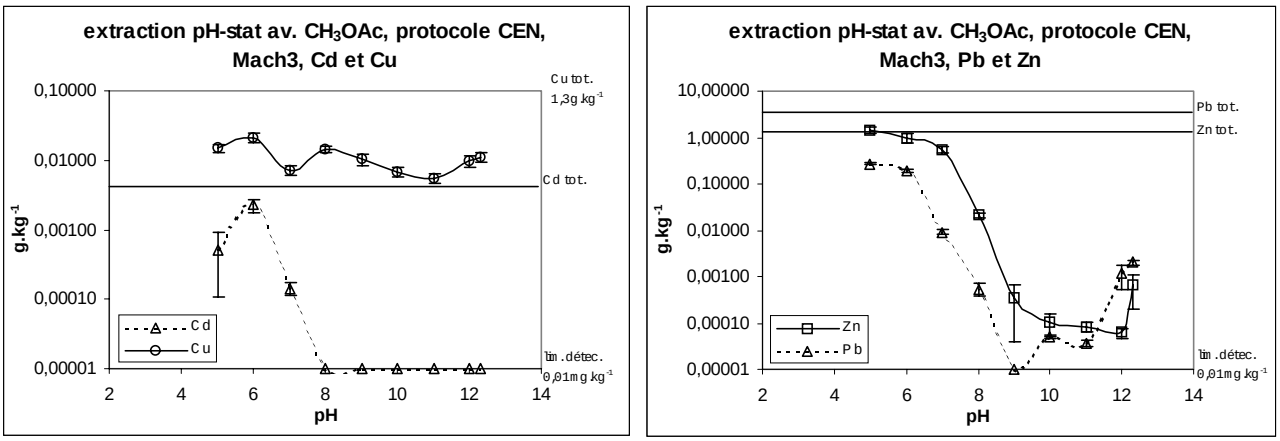


Fig. 4-II-9 : pH imposé CEN (acide acétique), mâchefers Mach 3, éléments mineurs.

A l'exception du cadmium qui est solubilisé à de plus faibles concentrations avec l'acide acétique, les métaux sont mobilisés dans les mêmes quantités pour les deux types d'acide utilisés (acide nitrique et acide acétique) (fig. 4-II-9).

II-2-B-c. Comparaison des courbes d'ANC des extractions réalisées avec de l'acide nitrique et de l'acide acétique.

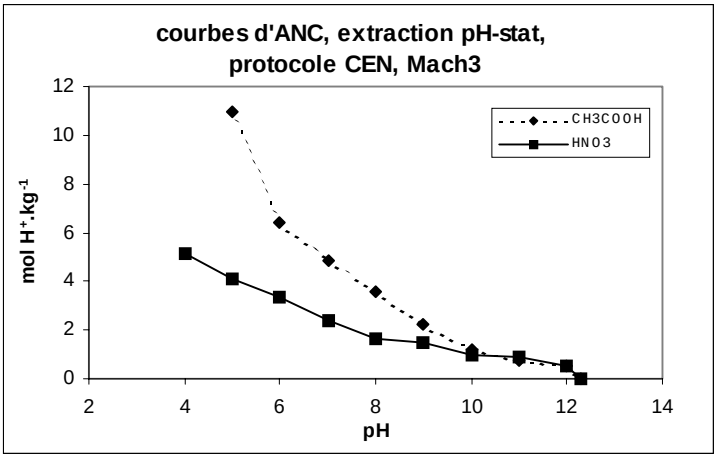


Fig. 4-II-10 : comparaison des courbes d'ANC (acide acétique/acide nitrique)

La comparaison des courbes d'ANC des extractions à pH imposé réalisées avec de l'acide nitrique et de l'acide acétique (fig. 4-II-10) met en évidence la plus grande efficacité de l'acide fort. La quantité d'acide nécessaire pour atteindre une valeur de pH donnée est plus importante dans le cas de l'extraction à l'acide acétique en dessous de pH = 10. Malgré le temps d'extraction en général plus important (72h en moyenne), les extractions avec un acide faible ne permettent pas une mobilisation de quantités équivalentes à celles obtenues par extraction à l'acide nitrique pour le chlore, les sulfates et le calcium à un pH équivalent. Cependant, pour les éléments mineurs, cette mobilisation moindre avec l'acide acétique ne s'applique qu'au cadmium.

III. DISCUSSION.

Les résultats des extractions à pH imposé sont très voisins pour les différents types de résidus analysés précédemment. Ils mettent en évidence des phénomènes équivalents. La discussion portera sur le comportement en fonction du pH de chaque composé ou élément analysé en spécifiant lorsque nécessaire les différences observées en fonction du type de résidu. Une comparaison entre les extractions à pH imposé de trois heures et selon le protocole CEN sera plus particulièrement commentée.

III-1. Les composés majeurs.

III-1-A. Le Calcium.

On définit, en se référant aux données de solubilité dans l'eau des composés minéraux, quelles phases minérales contenant du **calcium** se solubilisent préférentiellement dans l'eau à un pH donné. Ainsi, aux pH élevés (proches du pH naturel de lixiviation à l'eau pure), la solubilisation du chlorure de calcium hydraté ($CaCl_2.xH_2O$), de l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$), du sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$), du sulfate de calcium amorphe et d'une faible partie de l'anhydrite ($CaSO_4$) est à l'origine de la présence de calcium

dans les lixiviats. Le $Ca(OH)_2$ solubilisé dans les lixiviats à des pH élevés provient, pour les REFIOM issus d'un traitement à la chaux, de la mise en solution du réactif de neutralisation des fumées en excès. Pour les mâchefers et les autres REFIOM, l'hydroxyde de calcium est formé par hydratation de l'oxyde de calcium (CaO) en surface des particules.

En dessous de pH = 7, on peut considérer que la totalité du chlorure de calcium hydraté, de l'hydroxyde de calcium et du sulfate de calcium hydraté est dissoute. Les espèces qui se solubilisent alors sont principalement l'anhydrite ($CaSO_4$) et le carbonate de calcium ($CaCO_3$). A des pH très bas, inférieurs à 2, des oxydes de calcium associés à des silicates ou des silico-aluminates ($xCaO.ySiO_2.zAl_2O_3$) peuvent continuer à passer en solution.

On a ainsi les réactions chimiques suivantes en fonction du pH d'extraction :

- à tous les pH :

$$CaCl_2.xH_2O_{(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + xH_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}26)$$

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad (4\text{-}27)$$

$$CaSO_4.xH_2O_{(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + xH_2O_{(l)} \ (x \leq 1/2) \qquad (4\text{-}28)$$

$$CaSO_{4(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (4\text{-}29)$$

- aux pH neutre à acides :

$$CaSO_{4(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \qquad (4\text{-}30)$$

$$CaCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}31)$$

$$xCaO.yAl_2O_3.zSiO_{2(s)} + (2x+6y)H^+_{(aq)} \rightleftarrows xCa^{2+}_{(aq)} + 2yAl^{3+}_{(aq)} + zSiO_{2(s)} + (x+3y)H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}32)$$

III-1-B. Le sodium et le potassium.

Le **sodium** et le **potassium** s'associent naturellement avec le chlore lors de la neutralisation des gaz de combustion pour former des chlorures alcalins. C'est donc principalement du chlorure de potassium (sylvite, KCl), dont la mise en solution est indépendante du pH, que proviennent les ions potassium présents dans les lixiviats. On peut ajouter dans une très faible proportion des oxydes de potassium liés aux oxydes de calcium et aux silico-aluminates ($xCaO_{(1-\varepsilon)}K_2O_{(\varepsilon)}.ySiO_2.zAl_2O_3$) solubilisés à des pH acides. Le sodium en solution, quant à lui, provient essentiellement de la dissolution de l'halite (NaCl) et de

l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$). Ce dernier composé peut être en grande quantité dans des REFIOM issus d'un traitement au «bicarbonate» et correspond alors à un excès de réactif. Comme pour le sodium, des oxydes de potassium liés à des oxydes de calcium et des silico-aluminates ($xCaO_{(1-\varepsilon)}Na_2O_{(\varepsilon)}.ySiO_2.zAl_2O_3$) peuvent être mis en solution aux pH acides.

Les principales réactions chimiques de solubilisation en fonction du pH d'extraction sont les suivantes :

- à tous les pH (majoritaire) :

$$KCl_{(s)} \rightleftarrows K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad (4\text{-}33)$$

$$NaCl_{(s)} \rightleftarrows Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad (4\text{-}34)$$

$$NaHCO_{3(s)} \rightleftarrows Na^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \qquad (4\text{-}35)$$

- aux pH acides (minoritaire) :

$$xCaO_{(1-\varepsilon)}K_2O_{(\varepsilon)}.yAl_2O_3.zSiO_2 + (2x+6y)H^+_{(aq)} \rightleftarrows x(1-\varepsilon)Ca^{2+}_{(aq)} + 2x\varepsilon K^+_{(aq)} + 2yAl^{3+}_{(aq)} + zSiO_{2(s)} + (x+3y)H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}36)$$

$$xCaO_{(1-\varepsilon)}Na_2O_{(\varepsilon)}.yAl_2O_3.zSiO_2 + (2x+6y)H^+_{(aq)} \rightleftarrows x(1-\varepsilon)Ca^{2+}_{(aq)} + 2x\varepsilon Na^+_{(aq)} + 2yAl^{3+}_{(aq)} + zSiO_{2(s)} + (x+3y)H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}37)$$

III-1-C. Le Chlore.

Le **chlore** analysé dans les lixiviats provient principalement des chlorures alcalins très solubles présents dans les REFIOM et issus des réactions de neutralisation des fumées acides (KCl, $CaCl_2.xH_2O$ et NaCl).

Les réactions de solubilisation 4-26, 4-33 et 4-34 s'observent à tous les pH.

III-1-D. Les sulfates.

Pour les ions **sulfates**, à tous les pH le sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$), le sulfate de calcium amorphe et une faible partie de l'anhydrite ($CaSO_4$) se dissolvent (réactions 4-28 et 4-29). En dessous de pH = 7 et plus encore en dessous de pH = 5, l'anhydrite contribue majoritairement à l'apport des sulfates dans les lixiviats (réaction 4-30).

III-2. Les éléments mineurs.

En tenant compte des spéciations citées dans la littérature (cf. I-2-C-a.) et en fonction des résultats des différentes extractions à pH imposé réalisées sur chaque type de résidus, on peut déterminer les principales réactions de dissolution des phases minérales contenant des métaux traces.

III-2-A. Le cadmium.

Pour le cadmium, on a formation de différents composés minéraux au cours du processus d'incinération. Ces composés se solubilisent en fonction du pH d'extraction.

- à tous les pH (minoritaire, sauf dans certains REFIOM) :

$$CdCl_{2(s)} \rightleftarrows Cd^{2+}_{(aq)} + 2Cl^{-}_{(aq)} \quad (4\text{-}38)$$

- aux pH acides et basiques (minoritaire) :

$$Cd(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Cd^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad (4\text{-}39)$$

- aux pH acides (majoritaire) :

$$CdCO_{3(s)} + H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows Cd^{2+}_{(aq)} + HCO_3^{-}{}_{(aq)} \quad (4\text{-}40)$$

III-2-B. Le cuivre.

La dissolution du cuivre dans les résidus présente des particularités liées en grande partie à la présence de matière organique (dans les mâchefers principalement) et à la formation de complexes avec des hydroxydes.

Ainsi, la formation de complexes organo-métalliques avec le cuivre aura tendance à favoriser la dissolution de ce métal entre pH = 5 et pH = 11, lorsque la ligand organique L est ionisé :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + L_{(aq)} \rightleftarrows CuL_{(aq)} \quad (4\text{-}41)$$

Cette équation est écrite habituellement sans faire paraître les charges pour un complexe [1,1].

Aux pH très basiques, c'est la formation des hydroxydes de cuivre qui domine :

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftarrows Cu(OH)_{2(aq)} + 2H^{+}_{(aq)} \quad (4\text{-}42)$$

Enfin, si la ténorite (CuO) est sensé se dissoudre à pH acide, ce phénomène reste minoritaire :

$$CuO_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows Cu^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}43)$$

Tous ces équilibres se combinent pour former la courbe de relargage du cuivre présent dans les résidus d'incinération en fonction du pH (*cf.* fig. 4-III-1) ; cette courbe «somme» est sensiblement identique à celle du cuivre dans les mâchefers obtenue lors des extractions de 3h (*cf.* fig. 4-II-4, gauche).

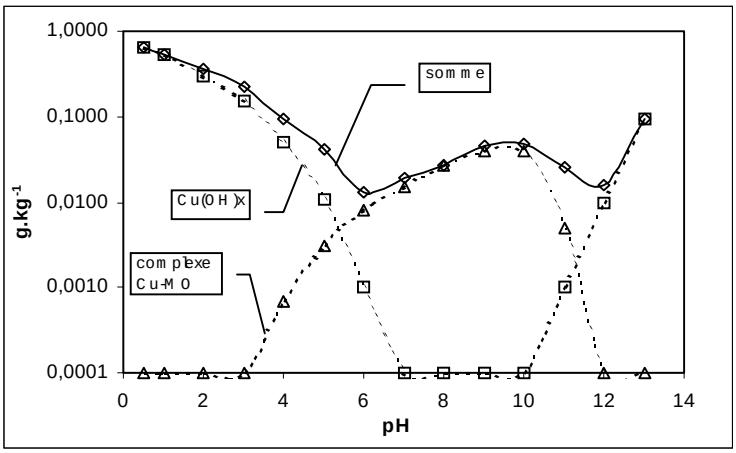


Fig. 4-III-1 : courbes théoriques de mobilisation du cuivre en fonction du pH (d'après Chandler et al., 1997).

Dans des REFIOM, la très faible concentration en matière organique ne permet pas la formation de complexes organiques en grande quantité. Le phénomène amphotère lié à la formation des hydroxydes est alors amplifié.

III-2-C. Le plomb.

Aux pH basiques (proches du pH naturel d'extraction à l'eau) et aux pH acides, les hydroxydes de plomb sont majoritairement dissous :

$$Pb(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad (4\text{-}44)$$

$$Pb(OH)_{2(s)} \rightleftarrows HPbO_2^{-}{}_{(aq)} + H^{+}_{(aq)} \qquad (4\text{-}45)$$

Aux pH acides, les oxydes et le carbonate de plomb sont dissous :

$$Pb_2O_{3(s)} + 6H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows 2Pb^{2+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}46)$$

$$PbCO_{3(s)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad (4\text{-}47)$$

Enfin, le sulfate de plomb, faiblement présent dans les résidus d'incinération, peut être mis en solution à tous les pH :

$$PbSO_{4(s)} \rightleftarrows Pb^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (4\text{-}48)$$

Ces différents équilibres de dissolutions en fonction du pH d'extraction expliquent le caractère amphotère de ce métal.

III-2-D. Le zinc.

Le comportement du zinc en fonction du pH d'extraction est sensiblement identique à celui de plomb.

On peut observer la dissolution des hydroxydes de zinc aux pH basiques :

$$Zn(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \qquad (4\text{-}48)$$

Aux pH intermédiaires (12>pH>6), la zincite est mis en solution :

$$ZnO_{(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}49)$$

Aux pH acides (6 > pH > 4), la forme silicatée du zinc est solubilisé :

$$ZnSiO_{3(s)} + 2H^{+}_{(aq)} \rightleftarrows Zn^{2+}_{(aq)} + SiO_{2(s)} + H_2O_{(l)} \qquad (4\text{-}50)$$

III-3. Le carbone organique dissous (COD).

Le carbone organique dissous n'est mis en évidence de façon significative que dans les lixiviats issus des extractions réalisées sur des mâchefers.

L'ionisation du carbone organique s'observe logiquement aux pH basiques. Mais l'augmentation de la concentration en COD aux pH acides est sans doute liée à la libération de «particules» de carbone organique incluses dans des phases minérales qui sont dissoutes à ces pH. Les composés minéraux majoritairement solubilisés à pH acide sont les carbonates.

III-4. Comparaison entre les extractions pH imposé 3h et le protocole CEN (Mach3).

La comparaison est faite pour les mêmes types d'échantillons (mâchefers Mach3) et pour le même type d'acide extractant (acide nitrique). On a choisi l'intervalle de pH commun aux deux types d'extraction (de pH = 4 à pH = 12,3). La comparaison des résultats des deux types d'extraction à pH imposé met en évidence des différences notables entre les deux protocoles dans la mobilisation des composés majeurs et des éléments mineurs en fonction du pH.

III-4-A. Les composés majeurs.

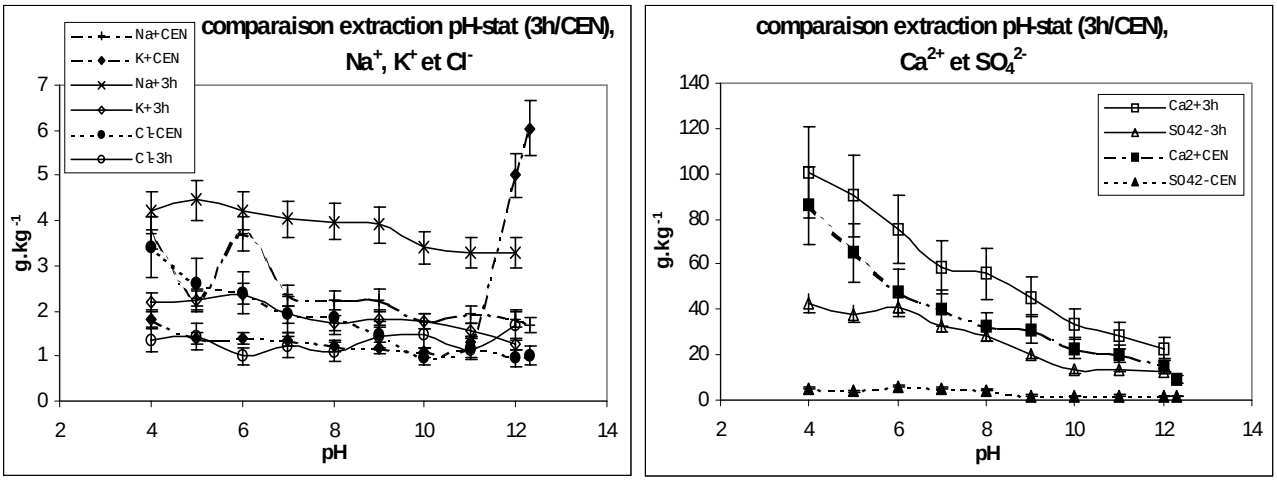


Fig. 4-III-2 : comparaison pH imposé 3h/CEN, composés majeurs.

D'une façon générale, on remarque que les éléments majeurs **sodium** et **potassium** (fig. 4-III-2, gauche), principalement présents dans les mâchefers sous formes de chlorures alcalins (NaCl et KCl), sont mobilisés en fonction du pH dans des quantités équivalentes quel que soit le protocole utilisé. Compte tenu de leurs constantes de solubilité élevées, ces composés minéraux sont solubilisés complètement à tous les pH, dès le commencement de l'extraction et pour les deux ratio L/S.

Le **calcium** et les **sulfates** (fig. 4-III-2, droite), par contre, sont moins mobilisés lors des extractions selon le protocole CEN que lors des extractions de trois heures. Cela pourrait étonner car le temps beaucoup plus long des extractions «CEN» devrait permettre une mobilisation plus importante de ces éléments. Cependant, le ratio liquide/solide est beaucoup plus grand lors des extractions de trois heures que lors des extractions «CEN» (100 pour les

extractions de trois heures contre 10 pour les extractions «CEN»). Un ratio plus faible combiné à un temps d'extraction plus important permet la néoformation de composés secondaires évoqués par Yan et al. (1998b) et/ou la reprécipitation d'éléments majeurs initialement dissous. On remarque d'ailleurs qu'à pH = 4, les conditions semblent être trop acide pour permettre la néoformation des composés secondaires et les quantités extraites de chaque élément sont sensiblement identiques.

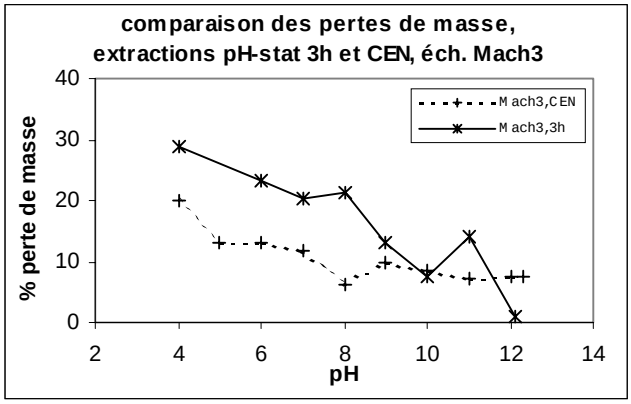


Fig. 4-III-3 : comparaison pH imposé 3h/CEN, perte de masse.

Ces hypothèses sont corroborées par l'observation des courbes montrant des pourcentages de perte de masse après extraction pour les deux types de protocole (fig. 4-III-3). La perte de masse est calculée en pesant le reste du résidu séché après chaque extraction et en faisant la différence avec le poids initial de résidu avant l'extraction. Ces courbes mettent en évidence une dissolution des composés des mâchefers beaucoup plus importante dans le cas de l'extraction de trois heures que dans le cas de l'extraction selon le protocole CEN.

III-4-B. Les éléments mineurs.

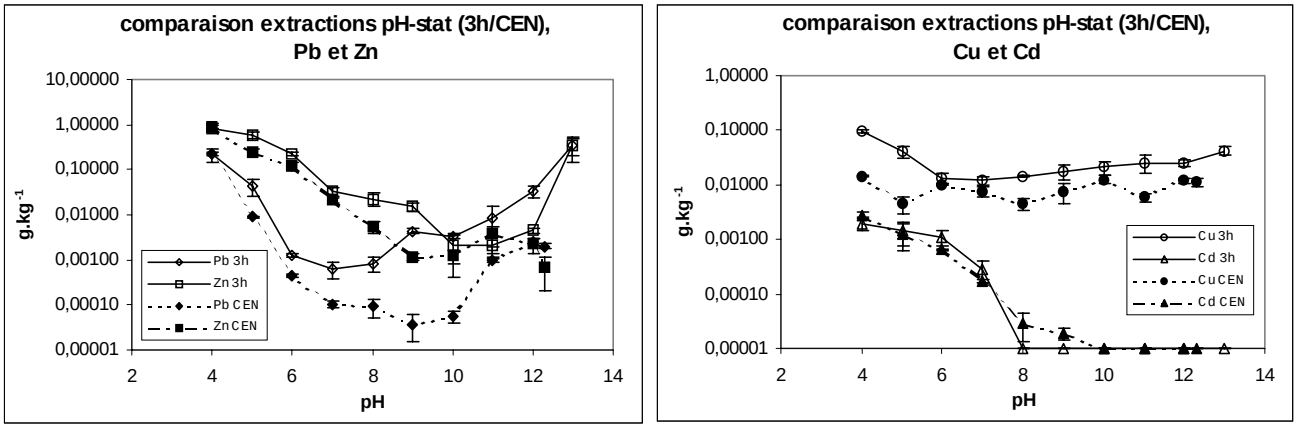


Fig. 4-III-4 : comparaison pH imposé 3h/CEN, éléments mineurs.

Là encore, les éléments mineurs (fig. 4-III-4) sont globalement mobilisés en plus grande quantité lors des extractions de trois heures que lors des extractions «CEN». On remarque également que les caractères amphotères des métaux tels que le plomb et le zinc et dans une moindre mesure le cuivre sont plus marqués lors des extractions de trois heures. On peut donc supposer qu'une partie des métaux initialement mobilisés aux pH élevés, principalement lors de la dissolution de phases primaires, est incluse dans les phases néoformées. C'est en effet à ces pH que les différences de quantité de métaux mobilisés sont les plus flagrantes. En dessous de pH = 6, les quantités mobilisées sont sensiblement identiques. Aux pH acides, la néoformation de phases secondaires semble donc être plus restreinte.

III-4-C. Comparaison des courbes d'ANC.

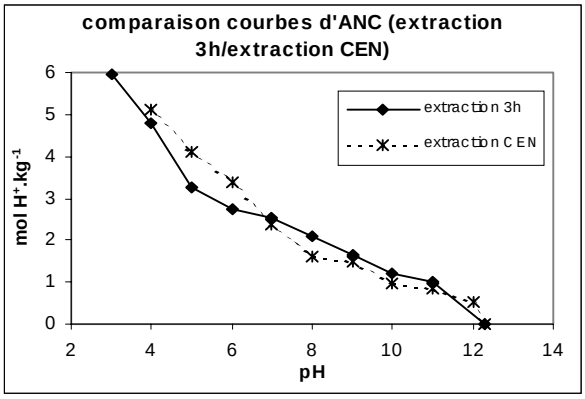


Fig. 4-III-5 : comparaison pH imposé 3h/CEN, courbe d'ANC.

Les courbes d'ANC (fig. 4-III-5) réalisées selon les deux protocoles d'extraction à pH imposé sont sensiblement identiques aux pH neutre à basiques. Les processus de neutralisation sont sensiblement les mêmes pour les deux protocoles. Cela correspond à la dissolution et à la neutralisation des phases primaires responsables de l'ANC. Quelques différences sont notables à pH = 6 et à pH = 5 avec une ANC plus importante selon le protocole CEN. Cependant, cela ne correspond à aucune différence majeure de comportement des éléments majeurs ou mineurs observés à ces pH entre les deux types d'extractions. Les deux protocoles engendrent les mêmes cinétiques de dissolution des différentes phases basiques. Les différences constatées dépendent vraisemblablement de néoformations de phases minérales lors du protocole le plus long (protocole CEN).

IV. LES EXTRACTIONS A pH IMPOSE, CONCLUSION.

Les extractions à pH imposé réalisées sur les résidus d'incinération d'ordures ménagères nous ont précisé les différentes spéciations des principaux composés majeurs ou mineurs des MIOM ou des REFIOM :

- quel que soit le pH d'extraction, les quantités de potassium, de sodium et de chlorure extraits sont constantes. Ces ions entrent dans la composition de sels qui se dissolvent rapidement en présence d'eau (chlorures alcalins : KCl, NaCl, $CaCl_2.xH_2O$) ;
- pour les REFIOM, l'utilisation des réactifs de neutralisation impose, dès la lixiviation au pH naturel, une concentration importante en calcium ou en sodium selon le type de réactif utilisé ($Ca(OH)_2$ ou $NaHCO_3$ principalement). Ces concentrations élevées proviennent de la dissolution des produits de neutralisation ($CaCl_2$/$CaCl_2.xH_2O$ principalement) ou des réactifs en excès. Pour les mâchefers, l'hydroxyde de calcium formé par hydratation de la chaux (CaO) impose également un pH naturel élevé ;
- les quantités de sulfate et surtout de calcium extraites augmentent régulièrement quand le pH d'extraction diminue. Différentes phases minérales se dissolvent au fur et à mesure que la solution d'extraction voit son pH diminuer , en fonction des différentes constantes de solubilité ($CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4.xH_2O$ et $CaSO_4$ amorphe, puis $CaCO_3$ et $CaSO_4$, enfin les oxydes de calcium lié aux silico-aluminates) ;
- la spéciation des métaux traces dans les résidus d'incinération est mise en évidence et permet d'expliquer les courbes de solubilisation des éléments mineurs en fonction du pH. Le plomb et le zinc ont un comportement amphotère marqué, lié à leur présence dans les résidus sous la forme d'hydroxydes. La solubilisation du cuivre dépend particulièrement de la présence ou non de matière organique formant avec lui des complexes organo-métalliques. La spéciation du cadmium principalement sous forme de carbonate explique la solubilisation de cet élément, principalement aux pH acides.

Nous verrons dans le chapitre suivant comment les courbes de concentration des éléments en fonction du pH d'extraction, combinées à l'analyse des courbes d'ANC, permet une simulation du comportement à long terme des polluants en fonction de paramètres définissant un scénario.

Nous utiliserons également les résultats des tests d'extractions séquentielles décrits dans le chapitre précédent pour proposer des hypothèses de comportement des résidus d'incinération d'O.M. dans le temps.

CHAPITRE 5 :

COMPORTEMENT A LONG TERME DES RESIDUS D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES.

I. LE COMPORTEMENT A LONG TERME DES RESIDUS D'INCINERATION D'O.M., BIBLIOGRAPHIE.

II. EXTRACTIONS SEQUENTIELLES ET COMPORTEMENT A LONG TERME.

III. EXTRACTIONS A pH IMPOSE ET COMPORTEMENT A LONG TERME.

IV. ESSAIS DE COMPARAISON ENTRE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE ET L'EXTRACTION A pH IMPOSE.

Après un rappel bibliographique sur le comportement à long terme des résidus d'incinération d'ordures ménagères, une analyse des résultats et processus mis en évidence dans la littérature lors d'expériences de stockage ou de valorisation en grandeur nature devrait permettre de valider les résultats obtenus par les tests développés dans les chapitres 3 et 4.

Nous proposerons ensuite quelques scénarios de stockage. Ils serviront à développer des hypothèses de comportement dans le temps des polluants issus des résidus d'incinération. qui seront ensuite comparées aux données fournies par les tests d'extraction séquentielle et les tests d'extraction à pH imposé.

I. LE COMPORTEMENT A LONG TERME DES RESIDUS D'INCINERATION D'O.M., BIBLIOGRAPHIE.

I-1. Présentation.

Le développement de programmes de recherche sur le comportement à long terme des résidus d'incinération d'ordures ménagères est récent et s'inscrit la plupart du temps dans le cadre de la norme AFNOR X31-407 «déchets, méthodologie pour la détermination du comportement à long terme» ou de son équivalent européen, la norme XP ENV 12920 «méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées».

La méthodologie préconisée par la norme XP ENV 12920 est assez précise et peut être résumée en cinq points principaux :

- définition du problème et de la solution recherchée ;
- description du déchet et des scénarios d'utilisation (au sens large) ;
- mise en œuvre de tests pour déterminer l'influence des propriétés du déchet et des conditions du scénario sur le relargage des polluants ;
- modélisation du comportement à la lixiviation ;
- validation du modèle comportemental et conclusion.

(Gobbey, 1999).

Les trois premiers points (à l'exception de la description du scénario) ont été traités dans les chapitres précédents. Il faut maintenant proposer des outils de simulation du comportement à long terme des résidus étudiés ici en fonction de scénarios préalablement définis.

I-2. Généralités.

I-2-A. Réactions de maturation des résidus.

Les principales réactions chimiques mettant en œuvre des processus de maturation qui ont lieu dans un stock de résidus d'incinérations d'O.M. sont de nature diagénétique : le résidu se transforme pour ressembler de plus en plus à une roche du point de vue minéralogique et chimique. Ces processus multiples sont liés à l'instabilité thermodynamique et cinétique des phases minérales. La transformation lente et irréversible en des phases minérales plus stables corrige peu à peu cette instabilité.

On dénombre six principaux processus géochimiques de vieillissement des résidus (d'après Chandler et al., 1997) :
- les réactions d'oxydo-réduction sur les métaux ;
- l'hydrolyse des oxydes entraînant des réactions exothermiques ;
- l'absorption du dioxyde de carbone de l'atmosphère et la formation de minéraux carbonatés ;
- la formation de certaines phases minérales, spécifiquement dans les mâchefers, équivalentes à des pouzzolanes, favorisant l'agglomération des particules ;
- la formation de phases minérales sensiblement identiques aux argiles.

I-2-A-a. Les réactions d'oxydo-réduction sur les métaux.

L'oxydation des métaux pour former des oxydes métalliques est une réaction quantitativement de faible importance, mais qui peut avoir une incidence non négligeable sur le devenir de certains métaux. Ainsi, on met en évidence la conversion du fer III en divers oxydes de fer dans les mâchefers :

$$Fe^{3+} + 3/2H_2O \rightleftarrows 1/2\alpha\text{-}Fe_2O_3 + 3H^+ \text{ (hématite)} \quad (5\text{-}1)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows \alpha\text{-}FeOOH + 3H^+ \text{ (goethite)} \quad (5\text{-}2)$$

La goethite est la forme la plus stable et la moins soluble. L'hématite se transformera donc ensuite en goethite selon l'équation :

$$Fe_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2\alpha\text{-}FeOOH \quad (5\text{-}3)$$

L'autre réaction d'oxydo-réduction commune dans le processus de maturation des résidus d'incinération met en œuvre l'aluminium et l'eau dans des conditions alcalines :

$$2Al_{(s)} + 6H_2O_{(l)} \rightleftarrows 2Al(OH)_{3(s)} + 3H_{2(g)} \quad (5\text{-}8)$$

I-2-A-b. L'hydrolyse des oxydes.

Ces réactions sont fortement exothermiques et sont responsables de l'augmentation de la température à l'intérieur des stocks de résidus. La réaction chimique la plus commune est l'hydrolyse de la chaux en hydroxyde de calcium qui libère 400 à 500 joules par kilogramme d'hydroxyde de calcium :

$$CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows Ca(OH)_{2(s)} \quad (5\text{-}4)$$

Cette réaction est très rapide et à lieu la plupart du temps dès la sortie du four, surtout dans le cas de mâchefers éteints à l'eau. On a dans ce cas une forte augmentation du pH et de la température.

I-2-A-c. L'absorption du CO_2 atmosphérique.

L'absorption du $CO_{2(g)}$ atmosphérique par les résidus alcalins issus de la combustion des déchets est une réaction de vieillissement très importante. Elle est consécutive aux oxydations et hydrolyses précédentes. La plupart des hydroxydes sont transformés en phases carbonatées selon les réactions suivantes. Nous prenons ici par exemple l'hydroxyde de calcium, qui est l'hydroxyde le plus fréquent dans les résidus d'incinération :

$$Ca(OH)_{2(s)} + CO_{2(g)} \rightleftarrows CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \quad (5\text{-}5)$$

La réaction de carbonatation (5-5) s'observe souvent lors de la formation des ciments. Le cristal formé est en général la calcite. La carbonatation est un processus lent dont la vitesse dépend de nombreux paramètres comme la perméabilité, la teneur en eau et la composition minérale du matériau, la concentration en $CO_{2(g)}$, l'humidité relative et la température de l'air

environnant. C'est essentiellement le $CO_{2(aq)}$ dissous dans l'eau adsorbée dans les pores du matériau qui réagit avec $Ca(OH)_2$ (en fait $Ca^{2+}_{(aq)}$ en solution, vu la solubilité de $Ca(OH)_2$). La réaction de carbonatation principale qui se produit alors dans le matériau peut être représentée par l'équation (5-6) :

$$Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \rightleftarrows CaCO_{3(s)} + H_2O_{(l)} \qquad (5\text{-}6)$$

La carbonatation n'est donc possible qu'en présence d'humidité. On peut ainsi noter que c'est un phénomène particulièrement lent dans des conditions très sèches ou très humides. Cependant, le CO_2 peut diffuser dans la phase gazeuse du réseau poreux si les pores ne sont pas bouchés par l'eau. Ce phénomène entraîne une augmentation du volume des solides (i.e. +12% pour la calcite par rapport à la portlandite), la fermeture des pores du matériau et donc une diminution de la perméabilité (Baroghel-Bouny, 1994).

Une fois la totalité de la portlandite neutralisée par le CO_2, le carbonate de calcium réagit encore avec le CO_2 pour former de l'hydrogénocarbonate selon la réaction :

$$CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^{-}{}_{(aq)} \quad (5\text{-}7)$$

I-2-A-e. les réactions de formation de matériaux pouzzolaniques et argileux.

Les réactions chimiques entraînant la formation de matériaux équivalents à la pouzzolane sont importantes car elles contribuent à faire diminuer la surface spécifique des particules et à réduire la porosité des résidus. On a mis en évidence la présence d'ettringite ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$) dans des échantillons de mâchefers ayant subit une période de maturation. L'ettringite est formée à partir du gypse ($CaSO_4.2H_2O$) et de l'aluminate tricalcique ($Ca_3Al_2O_6$) et constitue le composé de base dans le processus de cimentation.

Enfin, la formation de cristaux comportant beaucoup de similitude avec des matériaux argileux a pu être mis en évidence sur des mâchefers de 12 ans d'âge (Chandler et al., 1997).

I-2-B. Comportement à long terme.

Certains auteurs ont abordé la simulation du comportement à long terme en modélisant les courbes de relargage de polluants obtenues lors de percolation sur colonne et/ou par l'étude de lixiviats de zones de stockage (Belevi et Baccini, 1989 ; Lu, 1996 ; Baranger et al., 1999). Les données et les modèles indiquent que de faibles proportions des quantités totales

de métaux sont lessivées dans les premières décades de stockage et selon une décroissance exponentielle, donc rapide en début de stockage, des concentrations en métaux dans les lixiviats de décharge.

Bozkurt et al. (1999) ont signalé l'importance des changements de composition minérale et organique des déchets à plus long terme (centaines à milliers d'années). Ces réactions chimiques internes peuvent être très différentes selon les conditions extérieures imposées par l'environnement (ou le scénario en cas de simulation) : en conditions réductrices les métaux lourds sont souvent liés à des sulfures, mais en conditions oxydantes ces derniers peuvent être dégradés et il y a risque de mobilisation des polluants métalliques. Cependant, la formation d'oxy-hydroxydes ferriques avec de fortes capacités d'adsorption diminue fortement cette mobilisation. L'application des scénarios envisagés par ces auteurs met en évidence les résultats suivants :

- en surface d'une zone de stockage ouverte, l'air pénètre dans le réacteur par convection et par diffusion permettant la carbonatation des composés calciques et l'oxydation de la matière organique selon la formule :

$$(CH_2O)_n + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O \qquad (5\text{-}9)$$

($(CH_2O)_n$ correspond ici à une formule générale de la matière organique correspondant à des sucres ou des hydrates de carbone).

- en profondeur de la zone de stockage, il n'y a d'apport d'oxygène et de protons que par l'eau de percolation. La carbonatation et l'oxydation sont donc beaucoup plus lentes (100 000 fois plus que précédemment).

Johnson (1999) a estimé, par simulation de flux d'eau (de pluie) sur une zone de stockage, à trois ans le temps de résidence des composants du lixiviat dans un tas de mâchefers contenant environ 20% d'eau et ayant une masse volumique moyenne de $1{,}6 t.m^{-3}$. Mais selon cet auteur, cela n'implique pas un changement de composition chimique des mâchefers au cours de la maturation. Cette hypothèse ne semble pas prendre en compte non plus les mobilisations très rapides des chlorures qui interviennent dès les premières précipitations de pluie sur la zone de stockage.

Crawford et Neretnieks (1999) ont proposé quelques paramètres du comportement à long terme de mâchefers. Le scénario de base pour cette modélisation est défini par les caractéristiques suivantes (tableau 5-I-1) :

Propriété	Valeur
Flux de lixiviat	0,5 $m^3.m^{-2}.an^{-1}$
Hauteur de la couche de mâchefers	5 m
Capacité de réduction	1,03-10,0 mol $O_2.kg^{-1}$ de mâchefers
ANC	3,85 mol $H^+.kg^{-1}$ de mâchefers
Densité des mâchefers	1296 $kg.m^{-3}$
Diffusivité effective de l'O_2	10^{-6}-10^{-9} $m^2.an^{-1}$
Taux d'oxydation (organique)	0,01 an^{-1}

Tableau 5-I-1 : paramètres utilisés pour la simulation de lessivage (in Crawford et Neretnieks , 1999).

Les principales conclusions de cette modélisation sont les suivants :

- l'ANC des mâchefers est suffisante pour tamponner les lixiviats en milieu basique à neutre pendant très longtemps (4000 à 200 000 ans pour les conditions ci dessus) ;
- si le calcium soluble est transformé en calcite par carbonatation, le temps pendant lequel l'ANC est efficace augmente considérablement ;
- la présence d'une matière organique résiduelle ne semble pas influencer un changement de l'ANC au cours du temps. L'oxydation de la matière organique accélère même la transformation du calcium soluble en calcite ;
- en conditions réductrices, la matière organique s'oxyde malgré tout en réduisant les sulfates en sulfures ou le Fe(III) en Fe(II). Les sulfures contribuent également à l'immobilisation des métaux.

Knight et al. (1999) précisent cependant qu'en milieu anaérobie et réducteur, sur un support minéral (mâchefers en site de stockage recouvert d'une géomembrane par exemple), on peut observer la production d'acide nitrique et d'acide sulfurique par des bactéries chemoautotrophes (nitro et sulfuro-oxydantes). Ces bactéries utilisent le carbone inorganique (sous ses formes CO_2, CO_3^{2-}, HCO_3^-). L'énergie pour assimiler ce carbone provient de l'oxydation des composés soufrés et azotés, avec production de protons selon l'équation (5-10) :

$$2H^+ + S^{2-} + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4 \quad (5\text{-}10)$$

Ces bactéries appartiennent au genre *Thiobacillus* et tolèrent les pH élevés. Ces espèces diminuent le pH en surface du résidu et favorisent alors l'apparition de bactéries plus acidophiles comme *T. thiooxidans* qui peut générer et supporter des pH proches de 1. Les actions des *Thiobacilli* sont comparables à des extractions à l'acide sulfurique. Ces bactéries sont ubiquistes et peuvent donc favoriser la libération de polluants métalliques.

I-2-C. Expériences «grandeur nature».

La validation des données obtenues avec le test paramétrique d'extraction à pH imposé passe par une confrontation avec les données disponibles dans la littérature sur des tests de stockage ou de valorisation dit «en grandeur nature» (ou sur le terrain). Ces renseignements concernent principalement les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères car si leur utilisation peut être immédiate ou différée (maturation), un processus de stabilisation n'est pas forcément nécessaire.

Les mâchefers stockés à l'air libre ont souvent un pH initial d'eau interstitielle voisin de 12 à cause de la présence d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$). Au contact du CO_2 de l'air, l'hydroxyde de calcium est transformé en carbonate et le pH de l'eau interstitielle chute assez rapidement à des valeurs inférieures à 9. Le processus de carbonatation s'observe également sur les pH des lixiviats (terme désignant ici l'eau d'élution s'écoulant par gravité sous un tas de résidus) qui s'écoulent du stock de mâchefers (Yan et al, 1999).

Ces résultats ont été observés sur la plupart des plates-formes expérimentales de stockage de mâchefers situées en plein air : le rapport Cylergie (1994) fait mention de baisses du pH des lixiviats de mâchefers (récoltés en sortie de drains situés sous les mâchefers) de pH = 11-11,8 à des valeurs inférieures à pH = 10 en six mois. Cela s'accompagne d'une très faible mobilisation des polluants métalliques (métaux traces) car le pH est alors proche des minima de solubilisation de ces métaux. Seuls les chlorures sont relargués en quantités constantes pendant les six premiers mois de l'expérience (environ 2 $g.kg^{-1}$). On note également des teneurs en anhydride carbonique ($CO_{2(aq)}$) très faibles à l'intérieur du tas de mâchefers et même inférieures à celles de l'air en début de période de stockage. Ce phénomène est le témoin d'une consommation importante de CO_2 atmosphérique par les mâchefers et donc des réactions de carbonatation en cours.

Pascual et al. (1994) ont précisé, dans un travail sur le même stock de mâchefers, que des analyses de diffraction RX sur des échantillons solides mettaient en évidence une augmentation de la concentration en $CaCO_3$ dans les résidus, autre témoin de la carbonatation des mâchefers. Ils ont également mis en évidence un accroissement de la température au sein

des mâchefers (jusqu'à 80°C), provoquée par des réactions d'oxydation et/ou d'hydrolyse des imbrûlés et des métaux. Ces réactions sont, par ordre décroissant d'importance :

$$2Fe + 3/2O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \quad (\Delta H^0_F = -3521 kcal.kg^{-1}) \qquad (5\text{-}11)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (\Delta H^0_F = -7855 kcal.kg^{-1}) \qquad (5\text{-}12)$$

$$Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3/2H_2 \quad (\Delta H^0_F = -3703 kcal.kg^{-1}) \qquad (5\text{-}13)$$

Il apparaît cependant que l'hydrolyse de la chaux et la carbonatation des ions hydroxydes provenant de la dissolution de la portlandite soit le principal facteur d'augmentation de température (*cf.* I-2-A-b. et I-2-A-c.).

La carbonatation est pratiquement terminée après trois mois de stockage à l'air libre. Les rejets de polluants métalliques dans les lixiviats des mâchefers sont alors peu importants et ont un impact environnemental faible. Seuls les chlorures (Cl^-) sont encore mobilisés en quantités importantes.

D'autres études font état de baisse de pH de 12 à 9-8,5 en cinq mois (CREED, 1994). La valeur de pH = 8,5 semble être une limite qui évolue peu après quelques mois et qui reste constante sur plusieurs années de stockage (Ollivier et al., 1995, pendant 6 ans ; Meima et Comans, 1999, pendant 12 ans).

Freyssinet et al. (1999) ont caractérisé les mécanismes de transformation sur des mâchefers exposés à l'air libre aux conditions climatiques en France (stock de 375 t sur 22 mois). Ils ont modélisé l'évolution chimique des mâchefers et les paramètres physico-chimiques et hydriques des lixiviats. A l'intérieur du stock de mâchefers, le calcium et les sulfates sont dissous dans l'eau interstitielle sous forme de complexes ($CaOH^+$, $CaCO_{3(aq)}$, $CaSO_{4(aq)}$, $NaSO_4^-$, KSO_4^-). Dans le lixiviat, le calcium est sous forme de Ca^{2+} à 80%. Les métaux (Fe, Cu, Pb, Zn) dissous dans l'eau interstitielle sont majoritairement liés aux ions hydroxydes. Dans le lixiviat, le cuivre et le plomb sont associés aux chlorures. Le zinc est sous forme libre (Zn^{2+}). Les fluides dans le stock sont sous-saturés en $CO_{2(g)}$, les mâchefers jouant le rôle de pompe à $CO_{2(g)}$, comme toutes les bases fortes.

Ces mêmes auteurs ont déterminé que la calcite est la phase néoformée prédominante dans les mâchefers après la période de maturation. Ils notent la présence de phases subcolloïdales composées d'un mélange de calcite, d'hydroxyde d'aluminium et de sulfates. Le plomb et le zinc sont piégés par les carbonates (minéraux néoformés les plus répandus). Le pH de l'eau interstitielle varie de 12 à 13, et celui du lixiviat de 7 à 8 environ, constant

pendant 16 mois. La salinité est de 16 $g.L^{-1}$ pendant les premières semaines, puis décroît progressivement en 6 mois jusqu'à 8 à 5 $g.L^{-1}$. Le carbone est sous forme de CO_3^{2-} (600 ppm) à l'intérieur du tas de mâchefers, et sous forme de HCO_3^- (200-300 ppm) dans le lixiviat. On note un appauvrissement en CO_2 et O_2 dans le tas, témoignage de l'oxydation des sulfures et des composés ferreux.

Après 5 mois, 80% du calcium, du cuivre, du sodium et du chlore susceptibles d'être mobilisés sont lixiviés : la maturation se réalise surtout pendant les cinq premiers mois. En 16 mois, 86% du matériel remobilisable est enlevé du système dont 35% des chlorures totaux. 9% du matériel dissous reprécipitent. La carbonatation piège 43% du calcium et 54% de l'hydrogénocarbonate.

Dugenest (1999a) a montré que le suivi cinétique de la microflore bactérienne pendant une période de stockage en parallèle avec la mesure d'un dégagement local de $CO_{2(g)}$ dans un stock de mâchefers était significatif du degré de maturation des MIOM.

Coughanowr et Hubscher (1996) ont mesuré les pH des eaux de ruissellement d'un ouvrage routier construit avec des mâchefers valorisables. Sur plus d'un an de mesure, le pH évolue entre pH = 7 et pH = 8. Les concentrations en métaux lourds (Cd, Hg, Pb) sont inférieures ou très voisines des seuils de potabilité de l'eau. Seuls les chlorures et les sulfates restent assez concentrés (de 0,4 à 3 $g.L^{-1}$ pour SO_4^{2-} et de 0,6 à 3,7 $g.L^{-1}$ pour Cl^-).

Drouadaine et al. (1999) ont montré que la phase de chantier (mise en place des mâchefers en sous-couche routière) est primordiale car c'est pendant les premières précipitations de pluie que les métaux sont mobilisés en grandes quantités. Cependant, la stabilisation des matériaux est rapide et les rejets diminuent rapidement, en parallèle avec la baisse de pH. Seuls les chlorures, les sulfates et le carbone organique dissous sont relargués régulièrement à des concentrations identiques dans le temps, en fonction des précipitations sur la zone de valorisation.

I-3. Extraction séquentielle et comportement à long terme.

Sawell et Constable (1989) ont proposé de relier les différentes étapes de l'extraction séquentielle sur des résidus d'incinération à des scénarios de stockage de ces déchets ultimes :

sur un scénario de disposition en décharge, il y a possibilité de modifications de l'environnement du déchet (oxydation, perte de la réserve alcaline...), laquelle peut contribuer à l'augmentation de la solubilité des métaux. Ces modifications peuvent se rapprocher des différents phénomènes chimiques mis en œuvre lors de l'extraction séquentielle. Cette hypothèse a été reprise par d'autres auteurs travaillant sur les résidus d'incinération d'OM (*cf.* chapitre 3) (Buchholz, 1993 ; Buchholz et Landsberger, 1993 ; Schneider et Stegeman, 1991 ; Stegemann et Schneider, 1991).

Stegemann et Schneider (1991) ont précisé que l'extraction séquentielle a pour but de déterminer la spéciation des métaux présents dans les résidus, en suivant un ordre d'extractions de plus en plus «violentes» ou dures. Le produit extractant doit avoir une sélectivité maximale et des interférences minimales sur les autres fractions. L'extraction séquentielle permet de mesurer la totalité d'un polluant donné (métal) libérable sur un temps infini avec un apport infini de produit extractant (ou lessivant) .

Voici un exemple d'application possible à des scénarios de disposition de résidus en décharge :
«Seuls les polluants libérables dans les deux premières fractions sont supposés lessivables en conditions normales» (Sawell et Constable, 1989).
- fraction 1 (sorption-désorption) : polluants immédiatement disponibles par lessivage, fraction libérable à court terme ;
- fraction 2 (conditions acides) : polluants potentiellement disponibles par lessivage sous conditions acides, fraction libérable à long terme, après élimination de la réserve alcaline ;
- fraction 3 (conditions réductrices) : polluants potentiellement disponibles par lessivage sous conditions réductrices, fraction libérable en conditions particulières (ex. cendres disposées avec des déchets ménagers en décharge, sous conditions réductrices) ;
- fraction 4 (conditions oxydantes) : polluants non disponibles en conditions normales, sauf dans le cas particulier d'une oxydation biologique ;
- fraction 5 (attaque de la matrice) : polluants considérés comme jamais disponibles.

I-4. Extraction à pH imposé et comportement à long terme.

On trouve également des publications abordant le comportement à long terme par le

biais des extractions à pH imposé : Belevi et Baccini (1991) ont travaillé sur des MIOM et ont déterminé que seuls les chlorures sont lessivables en grandes quantités sur la première période du stockage qui peut atteindre plusieurs années. Les autres constituants des résidus peuvent changer de spéciation selon des conditions de stockage définies à priori et ainsi contribuer soit à la stabilisation du résidu (transformation des sulfates en sulfures en milieu réducteur), soit au contraire à la mobilisation de polluants (oxydation du carbone organique avec production de protons). Les échelles de temps évoquées restent très vagues.

Ces auteurs ont ensuite précisé leur hypothèse (Belevi et al., 1992) en développant une simulation d'apport de protons par la pluie ou par la réaction biochimique de dégradation du carbone organique (production de protons). La baisse de pH de l'eau circulant dans les mâchefers favorise ainsi le relargage des polluants. La lecture des courbes «quantité de métal mobilisé = f(pH)» déterminées par des extractions à pH imposé, confrontée aux données du scénario (volume des précipitations de pluie, quantité de carbone organique dégradé…) permet la prévision d'une échelle de temps de mobilisation des polluants. Cette hypothèse sera reprise et développée ici.

II. EXTRACTIONS SEQUENTIELLES ET COMPORTEMENT A LONG TERME.

II-1. Exemples d'application.

Voici deux exemples de comportement des polluants métalliques, sur des REFIOM d'une part et sur des mâchefers d'autre part, élaborés à partir de l'hypothèse de Sawell et Constable et des résultats des extractions séquentielles présentés dans le chapitre 3.

II-1-A. Les REFIOM.

Les chlorures alcalins (NaCl, KCl, $CaCl_2$) et les très faibles quantités de métaux qui leur sont liés sont très rapidement solubilisables ; seul le cadmium est extrait en quantité non

négligeable dans la première fraction, ce qui pourrait poser le problème d'une pollution à court terme selon l'hypothèse de Sawell et Constable (1989). Les plus grandes proportions des métaux lourds présents dans les REFIOM sont associées en majorité aux carbonates (principalement la calcite) et libérées lors de la deuxième fraction. Toujours selon l'hypothèse de Sawell et Constable (1989), cela aurait lieu dans le cas d'un scénario de stockage après la perte de la réserve alcaline, soit à très long terme (sur plusieurs milliers d'années ?). Les faibles quantités de métaux mesurées dans les fractions suivantes (troisième à cinquième fraction) ne sont susceptibles d'être mobilisées dans l'environnement que dans des conditions de stockage ou d'utilisation extrêmes ou très particulières.

II-1-B. Les mâchefers.

Les chlorures alcalins sont également très facilement solubilisables dans les mâchefers. En cas de stockage en milieu naturel, on peut supposer qu'ils seront mobilisés avec les premiers lessivats circulant au travers des mâchefers (premières pluies par exemple). La plupart des métaux lourds présents dans les mâchefers sont également extraits en condition acide (deuxième fraction de l'extraction séquentielle). En scénario de stockage et toujours selon l'hypothèse développée par Sawell et Constable (1989), cela aurait lieu après la perte de la réserve alcaline. Les conditions de perte de la réserve alcaline dépendent évidemment de la définition du scénario. Seul le cuivre reste encore intégré en grande quantité dans la matrice de silicates et silico-aluminates et est extrait dans la cinquième fraction. Dans des conditions non exceptionnelles de stockage ou de valorisation, ces quantités de cuivre sont considérées comme très difficilement mobilisables par du carbone organique

II-2. Limites et critiques.

On voit rapidement les limites de l'interprétation précédente : les affirmations de mobilisation de polluants (métaux lourds) dans telle ou telle condition de stockage ne sont pas validées par la définition d'un scénario précis *à priori*. Il importe, selon la norme XP ENV 12920, de bien définir le scénario envisagé (milieu de stockage, conditions extérieures…) avant de relier les paramètres du scénario aux conditions d'extraction. Ces réserves d'application de l'extraction séquentielle à des résidus d'incinération d'ordures

ménagères et au comportement à long terme ont déjà été faites par Van der Sloot et al. (1997).

Cependant, les exemples de comportement des polluants cités plus haut pourront être utilisés à titre indicatif et très général, surtout en ce qui concerne les deux premières fractions (polluants mobilisés à court terme par un premier lessivage ; polluants mobilisés à long terme, après élimination de la réserve alcaline).

II-3. Intérêts.

L'avantage de l'extraction séquentielle est que, contrairement à l'extraction à pH imposé, c'est le même échantillon de résidu qui subit des attaques successives pendant l'extraction. Ainsi, cet aspect «en séquences» est plus proche des conditions naturelles où un même stock de résidus d'incinération subira successivement les impacts de l'environnement dans le temps . La plupart des tests paramétriques communs utilisent au contraire des résidus «neufs» pour chaque variation du paramètre étudié, comme dans le cas des extractions à pH imposé par exemple. Les résultats d'extractions séquentielles sur des résidus de combustion d'ordures ménagères pourraient être exploités pour prévoir le comportement à long terme de ces résidus après avoir défini un scénario dont les conditions seraient proches de celles rencontrées lors de ces extractions (par exemple, dans quelles conditions l'ANC est éliminée ?). Mais le caractère un peu trop spécifique du scénario proposé avec les mêmes conditions que l'extraction séquentielle limite l'utilisation de ce test à la fourniture de données pour des modélisations géochimiques de comportement des résidus. L'extraction séquentielle peut donc difficilement être utilisée directement pour prévoir le comportement à long terme des résidus d'incinération d'O.M..

La relation entre l'extraction séquentielle et le comportement à long terme des composés polluants dans les résidus d'incinération semble possible seulement si les conditions rencontrées lors des différentes extractions sont susceptibles d'être intégrées dans un scénario. Sawell et Constable (1989) ont proposé un début de relation entre les conditions d'extraction et des paramètres de scénario. Mais ces hypothèses doivent être approfondies, principalement en ce qui concerne les deux premières fractions de l'extraction qui sont susceptibles de correspondre à des conditions de scénario non exceptionnelles (lessivage par l'eau de pluie par exemple). Un moyen de valider les conditions d'extraction séquentielle vis à vis d'une étude du comportement à long terme des résidus d'incinération est de comparer

les données recueillies avec d'autres, issues de tests paramétriques correspondant déjà à des hypothèses de scénario. Nous verrons en IV si les premières fractions peuvent correspondre dans leurs conditions d'extraction à une perte de la réserve alcaline mesurée par les tests d'extraction à pH imposé et si cette perte d'alcalinité peut être intégrée dans un scénario.

Si les conditions d'extraction des trois dernières fractions de l'extraction séquentielle (milieu réducteur fort, milieu oxydant fort ou milieu acide fort) semblent correspondre à des conditions de scénario extrêmes ou très particuliers, celles-ci ne sont pas forcément impossibles. La définition de ces conditions extrêmes sur les agents lixiviants et sur la matrice dépend évidemment de la définition du scénario. Mais on peut poser comme hypothèse de scénario par exemple un événement de type catastrophique comme un épanchement accidentel d'acide sur une zone de stockage…

II-4. Extraction séquentielle et comportement à long terme, conclusion.

Les conditions chimiques très particulières de l'extraction séquentielle ne permettent pas d'utiliser directement les résultats de ce type de test pour des modélisations ou des simulations de comportement à long terme des polluants contenus dans les résidus d'incinération. Cependant, en considérant que *«l'extraction séquentielle permet de mesurer la somme totale d'un polluant mobilisé sur un temps infini avec un apport infini de produit extractant»*, les quantités de polluant mesurées dans chaque fraction peuvent correspondre aux limites extrêmes des concentrations disponibles dans l'environnement dans les conditions spécifiques d'extraction de la fraction considérée.

Les deux premières fractions de l'extraction séquentielle peuvent être donc reliées sans trop de difficultés à des hypothèses de scénario «classique» de stockage ou de valorisation avec un premier lessivage, suivi de la carbonatation du résidu puis de la perte de la réserve alcaline à long terme. Par contre, l'interprétation des trois dernières fractions de l'extraction séquentielle en terme de comportement à long terme et de conditions environnementales reste plus délicate, mais toujours possible. Les résultats des troisième, quatrième et cinquième fractions sont sans doute exploitables dans le cas de scénarios mettant en œuvre des conditions d'utilisation particulières : en effet, ces milieux d'extraction spécifiques - réducteur (F3), oxydant (F4) et acide très concentré (F5) - peuvent toujours correspondre à des hypothèses de scénarios accidentels spécifiques mais envisageables.

III. EXTRACTIONS A pH IMPOSE ET COMPORTEMENT A LONG TERME.

III-1. Hypothèse simplifiée.

Les courbes d'extractions à pH imposé (quantité solubilisée en fonction du pH) fournissent des données préliminaires de comportement des différents éléments ou composés analysés en fonction du pH. Ainsi, les trois paramètres principaux de comportement seront :

- la quantité totale de l'élément ou du composé dans le résidu (déterminée par minéralisation par exemple) ;
- la quantité potentiellement lessivable de l'élément ou du composé (déterminée à pH = 4 par exemple), en considérant que des éluants avec une acidité inférieure à pH = 4 sont peu susceptibles d'être présents dans le milieu naturel dans des conditions non exceptionnelles de stockage ;
- la quantité immédiatement disponible de l'élément ou du composé (déterminée par extraction solide/liquide au pH initial ou par lixiviation).

La figure 5-III-1 permet de visualiser rapidement ces trois caractéristiques d'un polluant métallique au comportement amphotère assez marqué (le plomb par exemple). Dans le cas d'un métal principalement sous forme de chlorure (comme le cadmium dans certains REFIOM), la courbe sera beaucoup plus «aplatie».

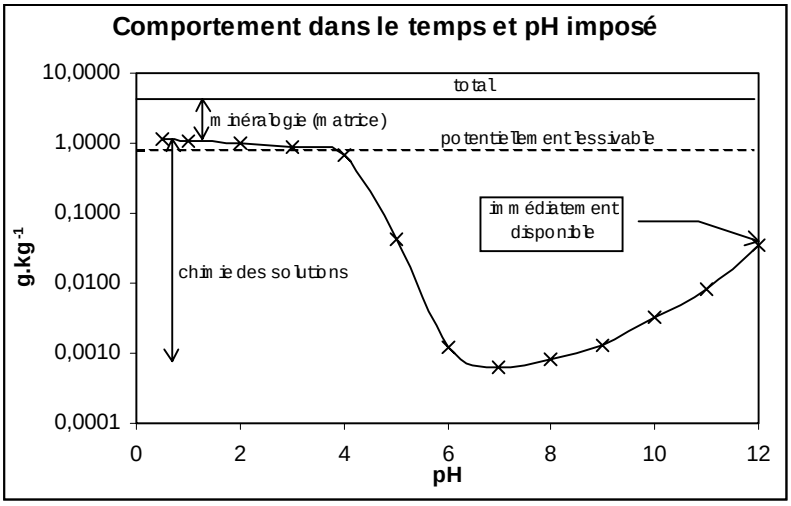


Fig. 5-III-1 : détermination des trois principales caractéristiques de comportement d'un élément ou d'un composé (d'après Van der Sloot et al., 1997).

III-2. Prise en compte de plusieurs facteurs.

Le but est ici de proposer une série d'hypothèses afin de caractériser des échelles de temps intervenant dans la mise en solution (et donc la libération dans l'environnement) de polluants. Ces hypothèses découlent des informations disponibles dans la littérature (et présentées en I-2) et notamment de la publication de Belevi et al. (1992) ainsi que de la définition de l'ANC (Acidic Neutralization Capacity), à savoir le nombre de moles d'acide par kilogramme de résidu nécessaires pour maintenir le pH à une valeur donnée pendant un temps donné.

Les deux courbes d'ANC réalisées à partir des extractions à l'acide nitrique et à l'acide acétique selon le protocole CEN sont présentées ci-dessous (fig. 5-III-2). Le protocole d'extraction à pH imposé «CEN» a été préféré à celui de 3h car il s'inscrit dans le processus d'élaboration de la norme au niveau européen.

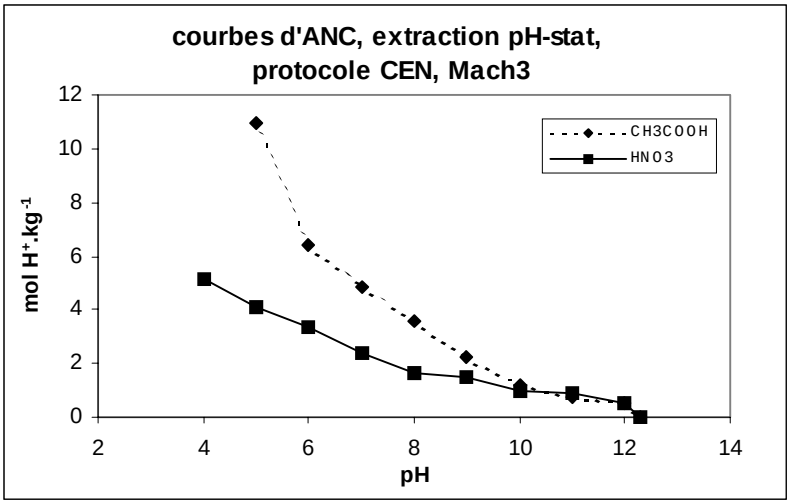


Fig. 5-III-2 : courbes d'ANC, mâchefers Mach3.

On peut tracer la courbe d'ANC (mol $H^+.kg^{-1}$ = f(pH)) pour les deux séries de lixiviations à pH imposé réalisées sur des mâchefers (Mach3). Les résultats de ces tests peuvent être comparés à des simulations :

- d'apport de protons par la pluie sur une zone de stockage de mâchefers,
- d'apport de protons lié à la carbonatation utilisant le CO_2 atmosphérique,
- ou de production de protons issus de la dégradation aérobie du carbone organique présent dans les mâchefers.

III-3. Définition du (des) scénario(s).

Nous ferons ici l'hypothèse que les scénarios ne prennent pas en compte des événements accidentels (comme des épandages acides…). Les paramètres qui définissent les scénarios correspondent à un stockage type (pour autant qu'il en existe) en Europe occidentale.

Voici un exemple de scénario de stockage impliquant six types de paramètres (tableau 5-III-1) :

	hypothèses		
Paramètres	**minimum**	**moyenne**	**maximum**
Apport de pluie	0mm (site couvert)	500mm	1000mm
pH de l'eau de pluie	4	5	8
Hauteur de la couche de mâchefers	2m	5m	10m
Milieu oxydant	non (site recouvert)	oui	oui
Densité des mâchefers	$1000kg.m^{-3}$	$1300kg.m^{-3}$	$1500kg.m^{-3}$
Carbone organique	$5g.kg^{-1}$	$10g.kg^{-1}$	$20g.kg^{-1}$

Tableau 5-III-1 : paramètres de scénarios (mâchefers).

III-4. Hypothèses envisagées.

III-4-A. Apport de protons par la pluie seule.

L'hypothèse de simulation de Belevi et al. (1992) est la suivante : sur une zone de stockage de mâchefers de 10 m de hauteur, il y a précipitation de 1000 mm de pluie à pH = 4 en un an. Cela provoque un apport de 10^{-5} mol.kg^{-1} de protons par an. Sur une période de 1000 ans, l'apport sera de 10^{-2} mol.kg^{-1}.

Sur les échantillons analysés précédemment (Mach3), la lecture de la courbe d'ANC (fig. 5-III-2, courbe «HNO_3») nous montre qu'une baisse d'un peu plus d'une unité de pH (de pH = 12,3 à pH = 11) nécessite un apport d'environ 1 mol.kg^{-1} de proton. En prenant en compte l'hypothèse «moyenne» de scénario (tableau 5-III-1, colonne du centre), l'apport de proton pour 500 mm par an d'une eau de pluie de pH = 5 sur 5 m de mâchefers de densité d = 1300 kg.m^{-3} est de $7{,}7.10^{-7}$ mol H^+.kg^{-1}. En arrondissant cette donnée à 10^{-6} mol H^+.kg^{-1}, il faudrait, avec un apport unique de protons par la pluie, un million d'années pour baisser le pH du lixiviat de mâchefers d'un peu plus d'une unité (passage de pH = 12,3 à pH = 11).

Même en prenant l'hypothèse «extrême» d'un scénario avec 1000 mm par an de pluie de pH = 4 sur 2 m de mâchefers de densité d = 1000 kg.m^{-3}, il faudrait encore 20 000 ans pour abaisser le pH de 12,3 à 11.

III-4-B. La carbonatation comme source de protons, modélisation.

III-4-B-a. Généralités.

Le CO_2 de l'atmosphère puis l'ion carbonate (CO_3^{2-}) sont les deux facteurs directement responsables de la carbonatation des mâchefers et par conséquence de la diminution du pH. Nous avons vu précédemment que dans la plupart des études de stockage à l'air libre, le pH des lixiviats des mâchefers diminue en quelques mois jusqu'à des valeurs proches de 8,5. Ainsi, au début du temps de stockage, le pH très élevé lié à la présence en grande quantité

d'hydroxydes (de calcium principalement) agit comme une pompe à $CO_{2(g)}$. Au fur et à mesure de la transformation de la portlandite en calcite, la demande en gaz carbonique diminue.

II-4-B-b. Introduction du problème.

Lors de la carbonatation des résidus d'incinération d'ordures ménagères, il n'existe pas à priori d'équilibre possible au niveau de l'eau interstitielle qui inonde les mâchefers (pH = 12, T = 60-80°C = 333-353K). Par contre, à l'interface entre l'eau et l'atmosphère, on sait depuis longtemps que des processus d'absorption vont s'établir entre le $CO_{2(g)}$ et le $CO_{2(aq)}$ (Sigg et al., 1992 ; Morel, 1983). Les principales espèces chimiques présentes et susceptibles de réagir entre elles sont :

$H_2O_{(l)}$, $H^+_{(aq)}$, $OH^-_{(aq)}$, $Ca^{2+}_{(aq)}$, $H_2CO_3^*$, $HCO_3^-{}_{(aq)}$, $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$, et $CO_{2(g)}$.

Bien entendu, l'eau en tant que solvant est le principal agent de transport des substances dissoutes (et notamment ici $CO_{2(aq)}$ ou $H_2CO_3^*$) dans le cycle hydrologique.

Selon la loi de Henry (Sigg et al., 1992), tout gaz i à la pression partielle Pi s'échange à l'interface avec le liquide jusqu'à l'équilibre :

$$[i] = K_H \, Pi \qquad (5\text{-}14)$$

Dans ce cas, $[i] = [CO_{2(g)}]$ et $Pi = P_{CO2}$. On a alors :

$$CO_{2(g)} \underset{volatilisation}{\overset{absorption}{\rightleftarrows}} CO_{2(aq)} \text{ ou } H_2CO_3^* \quad pK_H=1,5 \qquad (5\text{-}15)$$

Avec $K_{H(CO2)}$ égale à la constante de Henry pour le $CO_{2(g)}$ dans les conditions standard.

Une série de réactions acide-base en chaîne ayant des cinétiques différentes selon le modèle utilisé et selon les concentrations des divers ions présents doivent être considérées :

$$Ca(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \qquad pKs = 5,2 \qquad (5\text{-}16)$$

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows Ca^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \qquad pKs = 8,2 \qquad (5\text{-}17)$$

$$H_2CO_3^* \rightleftarrows H^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \qquad pKa_1 = 6,3 \qquad (5\text{-}18)$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+_{(aq)} \qquad pKa_2 = 10,3 \qquad (5\text{-}19)$$

$$H_2O_{(l)} \rightleftarrows H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \qquad pKe = 14 \qquad (5\text{-}20)$$

III-4-B-c. Conditions expérimentales utilisées.

Les conditions expérimentales du stock de mâchefers supposées sont :

- pH = 12 (pH initial des eaux interstitielles) ;

- T = 60 à 80°C (333 à 353K) (température atteinte après quelques jours dans un stock de mâchefers d'après Pascual et al., 1994) ;

- hauteur de l'eau de surface : 20 à 1000 µm ($\bar{\mathbf{x}}$ = 40 µm = 4.10^{-3} cm) (épaisseur de la couche limite) ;

- pourcentage d'eau dans les mâchefers : 20% (en poids).

Les autres conditions de stockages sont identiques à celles présentées dans le tableau 5-III-1.

Dans ces conditions particulières et fort différentes des conditions naturelles, utilisées dans le cas de lacs par exemple, les cinétiques des réactions chimiques précédentes varient beaucoup : certains équilibres thermodynamiquement «spontanés» s'établissent parfois dans des laps de temps plus longs (ou plus courts) que dans les conditions standards (Sigg et al., 1992 ; Stumm et Morgan, 1981).

III-4-B-d. Mécanismes réactionnels.

Dans les eaux fortement basiques, les processus élémentaires susceptibles de jouer un rôle dans la cinétique de carbonatation sont (dans l'ordre) :

- premièrement :

Cinétique de transfert de $CO_{2(g)}$ par hydratation dans un milieu riche en calcite et en portlandite.

$$CO_{2(g)} \underset{v_{vaporisation}}{\overset{v_{diffusion}}{\rightleftharpoons}} H_2CO_3^{*} \qquad (5\text{-}21)$$

Cette réaction correspond plus précisément à la diffusion de $CO_{2(g)}$ atmosphérique dans l'eau pour donner du $CO_{2(aq)}$ ou $H_2CO_3^{*}$. La cinétique d'absorption du $CO_{2(g)}$ est déterminée par la loi de vitesse générale d'ordre 1 pour l'échange des composés entre une phase gazeuse et une phase aqueuse :

$$-\frac{d\lfloor CO_{2(g)}\rfloor}{dt} = +\frac{d\lfloor CO_{2(aq)}\rfloor}{dt} \text{ et } J_g = 10^3.k_g.(C_g^{s} - C_g)$$

- J_g est le flux d'échange ou de tranfert ($mol.cm^{-2}.s^{-1}$) ;

- k_g est le coefficient de transfert ($cm.s^{-1}$) ;

- C_g^{s} est la concentration à saturation des composés (en équilibre avec la phase gazeuse) ($mol.L^{-1}$) ;

- C_g est la concentration initiale des composés en phase liquide ($mol.L^{-1}$).

- deuxièmement :

$$H_2CO_3^{*} + OH^{-}_{(aq)} \underset{}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} HCO_3^{-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad (5\text{-}22)$$

Cette réaction a pour constante de vitesse $k_1 = 8{,}5.10^3$ $mol^{-1}.L^{-2}.s^{-1}$ (298K) à pH > 9. La réaction est fortement déplacée dans ce sens aux pH basiques.

- troisièmement :

L'ion hydrogénocarbonate étant très réactif, les processus élémentaires suivants deviennent très rapides :

$$HCO_3^-{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \underset{}{\overset{rapide}{\rightleftarrows}} H_2CO_3^* \qquad pKa_1=6{,}3 \qquad (5\text{-}23)$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} \underset{}{\overset{rapide}{\rightleftarrows}} CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad pKa_2=10{,}3 \qquad (5\text{-}24)$$

L'ion carbonate s'associe ensuite avec l'ion calcium pour former la calcite (équation 5-17).

Equation stoechiométrique ou équation bilan :

$$CO_{2(g)} + OH^-{}_{(aq)} \overset{H_2O}{=} CO_3^{2-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad (5\text{-}25)$$

A l'équilibre, on note l'acidification du milieu aqueux. En effet, à T = 298K, le pH d'équilibre correspond pratiquement au pH tampon de l'acide carbonique (pH = 8,3) (Morel, 1983):

$pH_e \approx pH_{tampon} = 1/2pKa_1 + 1/2pKa_2 = 8{,}3$, ou $[OH^-{}_{(aq)}] = 10^{-5,7} mol.L^{-1}$.

III-4-B-e. Etude cinétique à pH = 12, avec T = 298K et P = 1atm.

- Premièrement : réaction de transfert du $CO_{2(g)}$ en milieu aqueux (réaction 5-21). Ce transfert de gaz est interprété comme une diffusion moléculaire au travers d'un film d'eau d'épaisseur Z (couche limite) à la surface. Le coefficient de transfert est donné par la relation : $k_g = \frac{D_g}{Z}$ (en $cm.s^{-1}$) où D_g est le coefficient de diffusion moléculaire du composé ($D_g = 2.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ pour le $CO_{2(g)}$) et Z l'épaisseur de la couche limite (en cm).

On peut donc déterminer, en fonction de l'épaisseur de la couche limite choisie (ou estimée) selon la turbulence principalement, les valeurs du coefficient de transfert k_g. De plus, à l'équilibre, on a $[CO_{2(g)}] = [CO_{2(aq)}] = C^s_g$ = constante = $P_{CO2} \times K_H = 10^{-3,5} \times 10^{-1,5} = 10^{-5}$ $mol.L^{-1}$. On peut considérer à t = 0 (temps initial) que $C^s_g >> C_g$. On a donc $C^s_g - C_g \approx C^s_g = 10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ et $J_g = 10^3 \times 10^{-5} \times k_g = 10^{-2} \times k_g$. Les différentes estimation du flux J_g sont alors déterminée en fonction des valeurs du coefficient de transfert (tableau 5-III-2).

	hypothèses		
Paramètres	**Minimum (a)**	**Moyenne (b)**	**Maximum (c)**
Z (cm)	20.10^{-4} (20 µm)	40.10^{-4} (40 µm).	10^{-1} (1 mm)
k_g (cm.s^{-1})	10^{-2}	5.10^{-3}	2.10^{-4}
J_g (mol.cm^{-2}.s^{-1})	10^{-4}	5.10^{-5}	2.10^{-6}
J_g (mol.m^{-2}.s^{-1})	1	0,5	2.10^{-2}

Tableau 5-III-2 : paramètres du coefficient de transfert et du flux de transfert de CO_2.

La détermination du temps pour atteindre l'équilibre dépend donc du flux de transfert du CO_2, mais également de la réserve totale en ions OH^- disponibles initialement à l'état solide sous la forme d'hydroxydes : au fur et à mesure que le $CO_{2(g)}$ est transformé en $CO_{2(aq)}$, ce dernier est consommé selon la réaction (5-22) par les ions OH^-. La quantité totale d'ions hydroxydes peut être estimée en considérant que ces ions sont principalement issus de la portlandite et que cette dernière correspond environ à un tiers du calcium total déterminé par minéralisation (*cf.* chapitre 2, tableau 2-III-4). On suppose ainsi la présence d'environ 40 g.kg^{-1} d'ions Ca^{2+} issus du $Ca(OH)_2$ présent dans les mâchefers.

Pour un kilogramme de mâchefers, on a donc 40 g, soit une mole, de Ca^{2+} sous forme de portlandite. Cela correspond alors à 2 mol.kg^{-1} d'ions OH^- susceptibles d'être neutralisés. On peut alors calculer le nombre de moles d'ions OH^- disponibles pour une colonne de 1 m^2 de surface, de X m de hauteur et de densité d_i (*cf.* tableau 5-III-1 et tableau 5-III-3 ci-dessous).

	hypothèses		
Paramètres	**minimum**	**moyenne**	**maximum**
Densité des mâchefers	1000 kg.m^{-3}	1300 kg.m^{-3}	1500 kg.m^{-3}
Nombre de moles de OH^- pour 1 m^3 sur 1 m^2 de surface	2000	2600	3000
Nombre de moles de OH^- pour 1 m^2 de surface sur 2 m de hauteur	4000	5200	6000
Nombre de moles de OH^- pour 1 m^2 de surface sur 5 m de hauteur	10 000	13 000	15 000
Nombre de moles de OH^- pour 1 m^2 de surface sur 10 m de hauteur	20 000	26 000	30 000

Tableau 5-III-3 : estimation du nombre de moles d'ions OH^- dans un stock de mâchefers.

Les différents temps au bout desquels la totalité des ions OH^- seront «consommés» peuvent alors être estimés en fonction des flux J_g de CO_2 déterminés pour les différentes épaisseurs de la couche limite (*cf.* tableau 5-III-2) et des conditions des scénarios de stockage :

Paramètres		d_a = 1000 kg.m^{-3}		d_b = 1300 kg.m^{-3}		d_c = 1500 kg.m^{-3}	
k_{g1} = 10^{-2} cm.s^{-1}	Hauteur du stock = **2 m**	**4000** mol OH^-.m^{-2}	**67min (1h, 7min)**	**5200** mol OH^-.m^{-2}	**87min (1h, 27min)**	**6000** mol OH^-.m^{-2}	**100min (1h, 40min)**
k_{g2} = 5.10^{-3} cm.s^{-1}			***133min (2h, 13min)***		***173min (2h, 53min)***		***200min (3h, 30min)***
k_{g3} = 2.10^{-4} cm.s^{-1}			**55h (2j, 7h)**		**72h (3j)**		**83h (3j, 11h)**
k_{g1} = 10^{-2} cm.s^{-1}	Hauteur du stock = **5 m**	**10 000** mol OH^-.m^{-2}	**167min (2h, 47min)**	**13 000** mol OH^-.m^{-2}	**217min (3h, 37min)**	**15 000** mol OH^-.m^{-2}	**250min (4h, 10min)**
k_{g2} = 5.10^{-3} cm.s^{-1}			***333min (5h, 33min)***		***434min (7h, 14min)***		***500min (8h, 20min)***
k_{g3} = 2.10^{-4} cm.s^{-1}			**139h (5j, 19h)**		**181h (7j, 13h)**		**208h (8j, 16h)**
k_{g1} = 10^{-2} cm.s^{-1}	Hauteur du stock = **10 m**	**20 000** mol OH^-.m^{-2}	**333min (5h, 33min)**	**26 000** mol OH^-.m^{-2}	**433min (7h, 13min)**	**30 000** mol OH^-.m^{-2}	**500min (8h, 20min)**
k_{g2} = 5.10^{-3} cm.s^{-1}			***667min (11h, 7min)***		***867min (14h, 26min)***		***1000min (16h, 40min)***
k_{g3} = 2.10^{-4} cm.s^{-1}			**278h (11j, 14h)**		**361h (15j, 1h)**		**417h (17j, 9h)**

Tableau 5-III-4 : temps «consommation» des ions OH^- par le CO_2 transféré de l'atmosphère au milieu aqueux.

Le temps nécessaire à la consommation des ions OH^- issus de la dissolution de la portlandite par le $CO_{2(aq)}$ à travers la colonne de résidu varie donc d'un peu plus d'une heure à plus de deux semaines selon les conditions du scénario.

Pour les gaz qui réagissent dans l'eau comme le CO_2, des réactions chimiques ont lieu sur l'épaisseur de la couche limite et engendrent un facteur d'accélération chimique noté E_g. Il est en général compris entre 3 et 6, ce qui veut dire que la vitesse de diffusion sera alors multipliée d'autant. Cependant, la détermination de ce facteur est d'autant plus délicate que de multiples réactions chimiques en concurrence ou des effets d'interactions électriques entre des ions de mobilités différentes entrent en jeu (Morel, 1983). Les réactions chimiques en cours dans un stock de mâchefers étant particulièrement complexes, ce facteur ne sera pas pris en compte.

- Deuxièmement : réaction de neutralisation des ions $OH^-_{(aq)}$ par le $CO_{2(aq)}$ (réaction 5-22).

$$v_{det} = v_{carb} = -\frac{d[CO_{2(aq)}]}{dt} = -\frac{d[OH^-_{(aq)}]}{dt} = k_1\,[CO_{2(aq)}]\,[OH^-_{(aq)}] \qquad (a)$$

$$-\frac{d[OH^-_{(aq)}]}{dt} = k_1\,[CO_{2(aq)}]\,[OH^-_{aq}] \qquad (b)$$

$$\frac{d\left[OH^-_{(aq)}\right]}{\left[OH^-_{(aq)}\right]} = -\,k_1\,[CO_{2(aq)}]\,dt \qquad (c)$$

$$\int_{[OH^-]_0}^{[OH^-]} \frac{d\left[OH^-_{(aq)}\right]}{\left[OH^-_{(aq)}\right]} = -\,k_1\,[CO_{2(aq)}] \int_{t_0}^{t} dt \qquad (d)$$

$$\ln \frac{\left[OH^-_{(aq)}\right]}{\left[OH^-_{(aq)}\right]_0} = -\,k_1\,[CO_{2(aq)}]\,t \qquad (e)$$

$$[OH^-_{(aq)}] = [OH^-_{(aq)}]_0\, e^{-k1\,[CO2(aq)]t} \qquad (f)$$

A l'équilibre, on a $[CO_{2(g)}] = [CO_{2(aq)}]$ = constante = P_{CO2} x K_H = $10^{-3,5}$ x $10^{-1,5}$ = 10^{-5} mol.L^{-1}. De plus, on a à t_{eq} pH = 8,3 et $[OH^-_{(aq)}]_{eq} = 10^{-5,7}$ mol.L^{-1}.

La diminution de la concentration en ions $OH^-_{(aq)}$ suit une loi de décroissance exponentielle comme le montre la figure suivante (fig. 5-III-3) :

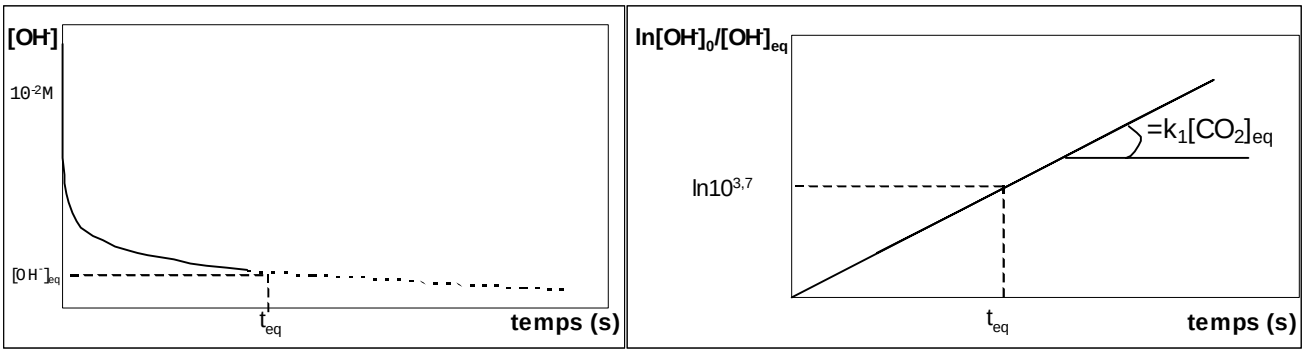


Fig. 5-III-3 : décroissance exponentielle de la concentration en ions OH^-

Le temps pour atteindre l'équilibre, c'est à dire au bout duquel le pH est passé de 12 à 8,3, est donc déterminé par :

$$t_{eq} = \frac{\ln \dfrac{\left[OH^-\right]_0}{\left[OH^-\right]_{eq}}}{k_1[CO_2]} \qquad (g)$$

$$t_{eq} = \frac{\ln 10^{3,7}}{8,5.10^3.10^{-5}} \approx 100 \text{ secondes.}$$

Les réactions de maturation à l'intérieur des stock de mâchefers étant fortement exothermiques, il est possible que cette température élevée, pouvant atteindre 80°C (353K) soit un facteur d'accélération de la carbonatation.

III-4-B-f. Etude cinétique à pH = 12, avec T = 353K et P = 1atm.

L'effet de la température peut être apprécier en appliquant la loi d'Arrhénius :

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) = \frac{Ea}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_1.T_2}\right) \qquad \text{(h)}$$

On prend Ea = 50 kJ.mol^{-1} (valeur moyenne pour une équation chimique classique du même type) ;

R = 8,31.10^{-3} kJ.mol^{-1}.K^{-1} ;

T_1 = 298K (25°C) ;

T_2 = 353K (80°C).

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{50}{8{,}31.10^{-3}}.\frac{55}{298\times 353} = 3{,}15$$

$\frac{k_2}{k_1}$ = 23 ; $k_2 = 23k_1 = 20.10^4$ mol^{-1}.L^{-2}.s^{-1}

$t_{eq(353K)} \approx$ 4 secondes.

A 80°C, la réaction de neutralisation dans l'eau interstitielle du mâchefer est donc beaucoup plus rapide à s'établir.

III-4-B-f. Discussion.

L'étape déterminante (ou la plus lente) du phénomène de carbonatation est donc la diffusion du $CO_{2(aq)}$ dans l'eau et la «consommation» des ions OH^- issus de la dissolution de la portlandite principalement. La réaction chimique proprement dite de neutralisation des ions $OH^-_{(aq)}$ est en effet beaucoup plus rapide, quelles que soient les conditions du scénario envisagé. Il faut noter que dans le cas de stockage des résidus, l'épaisseur de la couche limite est sans doute importante (plusieurs centaines de micromètres) car le système ne subit normalement aucune turbulence. Les temps de diffusion sont donc plus proche de ceux notés pour Z = 1mm dans le tableau 5-III-4. On note cependant que l'ordre de grandeur du temps de diffusion reste plus faible que ceux observés lors des tests réalisés sur le terrain : on atteint alors en général pH=8,5 au bout de quelques mois, contre quelques heures à quelques jours dans le modèle proposé ci-dessus. Cependant, cette modélisation est une simplification et il est probable que de nombreux autres phénomènes tels que la diffusion du $CO_{2(g)}$ dans les interstices du stock de mâchefers ou des réactions chimiques complexes engendrent une diminution de la vitesse de carbonatation des résidus.

Compte tenu des multiples réactions de vieillissement qui interviennent dans un stock de mâchefers, ces deux approximations (phénomène d'absorption du $CO_{2(g)}$ et neutralisation des ions $OH^-_{(aq)}$) mettent en évidence le rôle primordial de la carbonatation dans le processus de baisse du pH de l'eau interstitielle en fonction du temps.

III-4-B-g. Hypothèse.

Aucun stockage n'étant complètement étanche, on peut alors faire l'hypothèse que le pH du lixiviat de mâchefers après la phase principale de carbonatation sera d'environ 8,5 après 3 à 6 mois de stockage. En observant alors la courbe d'ANC (fig. 5-III-1), nous voyons que la pente de la courbe «HNO_3» est à peu près identique entre pH = 8 et pH = 4 : il faut environ une mole de protons pour faire baisser le pH de une unité. En reprenant l'hypothèse «moyenne» de scénario déjà évoquée précédemment (tableau 5-III-1), il faudrait encore un million d'années pour que le pH du lixiviat des mâchefers baisse de une unité, et donc entre trois et quatre millions d'années pour qu'il atteigne pH=5 où tous les carbonates initiaux et néoformés seront neutralisés. C'est à ce pH que les métaux commencent à être lixiviés en quantités non négligeables. Dans le cas de l'hypothèse «extrême», ce temps est ramené à 50 000 à 60 000 ans.

III-4-C. La dégradation du carbone organique.

On peut aussi prendre en compte la dégradation du carbone organique par les bactéries comme source de protons interne aux résidus. Ainsi, un mâchefer peut contenir jusqu'à 20 $g.kg^{-1}$ de carbone organique (valeur commune dans la littérature), soit environ 1,7 $mol.kg^{-1}$. Les échantillons de mâchefers étudiés ici contiennent environ 13,8 $g.kg^{-1}$ de carbone organique total (1,2 $mol.kg^{-1}$). En admettant que 50% de ce COT soient oxydés en CO_2 par les bactéries (en milieu aérobie), il y aura production d'environ 1 à 2 $mol.kg^{-1}$ de protons. On peut faire l'hypothèse que cette biodégradation s'effectue rapidement, de quelques mois (4 à 6 mois) (Dugenest et Grenier-Loustalot, 1999) à quelques années (1 à 10 ans) (Bosshard et al., 1996) selon les auteurs. On peut noter que l'acide nitrique utilisé pour les extractions à pH imposé est un acide fort, alors que les acides organiques produits par la dégradation du carbone organique sont des acides faibles. La courbe d'ANC de référence devient alors celle correspondant aux extractions à l'acide acétique. En se basant sur la courbe

«CH_3COOH» de la figure 5-III-2 et en parallèle à la carbonatation évoquée en III-4-B, cette production relativement rapide de protons provoquerait une baisse du pH des lixiviats de mâchefers jusqu'à pH = 7,5 (production de 1 mol $H^+.kg^{-1}$), voire jusqu'à pH = 7 (production de 2 mol $H^+.kg^{-1}$). Cependant, les quelques données bibliographiques portant sur des études de stocks de mâchefers contrôlés pendant plusieurs années ne montrent pas de baisse de pH significatives qui pourraient être liées à la biodégradation (Meima et Comans, 1999). La valeur de pH = 8,5 semble être constante sur plusieurs années. Aussi, seul le phénomène de carbonatation semble prépondérant dans la baisse du pH des lixiviats de mâchefers. Cependant, les conséquences de l'activité biologique sur le comportement à long terme font encore l'objet de points de vue contradictoires (*cf.* I-2-B, Knight et al., 1999 ; Crawford et Neretnieks, 1999).

III-5. Hypothèses de scénarios et simulations de comportement à long terme.

La définition des paramètres du scénario combinée à la lecture des courbes d'ANC et des courbes des quantités de polluants mobilisés en fonction du pH (chapitre 4) permet, suivant les hypothèses présentées en III-3, de proposer quelques exemples de comportement à long terme des polluants contenus dans les mâchefers. Le scénario retenu correspond à la «moyenne» présentée dans le tableau 5-III-1 «paramètre de scénario» (colonne du centre).

Ces hypothèses se suivent chronologiquement, avec une alternative pour la troisième hypothèse :

Hypothèse 1 : premier lessivage (premières pluies) : pH des lessivats élevé (pH ≥ 12), mise en solution immédiate des chlorures (NaCl, KCl, $CaCl_2$), peu de relargage de métaux ;

Hypothèse 2 : carbonatation des mâchefers, baisse du pH en quelques mois jusqu'à une valeur de 8,5 correspondant au minimum de solubilité des métaux avec un relargage quasi nul.

Hypothèse 3a : mise en solution à court terme (1 à 10 ans) par dégradation du carbone organique : baisse du pH de lessivats de 1 à 2 unités jusqu'à des pH allant de 7,5 à 7, relargage de métaux assez important ;

Hypothèse 3b : l'action de la biodégradation est négligeable sur la baisse du pH ; la mise en solution des polluants se réalise à long terme (sur plusieurs centaines de milliers d'années au million d'années) par précipitation de pluie sur les mâchefers. La baisse du pH des lessivats

est très lente jusqu'à pH =5 . Le relargage de métaux lourds (Zn, Pb, Cu…) peut être important, mais très étendu dans le temps. Les flux sont donc très faibles.

Et ensuite… : les métaux pourraient être également transportés par complexation avec le carbone organique fonctionnalisé (du type des substances humiques) selon un phénomène analogue à celui observé pour la solubilisation du Fe^{III} dans les eaux naturelles à pH ≈ 8. La capacité complexante des eaux interstitielles pouvant contenir des quantités non négligeables de carbone organique dissous sera alors à prendre en compte pour justifier les quantités de métaux lourds relargués à des pH proche de la neutralité (7 < pH < 8,5). Des travaux en cours au laboratoire RCMO devraient permettre d'évaluer et de quantifier ces mécanismes de dissolution des métaux traces.

Le tableau suivant (tableau 5-III-5) résume les hypothèses émises ci-dessus en précisant les ordres de grandeur des quantités de polluants disponibles en fonction du temps. Ce tableau est valable pour les échantillons de mâchefers étudiés ici et pour les hypothèses de scénarios décrites ci-dessus. Les fourchettes de quantités de polluants relargués pour chaque intervalle de temps sont déterminées par la lecture des courbes «quantité de métal relargué = f(pH)» élaborées lors des extractions à pH imposé. Par exemple, pour la première colonne, on note la quantité de zinc dans l'éluat correspondant à l'extraction à pH = 12,3 (pH d'extraction à l'eau, environ 5 $mg.kg^{-1}$) ainsi que la quantité de zinc relarguée à pH = 12 (limite inférieure supposée du pH d'un éluat issu d'un premier lessivage sur une zone de stockage, environ 2 $mg.kg^{-1}$).

	Hypothèse 1 (premier lessivage)	**Hypothèse 2 (carbonatation)**	**Hypothèse 3a (biodégradation importante)**	**Hypothèse 3b (apport de H^+ par la pluie)**
	pH ≥12 1ères pluies	Jusqu'à pH=8,5 3 à 6 mois	Jusqu'à pH=7 1 à 10 ans	De pH=8,5 à pH=5 3.10^6 à 4.10^6 ans
Cl^-	1 $g.kg^{-1}$	0-1 $g.kg^{-1}$	0 $g.kg^{-1}$	0-1,5 $g.kg^{-1}$
Cu	11-12 $mg.kg^{-1}$	5-12 $mg.kg^{-1}$	7-14 $mg.kg^{-1}$	14 $mg.kg^{-1}$
Zn	0,6-2,0 $mg.kg^{-1}$	1-5 $mg.kg^{-1}$	0-540 $mg.kg^{-1}$	900 $mg.kg^{-1}$
Cd	0 $mg.kg^{-1}$	0 $mg.kg^{-1}$	0-0,2 $mg.kg^{-1}$	3 $mg.kg^{-1}$
Pb	2,0-2,5 $mg.kg^{-1}$	0-1 $mg.kg^{-1}$	0-9 $mg.kg^{-1}$	220 $mg.kg^{-1}$

Tableau 5-III-5 : hypothèses de comportement à long terme pour des mâchefers (Mach3) (métaux).

Pour obtenir un flux de polluant, on divisera les concentrations ci-dessus par les échelles de temps proposées dans la deuxième ligne. Ainsi, les concentrations de la dernière

colonne, si elles sont les plus importantes, correspondent à des flux de polluants très faibles au vue de l'échelle de temps considérée (plusieurs millions d'année).

III-6. Application aux REFIOM.

L'application d'un scénario de stockage de REFIOM est plus délicate à envisager car la plupart du temps, du fait de leur fraction soluble importante et des grandes concentrations en métaux dans les lixiviats, ces résidus subissent un processus de stabilisation avec des «liants hydrauliques» (terme industriel générique désignant les ciments, bétons…) avant un éventuel stockage en décharge de classe I. Cependant, il existe des lieux de stockage où les REFIOM sont simplement conditionnés en «big-bag» (grand sac en polymère de 1 m^3 environ).

Nous prendrons donc cette hypothèse de stockage en «big-bag» à l'air libre (là encore, les REFIOM non stabilisés sont la plupart du temps enfouis rapidement ou stockés dans des endroits couverts pour éviter l'envol des particules de ce matériau pulvérulent). Le tableau 5-III-6 résume les paramètres d'un scénario simplifié.

	hypothèse
paramètres	**moyenne**
Apport de pluie	500 mm
pH de l'eau de pluie	5
Hauteur de la couche de REFIOM	1m
Densité des REFIOM	1200 $kg.m^{-3}$
Carbone organique	Négligeable

Tableau 5-III-6 : paramètres de scénario (REFIOM).

La courbe d'ANC (fig. 5-III-4) a été calculée pour les REFIOM CaL3 (traitement semi-humide au lait de chaux, cf. chapitre 4) à partir des extractions à pH imposé de 3h.

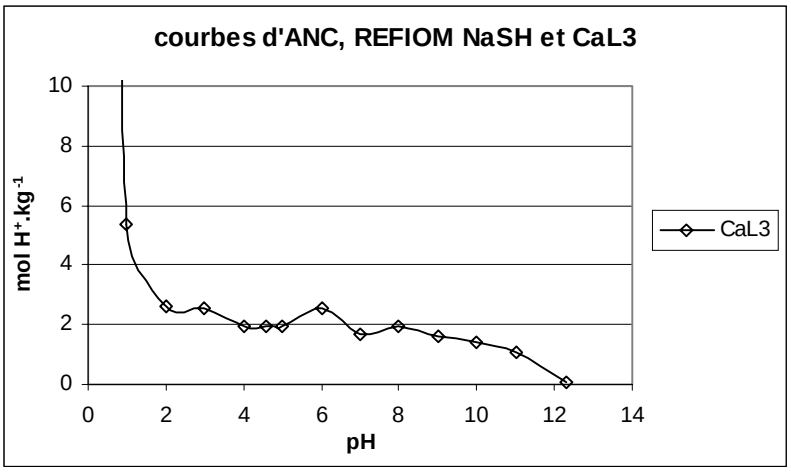


Fig. 5-III-4 : courbe d'ANC, REFIOM NaSH et CaL3.

Selon les hypothèses de simulation décrites plus haut, en cas de stockage l'apport de protons se fait par la pluie. Avec la même hypothèse de précipitation de 500 mm de pluie à pH = 5 en un an sur une couche de REFIOM de 1 m et de densité d = 1200 kg.m^{-3}, il y a apport de 4,2.10^{-6} mol.kg^{-1} de protons par an. Sur une période de 1000 ans, l'apport sera de 4,2.10^{-3} mol.kg^{-1}. Pour le REFIOM CaL3, une baisse de une unité de pH (de pH = 12,2 à pH = 11) nécessite un apport d'environ 1 mol H^+.kg^{-1}. Avec un simple apport de pluie, il faudrait donc 240 000 ans pour parvenir à cette baisse de pH de une unité et de 475 000 à 700 000 ans pour parvenir à une baisse de pH = 8 à pH = 2, du fait de l'ANC assez faible de ces REFIOM dans cette gamme de pH.

La carbonatation sur les REFIOM CaL3 est sûrement un phénomène réel à l'air libre. Mais du fait des caractéristiques particulières de ce type de résidu telles que une porosité moindre que pour les mâchefers, une hygroscopie et une fraction soluble importante ou la présence en grande quantité de réactif de neutralisation en excès, on ne peut pas affirmer que la cinétique de carbonatation puisse se résumer à celle de la neutralisation des ions $OH^-_{(aq)}$ par le CO_2. Ce phénomène se réalise sur une échelle de temps sans doute beaucoup plus longue que pour les mâchefers. Il a ainsi été observé lors d'expérience de percolation sur colonne une prise en masse des REFIOM sans baisse significative du pH du percolat (Montigny, 2000).

Les très faibles concentrations en carbone organique dans les REFIOM combinées à un milieu très alcalin (pour la plupart de ces résidus) pourrait empêcher le développement d'une activité biologique semblable à celles observées sur les mâchefers (Dugenest, 1999a).

La production de protons par biodégradation peut être considérée comme négligeable.

L'application des courbes d'ANC aux REFIOM doit encore être développée pour être suffisamment fiable. Le manque de données sur l'évolution de ces résidus en test grandeur nature ne permet pas encore de présenter des hypothèses vraisemblables de comportement à long terme.

III-7. Limites des simulations.

Ces simulations n'ont pas la prétention de prévoir avec exactitude le comportement des résidus d'incinération et de leurs polluants en fonction du temps. Elles ne prennent pas en compte notamment les transformations chimiques et minéralogiques importantes qui ont lieu au sein des tas de résidus au cours du temps quand ils sont stockés. Ces transformations sont susceptibles de modifier les caractéristiques de lixiviation des polluants. Le test de pH imposé présente l'inconvénient majeur de s'appliquer à chaque nouveau pH de consigne sur des matériaux «neufs». Ainsi, une extraction à un pH = 5 de consigne par exemple, débutera avec un échantillon brut, alors que dans des conditions naturelles de stockage, le matériau sera passé auparavant par toutes les phases de pH intermédiaires à partir du pH naturel basique. Une solution pour remédier à ce problème serait la réalisation des extractions aux différents pH avec le même échantillon de résidus initial, utilisé «séquentiellement» à chaque fois.

Cependant, les échelles de temps et les flux de polluants proposés par ces simulations sont des «fenêtres» acceptables et utilisables par exemple pour des modélisations mathématiques futures plus précises des courbes de relargage des métaux en fonction du pH. La combinaison des courbe des quantités de polluants mobilisés en fonction du pH et de la courbe d'ANC qui découle des tests d'extraction à pH imposé est un outil semble-t-il valable pour la gestion des résidus d'incinération d'O.M..

III-8. Comportement à long terme et courbes d'ANC, conclusion

Les principaux résultats suivants ont été mis en évidence par l'étude des courbes d'ANC sur les échantillons de mâchefers, dans le cas d'un scénario de stockage sans

événement exceptionnel ou accidentel :

- les chlorures alcalins (NaCl, KCl, $CaCl_2$) sont très rapidement et facilement solubilisables. En cas de stockage en milieu naturel, ils sont mobilisés avec les premiers lessivats circulant au travers des mâchefers ;
- la carbonatation des mâchefers entraîne une baisse rapide du pH (en quelques mois) jusqu'à des valeurs proches de pH = 8,5.
- sur une période allant de un à dix ans, le carbone organique présent dans les mâchefers peut jouer un rôle important comme «fournisseur» de protons en cas de digestion aérobie de ce carbone. Cela pourrait entraîner une baisse du pH dans les lessivats jusqu'à pH=7. Une faible proportion d'un métal donné est, dans ce cas, potentiellement et facilement lessivable ;
- mais la plupart des métaux lourds présents dans les résidus seraient extraits sur une échelle de temps beaucoup plus longue (plusieurs centaines de milliers à plusieurs millions d'années) et seulement une fois les conditions acides atteintes (extraction à pH < 7). En scénario de stockage, cela aurait lieu après la perte de la réserve alcaline par apport de protons par l'eau de pluie, c'est à dire avec des lessivats ayant des pH entre 7 et 5.
- cela doit être entendu en l'absence d'une capacité complexante des eaux interstitielles où une quantité importante de carbone organique dissous fonctionnalisé serait alors à prendre en compte.

Ces résultats concordent avec ceux mis en évidence par L. Montigny au moyen de tests de percolation inverse sur colonne (simulation de remontée de nappe phréatique) (Montigny, 2000). Ce test, réalisé sur des mâchefers, met en évidence un relargage très rapide de la quasi-totalité des chlorures dans les premiers millilitres d'eau percolée. Les métaux lourds, après une mobilisation initiale très rapide d'une faible quantité relative (quelques milligrammes par kilogramme de résidu), continuent à être relargués de façon constante (quantité extraite quasiment toujours identique) pendant la suite de la percolation.

L'utilisation de ces simulations sur les REFIOM non stabilisés est plus hypothétique. Cependant, les échelles de temps proposées par ces simulations sur ce type de résidus sont utilisables dans des conditions de gestion particulières développées précédemment en III-6 (résidus non stabilisés).

IV. ESSAIS DE COMPARAISON ENTRE L'EXTRACTION SEQUENTIELLE ET L'EXTRACTION A pH IMPOSE.

IV-1. Hypothèses de comparaison.

Afin de déterminer si les extractions séquentielles peuvent être utilisées pour la prévision du comportement à long terme des résidus d'incinération d'ordures ménagères, on peut comparer les résultats obtenus par l'extraction séquentielle et par les extractions à pH imposé sur un même échantillon.

Sawell et Constable (1989) proposent une interprétation de l'extraction séquentielle en terme de comportement des polluants en fonction du temps et des conditions de stockage ou d'utilisation des résidus. En observant les conditions de pH de chaque fraction lors de l'extraction séquentielle (tableau 5-IV-1) et en comparant les quantités de métaux relarguées dans chaque fraction de l'extraction séquentielle et dans des intervalles de pH précis lors des extractions à pH imposé, on peut proposer une corrélation entre l'extraction séquentielle et l'extraction à pH maintenu. Nous prendrons en compte uniquement les résultats obtenus sur les éléments mineurs métalliques (Cd, Cu, Pb et Zn) car les réactifs utilisés dans les deux types de test sont trop différents pour permettre une comparaison des quantités de composés majeurs extraits.

Conditions d'extraction.	Fraction 1, sorption / désorption.	Fraction 2, conditions acides.	Fraction 3, conditions réductrices.	Fraction 4, conditions oxydantes.	Fraction 5, attaque de la matrice.
pH observés	8-9	5-5,1	2,1-2,6	6,1-6,7	<0

Tableau 5-IV-1 : pH observés lors des extractions séquentielles.

Les pH observés sur les trois premières fractions de l'extraction séquentielle pourraient donc correspondre aux mêmes pH que ceux utilisés lors de l'extraction à pH imposé.

- Les quantités de métaux extraits dans la première fraction de l'extraction séquentielle pourraient être équivalentes à celles de l'extraction à pH imposé jusqu'à pH = 9 ou pH = 8 ;
- les quantités de métaux extraits dans la première et la deuxième fraction de l'extraction

séquentielle pourraient correspondre à celles de l'extraction à pH imposé jusqu'à pH = 5 ;
- les quantités de métaux extraits dans la première, la deuxième et la troisième fractions de l'extraction séquentielle pourraient être identiques à celles de l'extraction à pH imposé à pH=2.

Le pH est en effet le principal facteur intervenant sur les phénomènes physico-chimiques comme l'adsorption/désorption (modification de la couche de surface chargée négativement, interactions ioniques), la solubilité (Ks)… (*cf.* chapitre 3 et 4).

Nous ne prenons en compte que les trois premières fractions de l'extraction séquentielle. Elles correspondent à une baisse continuelle du pH (contrairement au passage entre la troisième et la quatrième fraction).

IV-2. Les résultats de la comparaison.

Les résultats portent sur les échantillons de mâchefers Mach3 et de REFIOM CaL3 qui ont subi les extractions séquentielles et les extractions à pH imposé durant 3h (avec un ratio L/S de 100). Le protocole d'extraction à pH imposé durant 3h a été préféré. C'est en effet le seul des deux protocoles dont les extractions atteignent pH = 2.

IV-2-A. Les mâchefers Mach3.

Pb	**ES**	**pH imposé**	**Cu**	**ES**	**pH imposé**
F1/pH=9	0,055 $g.kg^{-1}$	0,004 $g.kg^{-1}$	**F1/pH=9**	0,014 $g.kg^{-1}$	0,017 $g.kg^{-1}$
F1+F2/pH=5	1,090 $g.kg^{-1}$	0,043 $g.kg^{-1}$	**F1+F2/pH=5**	0,172 $g.kg^{-1}$	0,041 $g.kg^{-1}$
F1+F2+F3/pH=2	1,952 $g.kg^{-1}$	1,051 $g.kg^{-1}$	**F1+F2+F3/pH=2**	0,269 $g.kg^{-1}$	0,362 $g.kg^{-1}$
Zn	**ES**	**pH imposé**	**Cd**	**ES**	**pH imposé**
F1/pH=9	0,000 $g.kg^{-1}$	0,015 $g.kg^{-1}$	**F1/pH=9**	0,050 $mg.kg^{-1}$	0,000 $mg.kg^{-1}$
F1+F2/pH=5	0,715 $g.kg^{-1}$	0,222 $g.kg^{-1}$	**F1+F2/pH=5**	2,690 $mg.kg^{-1}$	0,700 $mg.kg^{-1}$
F1+F2+F3/pH=2	1,046 $g.kg^{-1}$	1,466 $g.kg^{-1}$	**F1+F2+F3/pH=2**	3,090 $mg.kg^{-1}$	0,600 $mg.kg^{-1}$

Tableau 5-IV-2 : comparaison des quantités de métaux extraits, extraction séquentielle/extraction à pH imposé, mâchefers Mach3.

On observe sur le tableau ci-dessus (tableau 5-IV-2) que la comparaison n'est satisfaisante pour aucun des éléments mineurs analysés. Tout au plus peut-on suggérer que les quantités de zinc et de cuivre sont du même ordre de grandeur dans les limites fixées pour les

deux tests d'extraction. L'extrapolation des hypothèses de comportement à long terme définies pour le test d'extraction à pH imposé en III-5 ne peut pas raisonnablement être appliquée au test d'extraction séquentielle sur des mâchefers.

IV-2-B. Les REFIOM CaL3.

Pb	**ES**	**pH imposé**	**Cu**	**ES**	**pH imposé**
F1/pH=9	0,000 $g.kg^{-1}$	0,000 $g.kg^{-1}$	**F1/pH=9**	0,000 $g.kg^{-1}$	0,000 $g.kg^{-1}$
F1+F2/pH=5	1,930 $g.kg^{-1}$	0,212 $g.kg^{-1}$	**F1+F2/pH=5**	0,158 $g.kg^{-1}$	0,212 $g.kg^{-1}$
F1+F2+F3/pH=2	2,393 $g.kg^{-1}$	0,729 $g.kg^{-1}$	**F1+F2+F3/pH=2**	0,244 $g.kg^{-1}$	0,322 $g.kg^{-1}$
Zn	**ES**	**pH imposé**	**Cd**	**ES**	**pH imposé**
F1/pH=9	0,000 $g.kg^{-1}$	0,004 $g.kg^{-1}$	**F1/pH=9**	0,560 $mg.kg^{-1}$	0,000 $mg.kg^{-1}$
F1+F2/pH=5	4,567 $g.kg^{-1}$	4,392 $g.kg^{-1}$	**F1+F2/pH=5**	87,830 $mg.kg^{-1}$	70,300 $mg.kg^{-1}$
F1+F2+F3/pH=2	5,810 $g.kg^{-1}$	7,100 $g.kg^{-1}$	**F1+F2+F3/pH=2**	89,020 $mg.kg^{-1}$	135,240 $mg.kg^{-1}$

Tableau 5-IV-3 : comparaison des quantités de métaux extraits, extraction séquentielle/extraction à pH imposé, REFIOM CaL3.

Pour les REFIOM (tableau 5-IV-3), la corrélation entre les résultats des deux types de tests est également très mauvaise pour le plomb et le cadmium, mais elle est plus satisfaisante pour le cuivre et le zinc comme le montrent ci-dessous les droites de corrélation entre les quantités de ces métaux extraits lors des deux tests (fig. 5-IV-1).

La question est alors : est-ce que la bonne corrélation entre les deux tests pour ces deux métaux s'observe dans tous les cas ? Avec seulement trois points de comparaison pour chaque métal et des conditions d'extractions très différentes (temps, ratio liquide/solide, produit extractant) on ne peut pas raisonnablement conclure que les résultats des simulations de comportement à long terme déterminées avec les résultats d'extraction à pH imposé sont extrapolables à l'extraction séquentielle, même pour les REFIOM.

On peut cependant proposer pour ces deux métaux que leur spéciation est principalement fonction du pH. En effet, nous avons vu au chapitre précédent que le zinc est en grande partie présent dans les résidus sous la forme d'hydroxydes ($Zn(OH)_2$). Ces hydroxydes sont solubilisés aux pH basiques principalement. Aux pH acides, c'est sans doute les oxydes de zinc qui sont dissous (ZnO). Pour le cuivre, l'interprétation est pus délicate. On peut cependant émettre l'hypothèse qu'en absence de matière organique dans les REFIOM, ce métal est également et majoritairement sous forme d'hydroxyde ($Cu(OH)_2$).

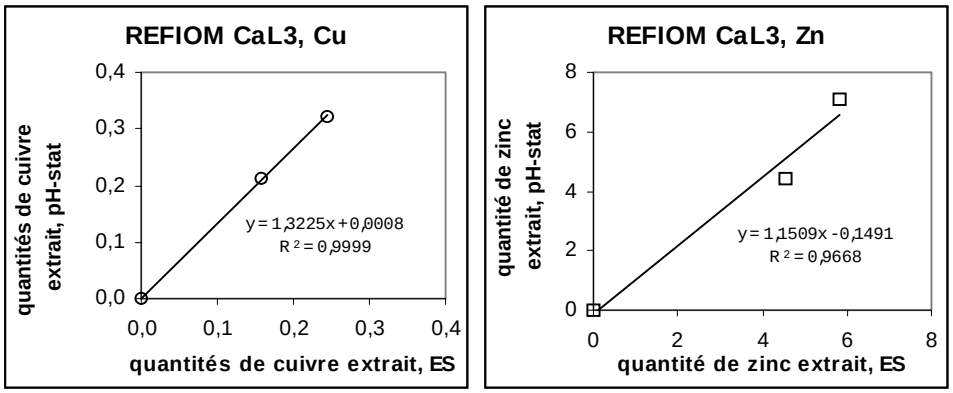


Fig. 5-IV-1 : droites de corrélation entre les quantités de cuivre et de zinc extrait par extraction séquentielle et par extraction à pH imposé (REFIOM CaL3).

Pour les autres métaux (i.e. cadmium et plomb), il est probable que différents équilibres chimiques et/ou l'existence de phases minérales complexes interviennent dans le processus de solubilisation.

V. COMPORTEMENT A LONG TERME, CONCLUSION.

Les résultats des tests d'extraction séquentielle et d'extraction à pH imposé fournissent des informations pour simuler, ou tout du moins appréhender le comportement des polluants métalliques dans les résidus d'incinération d'ordures ménagères en fonction du temps.

Chaque étape du test d'extraction séquentielle correspond à un environnement de stockage et/ou de valorisation particulier. L'ensemble des caractéristiques chimiques de toutes les séquences du test s'apparente donc à un scénario. La première fraction correspond ainsi aux polluants mobilisables à court terme. Les conditions acides de la deuxième étape de l'extraction séquentielle sont considérées comme susceptibles d'être obtenues après un temps très long, une fois la réserve alcaline éliminée. Les quantités correspondantes de polluants extraits sont donc mobilisables à long terme. Les conditions chimiques très particulières rencontrées dans les séquences suivantes (conditions réductrices, oxydantes et très acides) ne peuvent correspondre qu'à des étapes de scénario très spécifiques, et de par ce fait très hypothétiques. Le scénario étant déterminé en fonction des conditions du test et cette caractéristique allant à l'envers de celles indiquées dans la norme XP ENV 12920,

l’interprétation des résultats d’extraction séquentielle en terme de comportement en fonction du temps doit être prit en compte avec une extrême prudence.

Le test d'extraction à pH imposé fournit quant à lui des résultats qui sont plus facilement exploitables pour simuler le comportement des polluants contenus dans les résidus d'incinération en fonction du temps. On a d'abord cherché, au moyen de données disponibles dans la littérature, à déterminer quels sont les phénomènes susceptibles de faire varier le pH au sein d'un site de stockage ou de valorisation. Ces phénomènes sont l'apport de protons par la pluie, la carbonatation avec le CO_2 atmosphérique et la production de proton par oxydation biologique des imbrûlés (principalement dans les mâchefers). Des simulations simples ont permis de montrer que l'apport de protons par la pluie est un phénomène négligeable et que l'oxydation biologique semble être très fortement dépendante des conditions spécifiques de stockage. Le phénomène le plus significatif est donc la carbonatation avec le $CO_{2(g)}$ qui entraîne une baisse du pH au sein des stocks en quelques mois jusqu'à des valeurs aux alentours de pH=8-9. Cette diminution de l'alcalinité n'engendre pas un lessivage massif des polluants métalliques car le minimum de solubilité des métaux lourds se situent souvent dans cette gamme de pH, du fait de leur spéciation majoritaire sous la forme d'hydroxydes. Ces simulations sont cependant des simplifications des phénomènes réels de diminution du pH en fonction du temps. Les conclusions quant au comportement dans le temps des résidus d'incinération sont donc à appréhender avec prudence. Les phénomènes de diffusion physique d'un gaz ou d'un liquide en milieu poreux comme pourrait l'être un site de stockage n'ont ainsi pas été pris en compte. Les échelles de temps présentées sont ainsi plus indicatives comme ordres de grandeur et comme éléments de comparaison pour chaque phénomène de baisse de pH.

CONCLUSION GENERALE.

La technologie actuelle d'incinération des déchets la plus commune produit principalement deux grands types de résidus : les mâchefers récupérés en sortie de four et les REFIOM obtenus après épuration des fumées. Ces résidus sont considérés comme des déchets ultimes et sont soit stockés en décharge de classe I ou II, soit valorisés. La classification de ces déchets dépend des résultats obtenus après application de la norme de lixiviation en cours en France (norme AFNOR X31-210) mais ne permet pas de déterminer ou de prévoir le comportement de ces résidus dans le temps. C'est pour cette raison que la norme européenne XP ENV 12190 propose un protocole permettant d'appréhender le comportement à long terme de ces résidus d'incinération : après avoir caractérisé le déchet, la réalisation de tests d'extractions solide/liquide permet de déterminer les interactions entre le déchet et le milieu en fonction d'hypothèses de scénarios prédéfinis.

Les résidus sont caractérisés par un aspect et une morphologie spécifiques : solide granulaire composé principalement de verres, cailloux, cendres et particules imbrûlés pour les mâchefers ; solide pulvérulent comprenant de fines particules de cendres pour le REFIOM. La granulométrie est évidemment plus importante pour les mâchefers (jusqu'à 40mm) que pour les REFIOM (1mm maximum). La composition élémentaire est déterminée directement par microscopie électronique à balayage et indirectement par analyses des extraits après minéralisation. Les phases minérales principales sont mises en évidence par diffraction RX. Les mâchefers sont principalement composés de quartz (SiO_2), de calcite ($CaCO_3$), d'anhydrite ($CaSO_4$) et d'amorphes (silicates et alumino-silicates) avec quelques phases labiles (portlandite ($Ca(OH)_2$), halite (NaCl), sylvite (KCl)). Dans les REFIOM, les réactifs de neutralisation en excès et les produits de réactions constituent souvent plus de la moitié de la masse des résidus. Il s'agit principalement pour ces derniers de chlorures alcalins ($CaCl_2$, NaCl…). Le reste du résidu est composé des mêmes phases minérales que celles des mâchefers.

La lixiviation met en évidence les phénomènes physico-chimiques au pH initial obtenu par simple extraction à l'eau. Ce pH est la plupart du temps très basique à cause de la présence d'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) dans les mâchefers (créé par l'hydrolyse de la chaux) et dans les REFIOM (pour ceux issus d'un traitement de fumées à la «chaux»). La solubilisation des chlorures alcalins présents en grande quantité, principalement dans les REFIOM, est immédiate. Les cinétiques de dissolution lors des lixiviations peuvent donc être

rapides comme pour les chlorures alcalins, plus lentes comme dans le cas des carbonates, de l'anhydrite et des oxy-hydroxydes ou même très lentes comme pour les silicates et les alumino-silicates. Cependant la lixiviation apporte peu de renseignement sur la spéciation des éléments mineurs (polluants métalliques).

L'extraction séquentielle a permis d'appréhender la spéciation des élément mineurs en fonction de conditions d'extraction spécifiques pour chaque fraction. Ainsi, la première fraction correspond aux composés mis en solution par sorption/désorption et situés en surface des particules de résidus. La seconde fraction est obtenue par attaque du résidu avec un acide faible (pH = 5). Les carbonates principalement sont solubilisés. Les conditions réductrices utilisées pour obtenir la troisième fraction permettent la dissolution de différents oxydes. La matière organique (présente principalement dans les mâchefers) est minéralisée par oxydation dans la quatrième fraction. Enfin, le résidu obtenu suite à ces extractions est attaqué par de l'eau régale pour former la cinquième fraction. Différentes analyses des solides après chaque extraction permettent de préciser la nature des composés minéraux solubilisés.

A quelques particularités près, les résultats obtenus diffèrent peu pour les deux types de résidus analysés (REFIOM ou mâchefers) : les chlorures alcalins, la portlandite ($Ca(OH)_2$), le sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.xH_2O$, $x \leq 1/2$) et le sulfate de calcium amorphe sont extraits dans la première fraction de l'extraction séquentielle, associés à de très faibles quantités de métaux lourds (Zinc, Plomb ou Cuivre). Dans le cas de certains REFIOM le cadmium peut être relativement concentré dans les extraits de la première fraction. Il est alors associé à des chlorures. Les carbonates (calcite principalement) et l'anhydrite ($CaSO_4$) sont les principales phases minérales solubilisées dans la deuxième fraction de l'extraction séquentielle. La majorité des métaux lourds analysés sont mobilisés au cours de ce fractionnement. Les conditions à la fois réductrices et très acides (pH ≤ 2) d'obtention de la troisième fraction permettent la dissolution des oxydes de fer et des oxydes de calcium, de magnésium ou de potassium associés à des silico-aluminates. Des quantités variables mais non négligeables de métaux lourds sont mobilisées dans cette fraction. Dans la quatrième fraction, les quantités de métaux mobilisés sont très faibles, principalement à cause de la quasi absence de matière organique (REFIOM). Le cuivre constitue une exception : il est relativement concentré dans cette fraction, surtout si elle provient des mâchefers qui peuvent alors contenir des quantités non négligeables de matière organique. Enfin, la dernière fraction de l'extraction séquentielle est constituée de phases minérales difficilement identifiables (sans doute des silico-aluminates amorphes ou mal cristallisés) associées à de faibles quantités de

métaux dans les REFIOM et à des quantités plus importantes dans les mâchefers (principalement du cuivre).

Les tests d'extraction à pH imposé peuvent quant à eux mettre en évidence les phénomènes de dissolution des phases minérales en fonction du pH :

Pour les REFIOM, les réactifs en excès et les chlorures alcalins formés par la neutralisation des fumées sont rapidement solubilisés dès la première phase d'extraction au pH initial. Ce pH très basique est contrôlé par la dissolution, plus ou moins importante selon le type de résidu, de l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$). Les mêmes phénomènes sont observés avec les mâchefers, mais à des concentrations en général plus faibles.

Pour tous les types de résidus, les concentrations en calcium et en sulfate augmentent quand le pH diminue. Différentes phases minérales sont solubilisées au fur et à mesure de la baisse du pH : $Ca(OH)_2$ et $CaCl_2$ aux pH basiques à neutre, $CaCO_3$ et $CaSO_4$ aux pH acides. Les alumino-silicates, la plupart du temps amorphes, ne sont dissous qu'à des pH très acides ($pH < 2$).

Les polluants métalliques ont des comportements de solubilisation en fonction du pH qui dépendent principalement des espèces majoritaires observées : certains métaux lourds (plomb, zinc) présents dans les résidus sous forme d'hydroxydes, possèdent de ce fait un caractère amphotère marqué ; le cadmium, en général peu abondant, est globalement sous forme de carbonate et donc solubilisé aux pH acides ; la solubilisation du cuivre dépend de la présence en plus ou moins grande quantité de matière organique dans les résidus.

Les résultats obtenus grâce à ces deux tests d'extraction solide/liquide (extraction séquentielle et extraction à pH imposé) nous permettent d'appréhender le comportement à long terme des résidus d'incinération et plus particulièrement le devenir des polluants métalliques en fonction du temps selon des scénarios qui définissent le milieu environnant de stockage ou de valorisation.

Ainsi, les conditions chimiques de chaque fraction de l'extraction séquentielle peuvent correspondre à un scénario particulier. A la première fraction on associe les polluants considérés comme mobilisables à court terme. Les plus importantes quantités de métaux lourds sont mis en solution dans la deuxième fraction en milieu acide ($pH = 5$) et sont donc mobilisables à long terme. Les éléments mineurs solubilisés dans les fractions suivantes ne peuvent correspondre qu'à des hypothèses de scénarios très particuliers (site en milieu réducteur, en milieu oxydant ou en milieu très acide) et donc peu vraisemblables. Cependant,

ces hypothèses de comportement dans le temps vues par le biais de l'extraction séquentielle restent incomplètes.

La mise au point de simulations simples à partir des courbes d'ANC obtenues au moyen des extractions à pH imposé permet aussi de préciser certaines hypothèses d'évolution dans le temps des résidus d'incinération : le pH étant un des principaux facteurs influençant la mise en solution des polluants métalliques, la baisse du pH peut alors correspondre à un apport de protons par l'eau de pluie, à une production d'acide carbonique par absorption du CO_2 atmosphérique et/ou à une production de protons liée à l'activité microbiologique (cas des mâchefers uniquement).

Ainsi, un premier lessivage par la pluie sur une zone de stockage produit un lixiviat très basique. Ce pH élevé peut entraîner une mobilisation assez importante mais très ponctuelle de métaux lourds. La carbonatation des ions hydroxydes engendre ensuite une baisse assez rapide (quelques mois) du pH de l'eau interstitielle et des lixiviats jusqu'à des valeurs proches de pH = 8-9, correspondant souvent au minimum de solubilité des polluants métalliques. Un calcul approché de la cinétique de la carbonatation est proposé. Il donne une valeur de temps variant de une heure à une quinzaine de jours selon les conditions de stockages et les hauteurs de la couche limite de l'eau interstitielle prises en comptes. Le facteur déterminant (le plus lent) est la transformation du CO_2 gazeux en $H_2CO_3^*$. Les temps de carbonatation calculés restent plus faibles que ceux observés sur le terrain (quelques mois), sans doute à cause des nombreuses hypothèses simplificatrices du schéma cinétique proposé. Les phénomènes physiques de diffusion du gaz en milieu poreux n'ont notamment pas été abordés. Il faut envisager ensuite une baisse de ce pH d'équilibre à très long terme. Ce phénomène peut être très lent puisqu'il est lié, semble-t-il, à l'apport très faible de protons provenant des eaux de pluie. Cependant, l'impact de l'activité biologique et/ou d'un apport allochtone de matière organique intervient sur la mobilité des polluants lors de cette dernière phase et pourrait augmenter (ou peut-être ralentir) la cinétique de mobilisation des polluants métalliques. C'est encore un sujet d'étude actuel.

Perspectives de développement.

Afin de répondre aux questions qui restent posées, différents travaux peuvent être envisagés :

Le développement du protocole de test d'extraction à pH imposé est toujours en cours par le WG6 du CEN : l'objectif est qu'un état quasi stationnaire soit atteint dans des délais

raisonnables de mise en œuvre du test. Ainsi, en octobre 1999, les travaux prévoyaient des tests de 44h avec une solution initiale extractante d'acidité connue (test de pH maintenu).

Le test d'extraction à pH imposé peut également être développé en prenant le même échantillon initial pour toute la série d'extraction (du pH le plus élevé vers les pH acides), afin de mieux simuler l'évolution des résidus soumis en continu et successivement au milieu environnant.

Afin d'améliorer la complémentarité entre les deux tests d'extraction séquentielle et d'extraction à pH maintenu, notamment en ce qui concerne les extrapolations sur le comportement dans le temps, le protocole de l'extraction séquentielle pourrait être mieux adapté (particulièrement pour les deux premières fractions).

Enfin, la mise en place d'expériences de stockage en «grandeur nature» permettrait de caler les résultats des deux principaux tests d'extraction. Le rôle de l'activité biologique d'une part, toujours possible même à des pH très basiques et à des températures élevées, et le rôle d'un apport de matière organique d'autre part, sur la mobilité des polluants, et éventuellement la baisse du pH, dans les mâchefers pourrait être appréhendés. Ces données permettraient de valider des modélisations de spéciation des composés majeurs et des éléments mineurs réalisées au moyen de logiciels de géochimie (MINTEQA par exemple). Ces modélisations se doivent d'être adaptées aux différentes étapes cinétiques mises en évidence.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

ADEME. (1997) L'incinération des déchets ménagers et assimilés en centres collectifs en France en 1993. ADEME.

AFNOR. (1992) norme AFNOR X31-210 Déchets, essais de lixiviation. In *normalisation française*, pp. 13 pp.

AFNOR. (1994) norme AFNOR X31-211 Déchets, essais de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. *normalisation*, 13 pp.

AFNOR. (1997) *Gestion des déchets*. Paris, 656pp., AFNOR.

Albino V., Cioffi R., de Vito B., and Santoro L. (1996) Evaluation of solid waste stabilization processes by means of leaching tests. *Environmental Technology* **17**, 309-315.

Baranger Ph., Azaroual M., Lanini S., Piantone P., and Freyssinet Ph. (1999) Modelling the weathering of a bottom-ash heap. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 79-83.

Baroghel-Bouny V. (1994) *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyses, interprétation*. Paris, 468pp, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

Belevi H. and Baccini P. (1989) Long-term behavior of municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research* **7**, 43-56.

Belevi H. and Baccini P. (1991) Long-term assessment of leachates from municipal solid waste landfills and bottom ash monofills. *Journal of Resource Management and Technology* **19**(2), 68-73.

Belevi H., Stämpfli D.M., and Baccini P. (1992) Chemical behaviour of municipal solid waste incinerator bottom ash monofills. *Waste Management & Research* **10**, 153-167.

Bermond A.P. et Yousfi I. (1997) Etude de la validité de comparaisons fondées sur l'application de procédures d'extractions séquentielles appliquées à des échantillons de terre. *Environmental Technology* **18**, 219-224.

Bosshard P.P., Bachofen R., and Brandl H. (1996) metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*. *Environmental Science & Technology* **30**(10), 3066-3070.

Bouchelaghem A., Magnie M.C., et Gastine E. (1997) Confortement de carrières à l'aide de mâchefers stabilisés. *Technique, Science, Méthode* **4**(avril), 35-44.

Bouchelaghem A., Magnie M.C., et Spillmaecker M. (1996) Stabilisation des déchets ultimes, retour d'expérience industrielle. Dans *maison des collectivités locales, déchets ultimes stabilisés, législation et réglementation, techniques de stabilisation, responsabilités ultimes, dossier documentaire (04/04/96)*, pp. 47-56.

Bozkurt S., Moreno L., and Neretnieks I. (1999) Emission of landfilled heavy metals in different disposal scenarios. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 87-91.

Buchholz B.A. (1993) Elemental characterization of municipal solid waste incinerator ash and its leachates using neutron activation analysis and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Ph. D., 318pp, University of Illinois.

Buchholz B.A. and Landsberger S. (1993) Trace metal analysis of size-fractioned municipal solid waste incinerator fly ash and its leachates. *Journal of Environmental Science and Health, part. A, Environmental Science and Engineering* **28**, 423-441.

Cerdan J.P. (1995) La vitrification des cendres d'incinération d'ordures ménagères. *Techniques, Sciences, Méthodes* **5**(mai), 413-415.

Cahill C.A. and Newland L.W. (1982) Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **11**, 227-239.

Chandler A.J., Eighmy T.T., Hartlén J., Hjelmar O., Kosson D.S., Sawell S.E., Van der Sloot H.A., and Vehlow J. (1997) *Municipal solid waste incinerator residues*. Amsterdam, Elsevier, 974pp.

Chen J.-C., Wey M.-Y., Su J.-L., and Hsieh S. -. M. (1998) Two-stage simulation of the major heavy-metal species under various incineration conditions. *Environment International* **24**(4), 451-466.

Cioffi R., Pansini M., Caputo D., and Colella C. (1996) Evaluation of mechanical and leaching properties of cement-based solidified materials encapsulating Cd-exchanged natural zeolites. *Environmental Technology* **17**, 1215-1224.

Clozel-Leloup B., Bodénan F., and Piantone P. (1999) Bottom ash from municipal waste incineration : mineralogy and distribution of metals. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 46-51.

CNIM. (1991) Traitement des fumées d'incinération des ordures ménagères, brochure publicitaire, 22pp.

CNIM. (1995) contrat CNIM/950139, Mise au point d'un protocole d'extraction séquentielle sur résidus de combustion. Bottzeck O., Praud A., Benaïm J.Y.,.

Combes C. (1996) Les enjeux de la normalisation française sur le comportement à long terme des déchets ultimes. (AFNOR). *maison des collectivités locales, déchets ultimes stabilisés, législation et réglementation, techniques de stabilisation, responsabilités ultimes, dossier documentaire (04/04/96)*, pp. 8-16.

Coughanowr C. et Hubscher V. (1996) Impact des mâchefers utilisés en technique routière. CREED.

Crawford J. and Neretnieks I. (1999) Development of methods to assess the long term leaching behaviour of solid wastes. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 411-414.

CREED. (1994) Plate-forme expérimentale de traitement de mâchefers de Brest. 18pp, rapport CREED.

Cylergie. (1994) Etude de l'évolution des propriétés physico-chimique et mécaniques d'un stock de mâchefers. 21pp, rapport Cylergie,

Davidson C.M., Thomas R.P., Mc Vey S.E., Perala R., Littlejohn D., and Ure A.M. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* **291**, 277-286.

de Tannenberg P. (1996) Incinérations ; comment faire la part du feu? *L'environnement Magazine* **1545**(mars 1996), 25-35.

Demmich J. (1995) Gestion des résidus issus d'usines d'incinération. *Techniques, Sciences, Méthodes*, **5**(mai), 417-421.

Derie R. (1993) Réactivité des cendres volantes d'incinérateurs de déchets ménagers : expériences de percolation en laboratoire. *Tribune de l'Eau* **564/4**(juil/aou), 11-18.

Donnelly J.R., Buonicore A.J., Brunner C.R., and Krinov S.M. (1992) Chapter 8 - Waste incineration sources. In *Air pollution engineering manual* (ed. Air & Waste Management Association, Buonicore A.J., and Davis W.T.), pp. 263-322. Van Nostrand Reinhold.

Drouadaine I., Jozon C., et Bartet B. (1999) Etude comparative du comportement à moyen terme de mâchefers traités à l'occasion de leur mise en oeuvre dans un ouvrage routier. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 280-286.

Dugenest S. et Grenier-Loustalot M.F. (1999) Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : évolution chimique et microbiologique au cours de la maturation. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, 149-152.

Dugenest S. C. J., Casabianca H., and Grenier-Loustalot M.F. (1999a) Municipal solid waste incineration bottom ash : characterization and kinetic studies of organic matter. *Environmental Science and Technology* **33**(7), 1110-1115.

Dugenest S., Casabianca H., and Grenier-Loustalot M.F. (1999b) Municipal solid waste incineration bottom ash : physicochemical characterization of organic matter. *Analusis* **27**, 75-81.

Fällman A.M. (1997) Performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts from waste materials. *Environmental Science & Technology* **31**(3), 735-744.

Fendeleur S., Trouve G., et Delfosse L. (1998) Métaux lourds et incinération de déchets industriels, localisation et spéciation dans les cendres volantes et les mâchefers. *Sciences et Techniques* **12**, 21-26.

Fernandez M.A., Martinez L., Segarra M., Garcia J.C., and Espieli F. (1992) Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environmental Science and Technology* **26**(5), 1040-1047.

Fournier P.G., Fournier J., Bellaoui B., et Pit R. (1995) Effet du pH sur les résultats de lixiviation. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série II, Chimie analytique, Chimie minérale* **320**, 43-50.

Francis C.W. and White G.H. (1987) Leaching of toxic metals from incinerator ashes. *Journal of Water Pollution Control Federation* **59**(11), 979-986.

Freyssinet P., Itard Y., Azaroual M., Clozel B., Piantone P., and Guyonnet D. (1999) Chemical evolution and leachate mass balance of MSW bottom ash submitted to weathering. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 92-96.

Gobbey A. (1999) Evaluation du comportement des déchets : l'approche globale de l'ADEME. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 385-391.

Hanna R.A., Cheeseman C.R., Hills C.D., Sollars C.J., Buchler P.M., and Perry R. (1995) Calcium hydroxide formation in cement-solidified industrial waste. *Environmental Technology* **15**, 1001-1008.

Harrison R.M., Laxen D.P.H., and Wilson S.J. (1981) Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils. *Environmental Science & Technology* **15**(11), 1378-1383.

Hubscher V. (1998) Valorisation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Comparaison d'études d'impact sur le terrain et en laboratoire (lysimètres), Th., 213pp, Université de Strasbourg I.

Jervis R.E., Krishnan S.S., Ko M.M., Vela L.D., Glenn Pringle T., Chan A.C., and Xing L. (1995) Biological incinerator emissions of toxic inorganics, their residues and their availability. *Analyst* **120**, 651-657.

Johnson C.A., Brandenberger S., and Baccini P. (1995) Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash. *Environmental Science & Technology* **29**(1), 142-147.

Johnson C.A. (1999) Hydrological and geochemical factors that control leaching processes in municipal solid waste incinerator bottom ash ; landfill Lostorf, CH. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, Lyon, 167-172.

Kirby C.S. and Rimstidt J.D. (1993) Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environmental Sciences & Technology* **27**(4), 652-660.

Knight J., Cheeseman C., and Rogers R. (1999) Microbial influenced degradation of solidified wastes. *Waste Stabilization & Environment 99 / Stabilisation des Déchets & Environnement 99*, 143-148.

Kramer J.R. (1989) Characterization of leachable metals in industrial wastes : a suggested decision protocole. *liquid & solid waste, analytical methods, environmental socio-economics, a decade of sharing results*, 246-253.

Landsberger S., Crebus J.F., and Larson S. (1995) Elemental characterization of coal ash and its leachates using sequential extraction techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **192**(2), 265-274.

Langenfeld J.J., Hawthorne S.B., Miller D.J., and Pawliszyn J. (1995) Kinetic study of supercritical fluid extraction of organic contaminants from heteregeneous environmental samples with carbon dioxide and elevated temperatures. *Analytical Chemistry* **67**(10), 1727-1736.

Le Boulch D., Kraus F., Bense P., et Huvelin B. (1996) Propriétés d'un vitrifiat de REFIOM. Dans *maison des collectivités locales, déchets ultimes stabilisés, législation et réglementation, techniques de stabilisation, responsabilités ultimes, dossier documentaire (04/04/96)*, pp. 57-58.

Lebourg A. (1996) Etude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité. Th., 154pp, Université des Sciences et Technologie de Lille.

Lewin K., Blakey N. C., Turrell J., Bradshaw K., Russell A., Harrison J., Van der Sloot H., and Collins R. (1996) Properties and utilisation of MSW incineration residues. Energy Technology Support Unit (ETSU).

Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., and Rauret G. (1993) Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**, 113-121.

Lopez-Sanchez J. F., Rubio R., Samitier C., and Rauret G. (1996) Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Research* **30**(1), 153-159.

Lu C. (1996) A model of leaching behaviour from MSW incinerator residue landfills. *Waste Management & Research* **14**(1), 51-70.

Maraval S., Mathurin D., Veron J., et Murat M. (1992) Quels matériaux de confinement pour les poussières toxiques. *Environnement & Technique* **121**(info-déchets, novembre 1992), 31-34.

Marin B., Valladon M., Polve M., and Monaco A. (1997) Reproductibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **342**, 91-112.

Martin J.M., Nirel P., and Thomas A.J. (1987) Sequential extraction techniques : promises and problems. *Marine Chemistry* **22**, 313-341.

Mayeux V. (1996) Les techniques de stabilisation, technologies existantes, avantages et inconvénients, recherches entreprises. Dans *maison des collectivités locales, déchets ultimes stabilisés, législation et réglementation, techniques de stabilisation, responsabilités ultimes, dossier documentaire (04/04/96)*, pp. 28-46.

Mehu J. (1996) Evaluation environnementale des procédés de stabilisation des déchets : les interactions entre réglementation, normalisation et recherche. *maison des collectivités locales, déchets ultimes stabilisés, législation et réglementation, techniques de stabilisation, responsabilités ultimes, dossier documentaire (04/04/96)*, pp. 17-22.

Meima J.A. and Comans R.N.J. (1997) Geochemical modeling of weathering reactions in municipal solid waste incinerator bottom ash. *Environmental Science & Technology* **31**(5), 1269-1276.

Meima J.A. and Comans R.N.J. (1999) The leaching of trace elements from municipal solid waste incinerator bottom ash at different stages of weathering. *Applied Geochemistry* **14**, 159-171.

Montigny L. (2000) Détermination du comportement des résidus d'incinération de déchets ménagers lors de tests de percolation sur colonne et de tests soxhlet (en préparation). Th., Université de Toulon et du Var.

Morel M. (1983) *Principles of aquatic chemistry*. New-York, 446pp, Wiley-Interscience.

Nirel P.M.V. and Morel F.M.M. (1990) Pitfalls of sequential extractions. *Water Research* **24**(8), 1055-1056.

Ollivier J., Pascual C., Sperber J., et Le Cloarec P. (1995) Méthodologie de caractérisation d'un stock de mâchefer d'incinération d'ordures ménagères. *Techniques, Sciences, Méthodes* **n°9**(septembre), 667-672.

Paris I., Hubscher V., et Leroy M.J.F. (1997) Etude du comportement de mâchefers de DIS utilisés en technique routière. Comparaison avec des mâchefers d'OM. *Technique, Science, Méthode* **4**(avril 1997), 27-34.

Paris I., Valentis G., Ferrandi L., et Wicker K. (1993) Protocole d'échantillonnage sur flux de machefer frais d'incinération d'ordures ménagères. *Techniques Sciences Méthodes, Génie Urbain Génie Rural* **7-8**(juil/aou), 375-381.

Pascual C., Boos B., Troesch O., Beaurez R., et Hermann M. (1994) Etude de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un stock de mâchefers. *Environnement & Technique* **n°140**(octobre), 86-92.

Perin G., Bonardi M., Fabris R., Simoncini B., Manente S., Tosi L., and Scatto S. (1997) Heavy metal pollution in central Venice lagoon sediments : evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure. *Environmental Technology* **18**, 581-592.

Pierre C. (1999) Résultats de diffraction RX et MEB sur des résidus après extractions séquentielles par palier. Communication personnelle, Laboratoire MMI/CNIM.

Pierre C., Gavarri J.-R., Musso J., Durand J., and Tabaries F. (1999) Relation between chemical treatments and defect structure of calcium carbonates in industrial ashes. *Waste Management* accepté le 13 septembre 1999, sous presse, 11pp.

Pierre C. (2000) Caractérisation des résidus issus du traitement thermiques de déchets ménagers (en préparation). Th., Université de Toulon et du Var.

Polyak K., Bodog I., and Hlavay J. (1994) Determination of chemical species of selected trace elements in fly ash. *Talanta* **41**(7), 1151-1159.

Presles R. (1995) Caractérisation des résidus solides de l'incinération. *Techniques, Sciences, Méthodes* **5**(mai), 405-406.

Prudent P. (1993) Origine et spéciation des métaux en traces dans les déchets ménagers, leur évolution au cours du compostage et de la valorisation agricole. Th., 218pp, Aix-Marseille I.

Prudent P., Domeizel M., and Massiani C. (1996) Chemical sequential extraction as decision-making tool : application to municipal solid waste and its individual constituents. *The Science of the Total Environment* **178**, 55-61.

Quevauviller Ph., Rauret G., Lopez-Sanchez J.-F., Rubio R., Ure., and Muntau H. (1997) Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment* **205**, 223-234.

Sawell S.E. and Constable T.W. (1989) The national incinerator testing and evaluation program : characterization of residues from a refuse derived fuel combustion system and a modular municipal waste incinerator. *International Conference on Municipal Waste Incineration*, Hollywood, 2B-45-62.

Schneider J. and Stegemann J.A. (1991) Leachability of bottom ash from a municipal waste incinerator. Laboratorium für Isotopentechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 26pp, 12 02 01 p 16A 1/91.

Sigg L., Stumm W., et Behra P. (1992) *Chimie des milieux aquatiques*. Paris, 391pp, Masson.

Stegemann J.A. and Schneider J. (1991) Leaching potential of municipal waste incineration bottom ash as a function of particle size distribution. In *Waste Materials in Construction* (ed. Goumans J.J.J.R., Van der Sloot H.A., and Aalbers Th.g.), pp. 135-143. Elsevier.

Stumm W. and Morgan J. (1981) *Aquatic Chemistry*. New-York, 779pp, Wiley-Interscience.

Tabaries F. (1995) Contribution à l'étude de la paragenèse et des traitements des résidus solides issus de l'incinération des déchets ménagers et industriels, Th., 189pp, Université de Toulon et du Var.

Teixeira E.C., Samama J., and Brun A. (1992) Study of different leaching methods of metallic elements from coal fly ash. *Environmental Technology* **13**, 1187-1192.

Teixeira E.C., Sanchez J.D., Fernandes I.D., Formoso M.L.L., Pegorini J., and Pestana M.H.D. (1997) A preliminary study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steel industry activities - Baixo Jacui region, RS-Brazil. *Environmental Technology* **18**(6), 581-592.

Tessier A., Campbell P.G.C., and Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate metals. *Analytical Chemistry* **51**(7), 844-851.

Tessier A. and Campbell P.G.C. (1991) Comment on "Pitfalls of sequential extractions" by P. M. V. Nirel and F. M. M. Morel, *Wat. Res.* **24,** 1055-1056 (1990). *Water Research* **25**(1), 115-117.

Van der Sloot H.A. (1990) Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assessment purposes. *Waste Management & Research* **8**, 215-218.

Van der Sloot H.A., Heasman L., and Quevauviller Ph. (1997) *Harmonization of leaching/extraction tests*. Amsterdam, 281pp, Elsevier.

Van der Sloot H.A., De Groot G.J., Wijkstra J., and Leenders P. (1989) Leaching characteristics of incinerator residues and potential for modification of leaching. *Municipal Waste Combustion*, 2B-1-2B-19.

Van der Sloot H.A., Kosson D.S., Eighmy T.T., Comans R.N.J., and Hjelmar O. (1994) Approach towards international standardization : a concise scheme for testing of granular waste leachability. In *Environmental aspects of construction with waste materials* (ed. Goumans J. J. J. M., Van der Sloot H. A., and Aalbers Th. G.), pp. 453-466. Elsevier Science.

Verhulst D., Buekens A., Spencer P.J., and Eriksson G. (1996) Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environmental Science and Technology* **30**(1), 50-56.

Wadge A. and Hutton M. (1987) The leachability and chemical speciation of selected trace elements in fly ash from coal combustion and refuse incineration. *Environmental Pollution* **48**, 85-99.

Yan J., Bäverman C., Moreno L., and Neretniecks I. (1998a) Evaluation of the time-dependant neutralising behaviours of MSWI bottom ash and steel slag. *The Science of the Total Environment* **216**, 41-54.

Yan J., Bäverman C., Moreno L., and Neretnieks I. (1999) Neutralising processes of municipal solid waste incineration bottom ash in a flow-through system. *The Science of the Total Environment* **227**, 1-11.

Yan J., Moreno L., and Neretnieks I. (1998b) Neutralizing processes in leaching of solid waste : modeling of interactions between solid waste and strong acid. *Journal of Environmental Science and Health* **A33(6)**, 923-950.

Yousfi I. and Bermond A. (1997) Réactivité chimique des métaux-traces de deux sols pollués en présence d'un réactif réducteur. *Environmental Technology* **18**(2), 139-149.

ANNEXE 1. LA NORMALISATION FRANCAISE ET EUROPEENNE EN PLACE (DECHETS), SEPTEMBRE 1999.

Structures françaises de normalisation dans le domaine des déchets

		Suivi CEN
Commission générale **Déchets** Président : Michel ROCHET (ADEME) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 D	CEN/TC 292
Commission de normalisation **Terminologie** Président : Jean-Bernard LEROY (SYPRED) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 F	CEN/TC 292/GT 4
Commission de normalisation **Echantillonnage** Président : François CLIN (BRGM) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 G	CEN/TC 292/GT 1
Commission de normalisation **Analyse des éluats** Présidente : Christine YUSTE (SITA) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 J	CEN/TC 292/GT 3
Commission de normalisation **Lixiviation** Présidente : Isabelle MARTIN (France DECHETS) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 L	CEN/TC 292/GT 2
Commission de normalisation **Caractérisation des ordures ménagères** Président : René PRESLES (TIRU) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 O	CEN/TC292/ groupe ad hoc
Commission de normalisation **Perméabilité** Président : M. BUSQUET (CGEA) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 P	
Commission de normalisation **Analyse du déchet brut** Président : Christian DEMANZE (Wolff-Environnement) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 X	CEN/TC 292/GT 5
Commission de normalisation **Etude du comportement du déchet à long terme** Présidente : Anne GOBBEY (ADEME) Secrétaire : Emilie BRUN (AFNOR)	AFNOR X 30 Y	CEN/TC 292/GT 6
Commission de normalisation **Ecotoxicologie des déchets** Président : Pascal PANDARD (INERIS) Secrétaire : Laurence THOMAS (AFNOR)	AFNOR T 95 E	CEN/TC 292/GT 7

Structures européennes de normalisation

Suivi Français

Comité technique CEN/TC 292
Caractérisation des déchets
Président : Dr J.BARTELS (Pays Bas)
Secrétaire : Ms I. KRAMPS-LUITWIELER (NNI)
— X 30 D

Groupe de travail GT1
Techniques d'échantillonnage des déchets
Animateur : P.TEMPANY (UK)
Secrétaire : WW.R KERRIGAN (BSI)
— X 30 G

Groupe de travail GT2
Essais de lixiviation
Animateur : Bernard BARTET (France, INERIS)
Secrétaire : Claude PERRIN (France, FNADE)
— X 30 L

Groupe de travail GT3
Analyses et propriétés du lixiviat
Animateur : Ms KISSER (Autriche)
Secrétaire : Mr J WINKLER (ON)
— X 30 J

Groupe de travail GT4
Terminologie
Animateur : Mr HOBORN (Suède)
Secrétaire : Mrs ALBAGE - NORDBERG (SIS)
— X 30 F

Groupe de travail GT5
Analyse des déchets
Animateur : Dr W.GROSSMAN (Allemagne)
Secrétaire : Mr R.FOITZIK (DIN)
— X 30 X

Groupe de travail GT6
Tests fondamentaux de caractérisation du déchet
Animateur : Dr.VAN DER SLOOT (Pays-bas)
Secrétaire : M DRILLENBURGLELIJVELD (NNI)
— X 30 Y

Groupe de travail GT7
Caractère écotoxicologique des déchets
Animateur : M. PANDARD (France, INERIS)
Secrétaire : Mlle THOMAS (France, AFNOR)
— T95E

groupe ad hoc
Caractérisation des déchets ménagers
Animateur : M. TEMPANY (UK)
— X30O

groupe ad hoc
Biodégradabilité des déchets
Animation : M. TEMPANY (UK)
secrétariat : Royaume-Uni

Représentation française

CEN/TC 292 " Caractérisation des déchets "

***Président* : Dr J. BARTELS (Hollande)**
***Secrétaire* : Mrs KRAMPS-LUITWIELER (NNI)**

Délégation française au CEN/TC 292 (réunion de juin 1999) :

- ✓ M. VICARD (STRATENE) (porte-parole de la délégation)
- ✓ M. ROCHET (ADEME)
- ✓ M. BARTET (INERIS, animateur du CEN/TC292/GT 2)
- ✓ M. PANDARD (INERIS, animateur du CEN/TC292/GT 7)
- ✓ M. LEROY (SARP, rapporteur pour le GT 4)
- ✓ Mlle BRUN (AFNOR)

Représentation française dans les groupes de travail :

GT	Titre	Experts français
GT 1	Techniques d'échantillonnage des déchets	Mme HAMERY (CREED) M.GAYETTE (RENAULT)
GT 2	Essais de lixiviation	Mme MARTIN (FRANCE-DECHETS SA) M. BARTET (INERIS) M. VICARD (STRATENE)
GT 3	Analyses et propriétés des éluats	Mme YUSTE (SITA) Mlle CHAROUSSET(INERIS)
GT 4	Terminologie	M. LEROY (SYPRED)
GT 5	Analyses des déchets	M. DEMANZE (WOLFF ENVIRONNEMENT) Mlle SEVE (SITA) M. PEPIN (INERIS)
GT 6	Test de caractérisation de base pour le comportement à la lixiviation	Mme GOBBEY(ADEME) M. VICARD (STRATENE) M. MÉHU (POLDEN) Mlle MAGNIÉ (INERTEC) M. LEFEBVRE (CREED)
Groupe ad hoc	Caractère écotoxicologique des déchets	M. PANDARD (INERIS) M. BRIAND (ADEME) Mme BAZIN (Wolff environnement) M. LEMAIRE (ELF ATOCHEM) M. VICARD (STRATENE) Mme LAMBOLEZ (CERED/ SITA) Mme LHENRI (Ministère environnement)
Groupe ad hoc	Caractérisation des ordures ménagères	Sous réserve de confirmation M. PRESLES M. VEDRINE M. OUDARD
Groupe ad hoc	Biodégradabilté des déchets	M. VILLERIO (SITA) Mlle CHAROUSSET (INERIS)

Normes françaises au programme

Indice	Titre	Programme	
		document	enquête
Commission de normalisation X 30 L “ Lixiviation ”			
XP X 30-410	Déchets – Essai de lixiviation d’un déchet solide massif granulaire (révision)	1999	1999
XP X 31-211	Déchets – Essai de lixiviation d’un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification (révision)	1999	1999
XP X 30-409	Détermination du caractère solide massif granulaire(révision)	1999	2000
XP X 31-212	Détermination du caractère solide massif (révision)	1999	2000
Commission de normalisation X 30 O “ Caractérisation des ordures ménagères ”			
XP X 30-415	Déchets - Constitution d’un échantillon de déchets ménagers et assimilés contenus dans un véhicule de collecte de points d'apport volontaire -		1999
XP X 30-416	Guide pour la caractérisation des déchets ménagers et assimilés	1999	2000
	Nouveaux sujets relatif à l’évaluation de la qualité du processus de tri :		
	- caractérisation des produits sortis des centres de tri :		
	✓ plastiques	1999	2000
	✓ aluminium et acier	1999	2000
	✓ papier carton	2000	2000
	✓ verre	2000	2001
	- caractérisation des déchets en entrée des centres de tri et des refus de tri	2000	2000
Commission de normalisation X 30 P “ Perméabilité ”			
NF X 30-423	Perméabilité horizontale en forage par essai à charge variable en tube ouvert	1999	2000
NF X 30-424	Perméabilité horizontale en forage par essai sous charge constante en régime permanent	1999	2000
NF X 30-425	Perméabilité horizontale en forage – pulse test	1999	2000
NF X 30-428	Détermination au laboratoire de la perméabilité à saturation d’un sol, au moyen d’un perméamètre à paroi rigide	1999	2000
NF X 30-429	Détermination au laboratoire de la perméabilité à saturation d’un sol, au moyen d’un odomètre	1999	2000

NF X 30-430	Détermination au laboratoire de la perméabilité à saturation d'un sol, au moyen d'un perméamètre à paroi flexible	1999	2000
FD X ..-..	Guide sur l'homogénéité des sites de centres de stockage	1999	2000
Commission de normalisation X 30 X "Analyse du déchet brut"			
	Dosage des PCB dans les déchets	1999	2000
Commission de normalisation X 30 Y "Comportement à long terme"			
XP X 30-403	Déchets – Vitrifiats silicatés – Essai de détermination de la vitesse initiale de dissolution au contact d'une solution aqueuse renouvelée régulièrement et régénérée en circuit fermé par évaporation et condensation	1999	1999

Normes européennes au programme

GT	Titre	Mise en circulation au TC (32)	Disponibilité pour l'enquête CEN (40)	Disponibilité pour le vote formel (49)
1	**WI 292001** - Echantillonnage - Partie 1 : Techniques d'échantillonnage	2000/03	2001/12	2002/12
1	**WI 292002** - Echantillonnage - Partie 2 : Guide pour la préparation d'un plan d'échantillonnage pour des déchets liquide et fragmentés comprenant les déchets pâteux et les boues	2000/03	2001/12	2002/03
1	**WI 292017 -** Echantillonnage - Partie 3 : Application des techniques d'échantillonnage	2000/03	2001/03	2002/03
1	**WI 292018 -** Echantillonnage - Partie 4 : Stockage, conservation et transport de l'échantillon	2000/03	2001/03	2002/03
1	**WI 292019 -** Echantillonnage - Partie 5 : Pré-traitement de l'échantillon	2000/03	2001/03	2002/03
2	**WI 292003 (prEN 12457-1)** Caractérisation des déchets – Lixiviation – Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et les boues – Partie 1 – Essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et une granulométrie inférieure à 4 mm (avec ou sans diminution limitée de la granulométrie)	1998/09	1999/08	2000/08
2	**PrEN 12457-2**- Caractérisation des déchets – Lixiviation – Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et les boues – Partie 2 – Essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granulométrie inférieure à 4 mm (avec ou sans diminution limitée de la granulométrie)	1998/09	1999/08	2000/08
2	**PrEN 12457-3**- Caractérisation des déchets – Lixiviation – Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et les boues – Partie 3 – Essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et 8 l/kg et une granulométrie inférieure à 4 mm (avec ou sans diminution limitée de la granulométrie)	1998/09	1999/08	2000/08
2	**PrEN 12457-4**- Caractérisation des déchets – Lixiviation – Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et les boues – Partie 4 – Essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granulométrie inférieure à 10 mm (avec ou sans diminution limitée de la granulométrie)	1998/09	1999/08	2000/08
2	**WI 292010** - Test de lixiviation de conformité pour les déchets monolithiques	2000/03	2001/03	2002/03
2	**WI 292XXX -** Détermination du caractère monolithique	2001/06	2002/06	2003/06
3	**WI 292004 – prEN 12506** - Analyse chimique des éluats - Détermination du pH, As, Cd, CrVI, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl^-, NO_2^-, SO_4^{--}	1995/05	1996/03	1998/12

3	**WI 292008 – prEN 13370** Caractérisation des déchets - Analyse des éluats - Détermination de : N ammoniacal, AOX, conductivité, Hg, "indice de phénol", COT, CN--aisément libérables, F	1996/04	1998/10	1999/10
3	**WI 292012 – prEN 13656** Caractérisation des déchets – Digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO3) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets	1997/12	1998/12	1999/12
3	**WI 292013 – prEN 13657** Caractérisation des déchets – Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets	1998/12	1999/12	2000/12
3	**WI 292xxx -** Pré-traitement de l'échantillon pour laboratoire avant une digestion et/ou des analyses élémentaires	2001/06	2002/06	2003/06
3	**WI 292xxx -** Détermination du Chromium VI dans les déchets	2001/06	2002/06	2003/06
4	**WI 292009** - Terminologie - Partie 1 : Termes et définitions relatifs aux matériaux	1998/12	1999/12	2000/12
4	**WI 292021** - Terminologie - Partie 2 : Termes et définitions relatifs à la gestion	1999/04	2000/04	2001/04
5	**WI 292005 (prEN 13137)** - Détermination du carbone organique total	1996/03	1997/03	1999/09
5	**WI 292006** - Détermination des hydrocarbures (C_{10} à C_{39}) par chromatographie gaz	1998/12	1999/12	2001/06
5	**WI 292007** - Détermination de la teneur en halogène et soufre ; combustion dans l'oxygène dans des systèmes fermés et méthodes de détermination	1999/06	2000/06	2001/12
5	**WI 292014** - Détermination du résidu sec et de la teneur en eau	1999/06	2000/06	2001/12
5	**WI 292020 -** Détermination des hydrocarbures par gravimétrie	1999/12	2000/12	2001/05
5	**WI 292xxx -** Détermination des polychlorobyphénil (PCB) dans les déchets	2001/12	2002/12	2003/12
6	**WI 292015 -** Essai de comportement à la lixiviation-Influence du pH en conditions stationnaires	2000/04	2001/04	2002/04
6	**WI 292016 -** Essai de comportement à la lixiviation-Essai de percolation	2000/04	2001/04	2002/04
7	**WI 292xxx – Méthode de détermination de l'écotoxicologie des déchets bruts et des extraits aqueux de déchets**	2001/06	2002/06	2003/06

Normes françaises publiées

Normes françaises publiées en 1999:

- NF X30-420 Détermination de la perméabilité d'une formation géologique en place, de matériaux rapportés ou artificiellement reconstitués – Infiltromètres à simple anneau de type fermé,

Normes françaises publiées en 1998 :

- XP ENV 12920 (X 30-421) juin 1998 : Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées (X 30 Y),

- NF X 30-418 octobre 1998 : Déchets – Détermination de la perméabilité d'une formation géologique en place, de matériaux rapportés, ou artificiellement reconstitués – Infiltromètres à double anneau, de type ouvert ,

- XP X 31-210 mai 1998 : Déchets – Essai de lixiviation (X 30 L),

- XP X 30-422 septembre 1998 : Déchets – constitution d'un échantillon de déchets ménagers et assimilés contenus dans une benne à ordures ménagères - Fraction d'ordures ménagères collectées séparativement (X 30 O).

Normes françaises élaborées au sein des commissions «déchets» et publiées :

- XP X 30-419 novembre 1997 : Déchets silicatés obtenus par fusion – Essai d'altération au contact d'une solution aqueuse non renouvelée et visant des conditions stationnaires. (X 30 Y),

- XP X 31-211 Août 1994 : Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification (X 30 L),

- XP X 31-212 juillet 1995 : Déchets – Détermination du caractère solide massif (X 30 L),

- XP X 30-408 octobre 1996 : Déchets – Caractérisation d'un échantillon de déchets ménagers et assimilés (X 30 O),

- XP X 30-413 juin 1997 : Déchets – Constitution d'un échantillon de déchets ménagers et assimilés contenus dans une benne à ordures ménagères – Ordures ménagères brutes et ordures ménagères après collectes séparatives (X 30 O),

- XP X 30-411 février 1996 : Déchets – Guide d'élaboration de procédures d'échantillonnage (X 30 G),

- XP X 30-410 Août 1997 : Déchets – Essai de lessivage d'un déchet solide massif granulaire (X 30 L),

- XP X 30-409 Août 1997 : Déchets – Détermination du caractère solide massif granulaire (X 30 L),

- XP X 30-417 Août 1997 : Déchets – Guide d'orientation pour le choix d'un test de lixiviation d'un déchet (X 30 L),

- XP X 30-412 Juin 1996 : Déchets – Plan-type de rédaction d'une norme présentant une méthode de caractérisation de la perméabilité d'un matériau (X 30 P)

ANNEXE 2. LES TECHNIQUES D'ANALYSES.

1. Les méthodes d'analyse du solide.

1-A. La diffraction de rayons X (diffraction RX).

Cette technique analytique permet de mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans un solide. On utilise un rayonnement électromagnétique au cuivre dont la longueur d'onde est $Cu_{K\alpha 1}$ = 154,2 pm. Ce rayonnement X est produit par un bombardement électronique sur une cible au cuivre appelée anticathode. Le faisceau de rayons X, après avoir subi divers traitements (monochromateur…), converge vers l'échantillon plat où il est alors diffracté. Un compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sur des résidus n'ayant subi comme prétraitement qu'un simple broyage, afin de diminuer l'erreur liée à l'échantillonnage. Ces mêmes résidus ont été «lavés» (avec de l'eau de qualité milliQ, sous agitation, avec un ratio liquide/solide variant de 200 à 1000 selon l'échantillon pendant 5 heures) pour éliminer la majorité des chlorures qui perturbent les analyses.

L'appareil utilisé est un Siemens D5000.

1-B. La microscopie électronique à balayage (MEB ou microanalyse X).

Cette méthode d'analyse permet de connaître la composition élémentaire relative d'un échantillon solide (en un point précis de ce solide, jugé représentatif par l'opérateur). Lorsque le matériau est bombardé par un faisceau électronique, il y a émission de différents types de rayonnement. Lorsque ce rayonnement est dans le domaine des rayons X, une analyse chimique qualitative et semi-quantitative est possible. Les analyses MEB ont également été réalisées sur des résidus broyés, et sur ces même résidus «lavés».

L'appareil utilisé est un Philips XL30.

1-C. Analyse du carbone organique et inorganique en phase solide.

Cet appareillage permet l'analyse d'échantillons solides de petite taille (dans des barquettes en platine d'environ 5x10 mm) et de faible poids (entre 10 et 20 mg). Pour être applicable aux résidus, il faut effectuer un broyage fin des échantillons au broyeur à couteaux. Les particules sont alors de taille plus homogène (autour de 40µm) ce qui diminue le risque d'erreur liée à l'échantillonnage.

Le principe de cette manipulation est le suivant : on brûle l'échantillon à 850°C dans une atmosphère d'oxygène pur. Un catalyseur est ajouté pour favoriser l'oxydation (oxyde de cobalt sur support alumine). Le carbone de l'échantillon est transformé en CO_2 et part vers un détecteur IR non dispersif. L'étalonnage se fait par injection dans le four d'un volume déterminé de solution de concentration en carbone connu (dans de la laine de quartz disposée dans une barquette en platine). L'introduction des échantillons solides dans le four se fait dans ces mêmes barquettes de platine.

2. Techniques d'analyse des éluats produit lors des extractions solide/liquide.

2-A. Analyses des éléments majeurs.

2-A-a. La chromatographie ionique (SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Na^+, K^+).

La détection des ions dissous par chromatographie liquide haute performance (HPLC), suivie d'une détection par conductimétrie peut s'appliquer à une large gamme de concentration avec de faibles quantités d'échantillon (quelques millilitres). Un autre avantage vient de la possibilité d'analyser plusieurs éléments chimiques de façon simultanée sur un même échantillon (Le Poupon, 1994). Cette technique permet de séparer les constituants ioniques d'un mélange en jouant sur les différences entre les constantes de partage de ces corps lors de leur partage entre une phase mobile dans laquelle ils sont en solution et une phase stationnaire (résine) qui exerce sur eux un effet retardateur (rétention) (AFNOR, 1995).

Le montage chromatographique est constitué :

- d'une boucle d'injection de 100µl par laquelle sera introduit l'échantillon à l'aide d'une seringue ou d'un échantillonneur automatique ;
- une pompe programmable à double piston qui contrôle et maintient un débit d'éluant constant (HNO_3 10^{-3}M pour les cations, phtalate acide de potassium $2{,}5.10^{-3}$M pour les anions);
- une colonne de garde qui retient les particules éventuellement présentes dans l'échantillon ;
- la colonne de séparation contenant la phase stationnaire. Il s'agit de colonnes Vydac 300IC et Hamilton PRP-X200 pour les anions (SO_4^{2-}, Cl^-), et de colonnes Vydac 400IC pour les cations monovalents (Na^+, K^+) et Hamilton PRP-X100 pour les cations bivalents (Ca^{2+}) ;
- une cellule conductimétrique (détecteur) ;
- un enregistreur-intégrateur Shimadzu qui transcrit les signaux du détecteur sous forme de pics dont l'aire est proportionnelle à la concentration à déterminer (étalonnage externe avec une gamme étalon).

Des précautions de manipulation doivent cependant être prises : la présence d'une matrice fortement concentrée (conductivité importante), tout comme des échantillons ayant un pH très faible perturbent les mesures (disparition des pics sur le chromatogramme), et peuvent endommager la colonne. Les incertitudes sur les mesures varient selon les dilutions de 5 à 10%.

2-A-b. Dosages volumétriques : (Ca^{2+}, Cl^-).

Le dosage des ions dissous par les méthodes volumétriques a été réalisé lorsque les échantillons étaient inadaptés pour le dosage par chromatographie ionique (solutions trop acides, effet de matrice trop important).

Ces méthodes sont d'une mise en œuvre facile, car cela ne requiert que l'usage d'une burette (automatique ou non), d'une pipette et d'une fiole jaugée pour effectuer les mesures.

- Dosage des ions **chlorures** : le dosage des ions chlorures se fait par titrage au nitrate mercurique. L'ion mercurique Hg^{2+} forme avec l'ion Cl^- un complexe soluble et peu dissocié selon la réaction :

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows HgCl_2 \qquad (1)$$

On dose l'ion Cl^- en ajoutant l'ion Hg^{2+} d'une solution de nitrate mercurique. Après un point d'équivalence en milieu acide dilué, l'excès d'ion mercurique forme avec la diphénylcarbazone un complexe violet dont l'apparition marque la fin du dosage. Cette

méthode s'applique pour des concentrations en chlorures comprises entre 2 $mg.L^{-1}$ et 20 $g.L^{-1}$. Les incertitudes sur les mesures atteignent en général 20% (CNIM, 1996).

- Dosage des ions **calcium** : Les ions calcium présents dans la solution à doser vont former un complexe de type chélate avec l'EDTA. La disparition des dernières traces d'éléments à doser est décelée par le virage de l'indicateur coloré se complexant avec l'excès d'EDTA. En milieu tamponné (pH = 10) la méthode permet de ne doser que les ions calcium, car les ions magnésium sont précipités sous forme d'hydroxydes et n'interfèrent pas. Cette méthode s'applique pour des concentrations en calcium comprises entre 0,1 et 20 $g.L^{-1}$. Pour le dosage du calcium, les incertitudes sur les mesures sont également de l'ordre de 20% (CNIM, 1995).

2-A-c. Dosage photométrique (SO_4^{2-}).

Le dosage des ions sulfates se fait également par méthode néphélométrique. Le principe de cette méthode analytique est le suivant : les ions sulfates précipitent en présence de chlorure de baryum en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum. La stabilisation du précipité est obtenue à l'aide d'un agent stabilisant. La mesure néphélométrique des solutions se fait à la longueur d'onde de 650 nm sur un spectrophotomètre UV. La détermination de la concentration se fait par étalonnage externe à l'aide d'une gamme étalon et d'une droite d'étalonnage.

La gamme d'application de cette méthode se situe entre 5 et 40 $mg.L^{-1}$ d'ions sulfates. L'incertitude sur les mesures varie de 5 à 10% (AFNOR, 1986).

2-B. Analyses des éléments mineurs (métaux lourds).

3-B-a. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise la propriété des atomes d'être excités par apport d'une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence définie. L'absorption d'un photon de fréquence ν par un atome A n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial E_b et le niveau E_h, après absorption, correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de l'atome A, soit :

$\nu = (E_h - E_b) / h$, avec h ($6{,}626.10^{-34}$ J.s) constante de Planck.

L'absorption se fait à partir du niveau inférieur de la transition correspondant à l'énergie hν. On choisit fréquemment une transition dont le niveau inférieur est le niveau fondamental ; celui-ci correspond en général au plus peuplé.

C'est cette faculté d'absorption, par les atomes, de l'énergie apportée par des photons de fréquence bien déterminée qui constitue le principe de base de la méthode d'absorption atomique (Pinta, 1985). La méthode implique que les constituants à analyser soient amenés à l'état de vapeur atomique (génération d'atomes). Ces vapeurs sont soumises à un flux de photons (issus d'un générateur de photon, la lampe) en fonction de la longueur d'onde choisie, c'est à dire en fonction de l'élément à analyser. La quantité de photons absorbés pour exciter les atomes de l'élément à analyser est proportionnelle au nombre d'atomes, donc à la concentration de l'élément dans l'échantillon. La détermination de la concentration se fait par étalonnage externe (droite d'étalonnage).

Un spectrophotomètre d'absorption atomique comprend de façon générale :
- un générateur de radiation, le plus souvent une lampe à cathode creuse ;
- une source d'atomisation : flamme, four...
- un sélecteur de radiation : monochromateur à prisme ou réseau ;
- un dispositif de mesure (table traçante, intégrateur...).

De nombreux éléments peuvent être décelés à des teneurs inférieures au microgramme par litre ; toutefois, les limites de détection sont nettement différentes d'un élément à l'autre et d'une matrice à l'autre. Nous nous sommes limités à la détermination des concentrations en Pb et Cd par cette méthode, et particulièrement dans les échantillons où ces éléments se trouvaient en faible quantité. La limite de détection était fixée à 1 $\mu g.L^{-1}$, et les concentrations maximales observables sans avoir un effet de matrice trop important à 100 $\mu g.L^{-1}$. Au-delà de cette concentration, une dilution est obligatoire.

L'appareil utilisé est un PYE-UNICAM SP9 équipé d'un dispositif d'atomisation électrothermique (four en graphite).

2-B-b. La spectrométrie d'émission plasma (ICP-AES).

La spectrométrie d'émission plasma est une méthode spectrale d'analyse basée sur le principe de l'émission : lorsque les atomes sont soumis à des conditions d'énergie permettant leur excitation, les transitions spontanées d'un niveau énergétique excité à un niveau

énergétique moins excité s'accompagnent d'émission de photons de fréquence ν et d'énergie hν. La source d'ionisation est un plasma d'argon à courant induit (T > 8000°C) maintenu par une énergie fournie sous forme de champ électrique par un générateur de radiofréquences. L'élément excité produit un spectre de longueurs d'onde caractéristiques dont l'intensité lumineuse est proportionnelle à sa concentration.

Cette méthode d'analyse complète la spectrométrie d'absorption atomique, car si ses limites de détection sont plus élevées que la SAA, l'étendue de ses domaines analytiques permet d'éviter des dilutions importantes pour les solutions concentrées. Les domaines analytiques pour les éléments étudiés sont les suivants :

- Cd : 0,1-10 $mg.L^{-1}$ (228,8 nm) ;
- Cu : 0,1-10 $mg.L^{-1}$ (324,7 nm) ;
- Pb : 0,5-100 $mg.L^{-1}$ (220,3 nm) ;
- Zn : 0,05-10 $mg.L^{-1}$ (213,9 nm) (Tabaries, 1995).

L'appareil utilisé pour nos analyses est un spectromètre d'émission plasma UNICAM 701.

2-B-c. La polarographie.

Le terme polarographie est réservé à l'étude par voie électrochimique des réductions et des oxydations d'espèces en solution au moyen d'une électrode à gouttes de mercure. Ce type d'électrode jouit de propriétés particulières parmi lesquelles on relèvera que le mercure est liquide à température ambiante, qu'il forme aisément un certain nombre d'amalgames avec les métaux et qu'il permet une réduction à des potentiels très négatifs par rapport à une électrode de référence usuelle comme celle au calomel saturé en KCl.

Cette étendue des potentiels d'exploration est naturellement influencée par le pH, l'électrolyte support ou le solvant, qui peuvent la limiter. Mais un autre avantage important du mercure réside dans le fait qu'à chaque goutte correspond une nouvelle électrode (Vittori, 1979).

La technique polarographique utilisée au laboratoire RCMO est la voltamétrie différentielle à impulsion par redissolution anodique (DPASV ou Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry). Cette technique consiste à préconcentrer le métal considéré (Cu, Pb, Cd ou Zn) à la surface d'une électrode à goutte de mercure pendante pendant une phase de dépôt en se plaçant à un potentiel inférieur au potentiel d'oxydoréduction du métal. Un

balayage des potentiels les plus négatifs vers les positifs permet ensuite de redissoudre les métaux amalgamés lors du passage par leur potentiel d'oxydoréduction.

Par exemple, pour le cuivre :

- dépôt : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(Hg)$ (2)
- redissolution : $Cu(Hg) \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (3)

Le pic de redissolution correspond au métal analysé et l'intensité de ce pic est proportionnelle à la quantité d'ions métalliques redissous dans l'échantillon.

Le domaine analytique est très étendu si l'on arrive à s'affranchir des effets de matrice : de 10 $\mu g.L^{-1}$ à 100 $mg.L^{-1}$ environ. La méthode de calibration la plus fiable pour déterminer la concentration des échantillons est celle des ajouts dosés.

Les conditions de polarographie pour chaque élément sont les suivantes :

pour le cadmium, le cuivre et le plomb :

- temps et potentiel de dépôt : 30s à -0,6V ;
- temps et potentiel de conditionnement : 10s à -1,0V ;
- fenêtre de potentiel entre -0,6 et 0,1V ;
- conditions de dilution : 20ml d'eau milliQ ; 1 mL de sel de fond (KNO_3) ; 50 µL à 1 mL d'échantillon (préalablement dilué ou non, selon l'importance des effets de matrice et la concentration initiale en métal) ; 100 µL d'acide nitrique concentré, la mesure se faisant en milieu acide (pH < 2).

pour le zinc :

- les conditions polarographiques sont les mêmes que pour les précédants éléments, à l'exception du pH qui doit se situer pour la mesure entre 4,5 et 5.

L'appareil utilisé est un polarographe AUTOLAB de chez ECO CHEMIE, associé à une électrode HMDE METROHM modèle 663 VA ; l'ensemble est relié à un microprocesseur qui intègre toutes les données et tous les résultats des manipulations (logiciel AUTOLAB).

2-C. Analyse du carbone organique dissous.

La détermination du carbone organique dissous (COD) présent dans les échantillons recueillis pendant les différentes extractions s'est faite en premier lieu par voie humide (WCO ou Wet Combustion Oxydation). Le principe général est l'oxydation du carbone en milieu persulfate de potassium 0,1M et acide (pH < 2 afin d'éliminer le carbone inorganique,

principalement les carbonates), sous irradiation UV (lampe à vapeur de mercure de 100W) et avec un flux d'O_2. Le CO_2 produit par cette réaction est analysé par un détecteur IR non dispersif. La limite de détection de l'appareil se situe aux alentours de 1 $mg.L^{-1}$ de carbone. Des échantillons ayant jusqu'à 1000 $mg.L^{-1}$ de C peuvent être analysés, à condition que les molécules contenant les atomes de carbone ne soient pas réfractaires, c'est-à-dire qu'elles se dégradent facilement. L'appareil était un Dohrman DC80 avec échantillonneur automatique.

A la fin de nos travaux de recherche, le Dohrman DC80 a été remplacé par un analyseur de carbone par voie sèche (Shimadzu TOC 5000). La voie sèche est l'équivalent du système d'oxydation par un four présenté plus haut pour les échantillons solides, mais adapté aux échantillons liquides : on brûle l'échantillon à 680°C dans une atmosphère d'oxygène pur. Un catalyseur est ajouté pour favoriser l'oxydation (platine déposé sur des grains sphériques d'alumine). Le carbone de l'échantillon est transformé en CO_2 et part vers un détecteur IR non dispersif.

Des analyses effectuées sur les deux appareils et sur des aliquotes ont mis en évidence une bonne intercalibration.

3. Références bibliographiques, annexe 2.

AFNOR. (1986) norme AFNOR T90-040 Essais des eaux, dosage des ions sulfates, méthode néphélométrique. *normalisation française*, 4 pp.

AFNOR. (1995) norme AFNOR T 90-042 Qualité de l'eau. Dosage des ions fluorure, chlorure, nitrite, orthophosphate, bromure, nitrate et sulfalte dissous par chromatographie des ions en phase liquide. *normalisation française* 14 pp.

CNIM. (1995) norme CNIM OSQ 1150/61 M 004 Méthode d'analyse du laboratoire environnement, dosage du calcium, 6 pp.

CNIM. (1996) norme CNIM OSQ 1150/61 M 008 Méthode d'analyse du laboratoire environnement, dosage volumétrique des ions chlorures, 10 pp.

Le Poupon C. (1994) Automatisation d'un procédé d'analyse de l'azote organique dissous après minéralisation en conditions réductrices, Th., 182pp, Université de Toulon et du Var.

Pinta M. (1985) Spectrométrie d'absorption atomique. *Techniques de l'Ingénieur* **10**, (P-2825)-1-24.

Tabaries F. (1995) Contribution à l'étude de la paragenèse et des traitements des résidus solides issus de l'incinération des déchets ménagers et industriels, Th. , 189pp, Université de Toulon et du Var.

Vittori O. (1979) Polarographie. *techniques de l'ingénieur* P 2135 - P 2138, 33 pp.

ANNEXE 3. RESULTATS MIS EN EVIDENCE LORS DES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES (REFIOM ET MACHEFER).

A la lumière des résultats obtenus lors des extractions séquentielles par paliers et des analyses des échantillons solides des résidus bruts par diffraction RX et MEB, on pourra extrapoler sur les résultats des analyses des éluats des extractions séquentielles «normales» (sans paliers) en terme de phases minérales dissoutes à chaque extraction. Ces extractions séquentielles «normales» ont été réalisées sur la totalité des résidus étudiés (REFIOM et mâchefers).

Les résultats sont présentés pour la plupart en $g.kg^{-1}$ de résidu et plus rarement en $mg.kg^{-1}$ de résidu.

1. Les REFIOM.

Les concentrations en éléments majeurs dans chaque fraction pour les REFIOM Mi20/01 ont déjà été traitées auparavant (cf. chapitre 3, II-1). Ces résultats sont d'une part sensiblement identiques à ceux déjà présentés et d'autre part confirment les résultats issus des analyses de résidus solides après chaque palier.

1-A. Les composés majeurs.

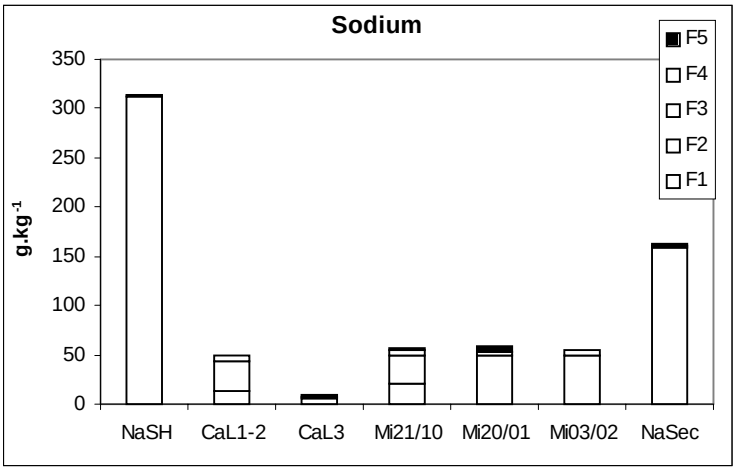


Fig. 3-1 : le sodium dans les REFIOM

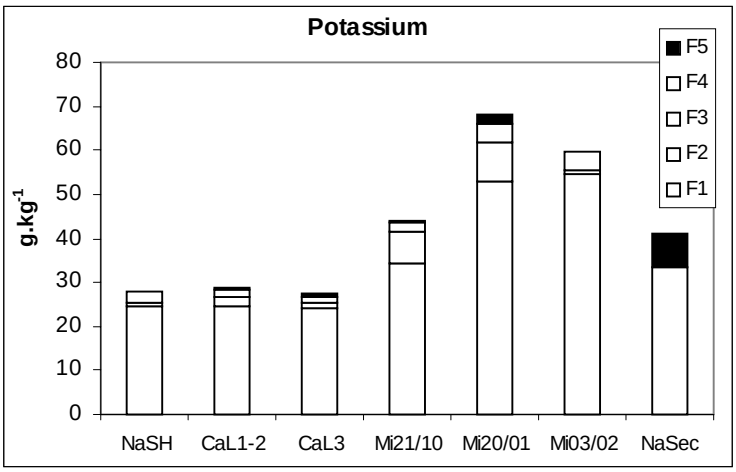


Fig. 3-2 : le potassium dans les REFIOM.

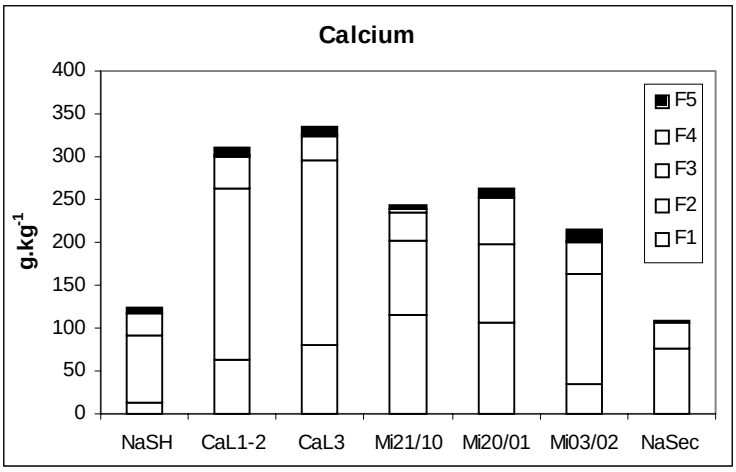


Fig. 3-3 : le calcium dans les REFIOM.

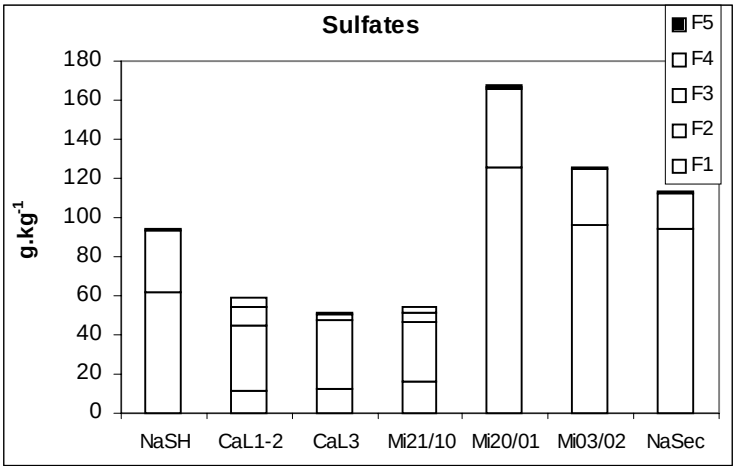


Fig. 3-4 : le sulfate dans les REFIOM

1-B. Les éléments mineurs.

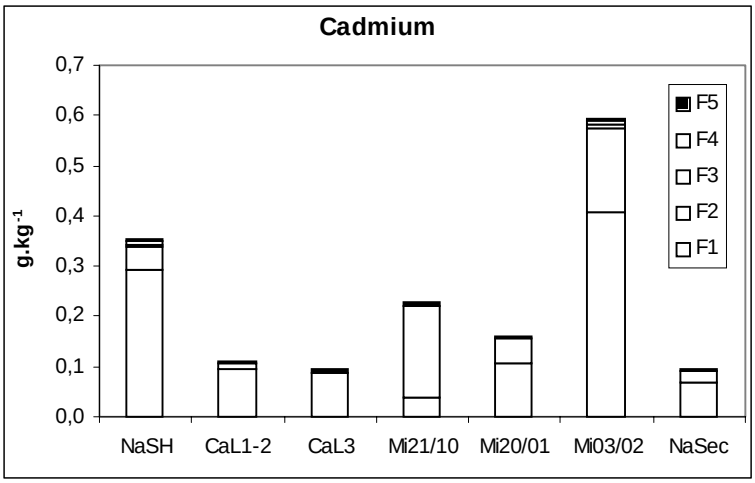


Fig. 3-5 : le cadmium dans les REFIOM.

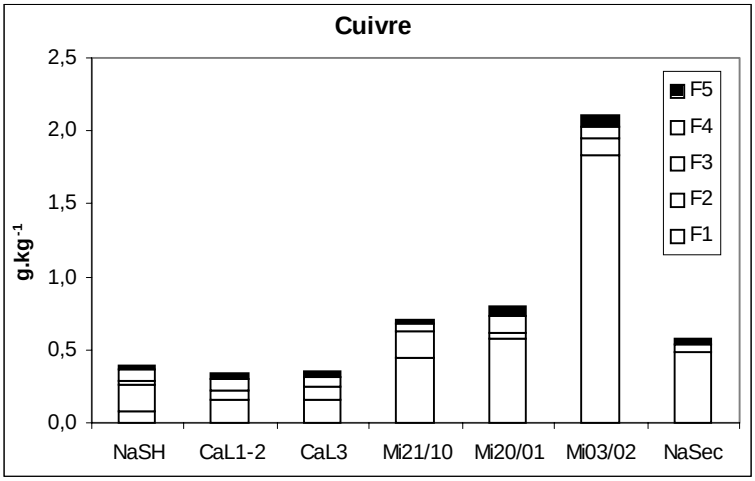


Fig. 3-6: le cuivre dans les REFIOM.

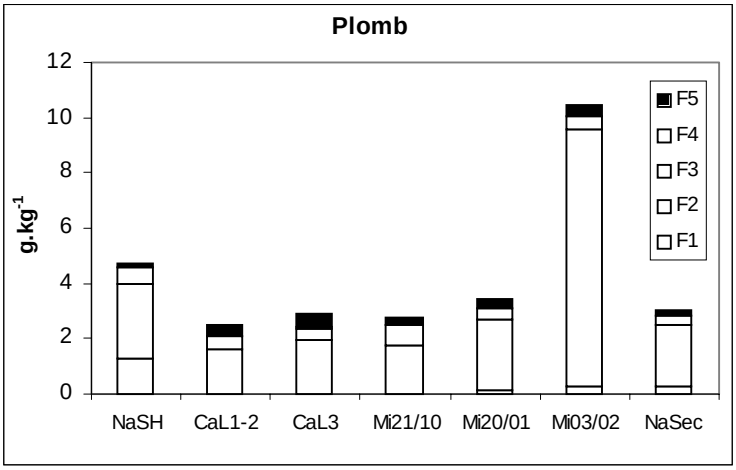


Fig. 3-7. Le plomb dans les REFIOM.

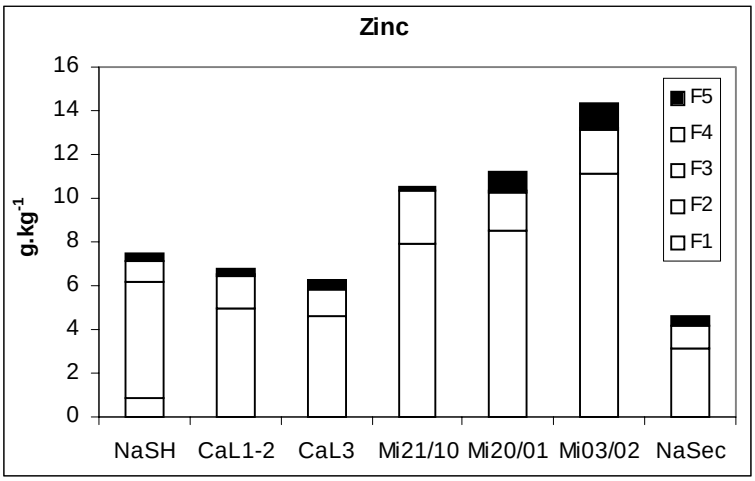


Fig. 3-7. Le zinc dans les REFIOM.

2. Les mâchefers.

2-A. Les composés majeurs.

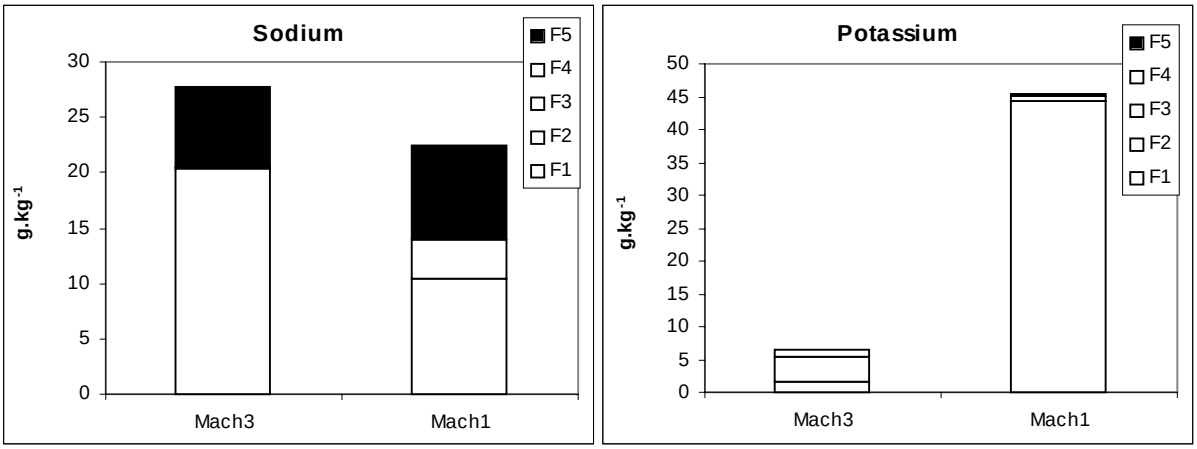


Fig. 3-8 : sodium et potassium dans les mâchefers.

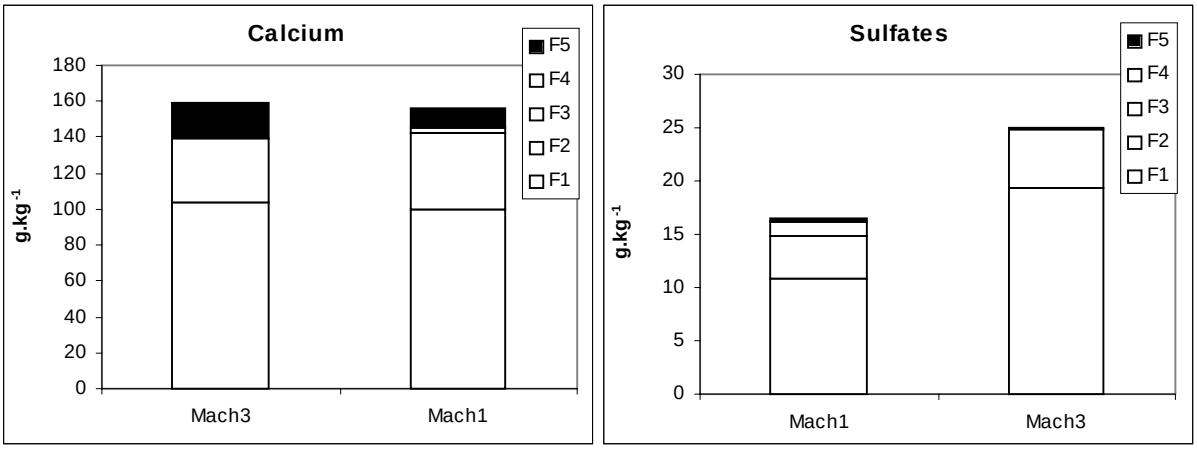


Fig. 3-9 : le calcium et les sulfates dans les mâchefers.

2-B. Les éléments mineurs.

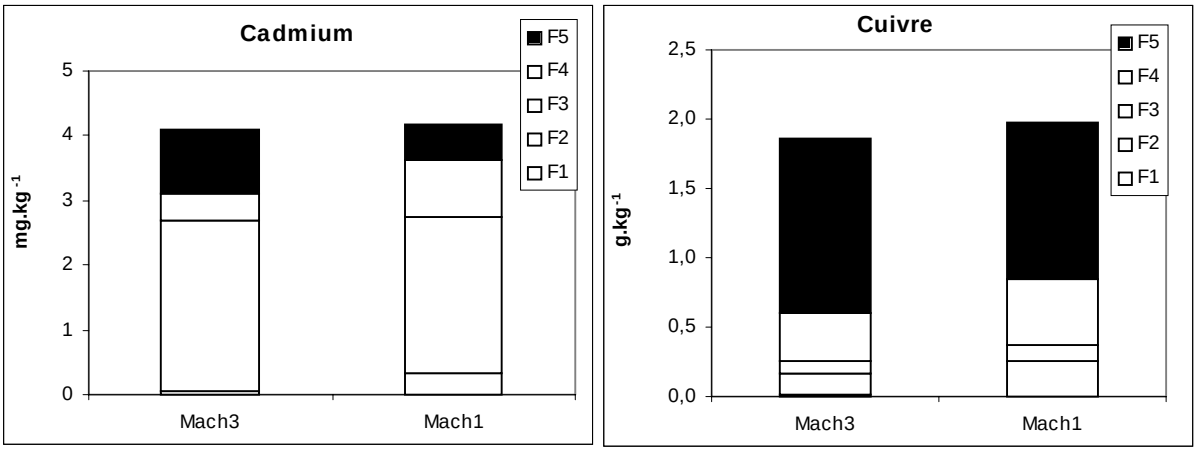


Fig. 3-10 : le cadmium et le cuivre dans les mâchefers.

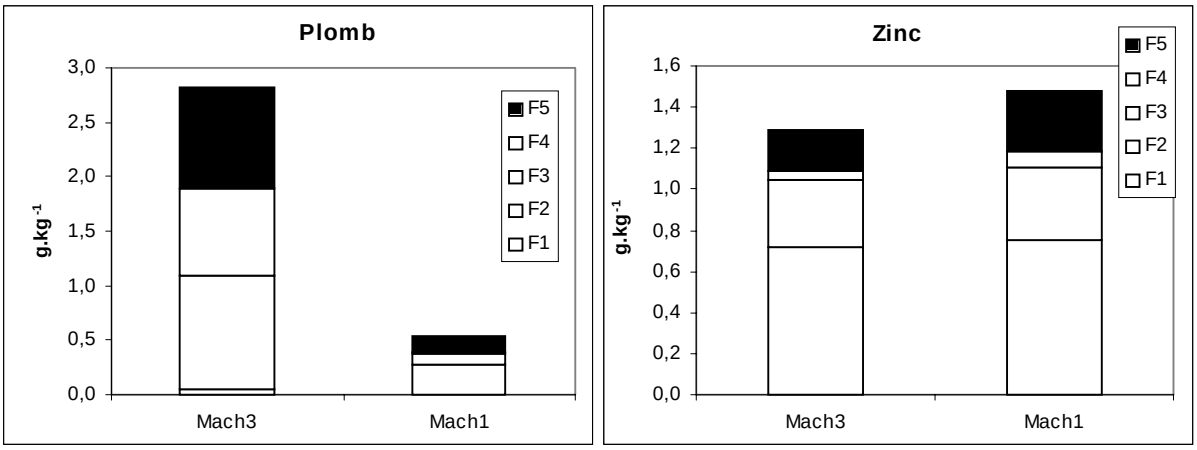


Fig. 3-11 : le plomb et le zinc dans les mâchefers.

3. Extractions séquentielles, résultats complets.

Les résultats sont présentés en $g.kg^{-1}$. L'i.a. est l'incertitude analytique des résultats avec un intervalle de confiance à 95%.

3-A. Les mâchefers.

Mâchefers Mach1.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 Mach1	0,007	0,003	n.d.	-	0,00034	0,00006	n.d.	-
F2 Mach1	0,272	0,015	0,251	0,029	0,00239	0,00083	0,754	0,082
F3 Mach1	0,102	0,018	0,123	0,022	0,00088	0,00058	0,352	0,068
F4 Mach1	0,005	0,003	0,470	0,156	n.d.	-	0,082	0,029
F5 Mach1	0,152	0,012	1,130	0,267	0,00057	0,00012	0,293	0,088

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 Mach1	44,218	4,422	10,867	1,087	10,353	1,03531	n.d.	-
F2 Mach1	n.d.	-	3,891	0,389	n.d.	-	100,129	20,026
F3 Mach1	1,031	0,103	n.d.	-	3,607	0,36068	42,683	8,537
F4 Mach1	n.d.	-	1,353	0,135	n.d.	-	2,116	0,423
F5 Mach1	0,064	0,006	0,452	0,045	8,449	0,84491	11,393	2,279

Mâchefers Mach3.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 Mach3	0,055	0,017	0,014	0,003	0,00005	0,00003	0,000	0,000
F2 Mach3	1,035	0,261	0,158	0,025	0,00264	0,00083	0,715	0,111
F3 Mach3	0,807	0,296	0,083	0,018	0,00040	0,00021	0,331	0,040
F4 Mach3	n.d.	-	0,346	0,027	n.d.	-	0,041	0,034
F5 Mach3	0,918	0,158	1,256	0,045	0,00099	0,00040	0,203	0,050

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 Mach3	1,676	0,168	19,302	1,930	20,312	2,03115	n.d.	-
F2 Mach3	3,695	0,369	5,530	0,553	n.d.	-	103,945	20,789
F3 Mach3	1,011	0,101	n.d.	-	0,216	0,02159	35,845	7,169
F4 Mach3	n.d.	-	0,220	0,022	n.d.	-	n.d.	-
F5 Mach3	n.d.	-	n.d.	-	7,197	0,71970	18,987	3,797

3-B. Les cendres sous chaudière.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 CSC	0,013	0,003	n.d.	-	0,00180	0,00031	0,001	0,000
F2 CSC	0,261	0,038	0,071	0,009	0,04899	0,00212	2,694	0,222
F3 CSC	0,063	0,018	0,012	0,002	0,00708	0,00060	0,988	0,021
F4 CSC	0,005	0,005	0,124	0,010	0,00194	0,00086	n.d.	-
F5 CSC	0,161	0,024	0,162	0,017	0,00620	0,00044	1,207	0,056

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 CSC	18,502	1,850	5,718	0,572	15,387	1,539	27,266	5,453
F2 CSC	n.d.	-	56,377	5,638	n.d.	-	166,475	33,295
F3 CSC	5,464	0,546	5,115	0,511	11,991	1,199	63,160	12,632
F4 CSC	n.d.	-	0,815	0,081	n.d.	-	1,182	0,236
F5 CSC	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	24,440	4,888

3-C. Les REFIOM.

REFIOM NaSH.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 NaSH	1,255	0,145	0,073	0,017	0,29218	0,02959	0,834	0,034
F2 NaSH	2,731	0,482	0,189	0,038	0,04629	0,00197	5,351	0,310
F3 NaSH	0,595	0,259	0,021	0,007	0,00553	0,00112	0,943	0,017
F4 NaSH	0,009	0,002	0,077	0,006	0,00470	0,00350	n.d.	-
F5 NaSH	0,150	0,072	0,032	0,009	0,00398	0,00086	0,331	0,111

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 NaSH	24,595	2,459	61,762	6,176	312,233	31,223	13,479	2,696
F2 NaSH	0,803	0,080	31,718	3,172	n.d.	n.d.	78,792	15,758
F3 NaSH	2,736	0,274	1,132	0,113	2,274	0,227	25,148	5,030
F4 NaSH	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-
F5 NaSH	n.d.	-	0,098	0,010	n.d.	-	6,107	1,221

REFIOM CaL1-2.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 CaL1-2	0,003	0,000	n.d.	-	0,00017	0,00003	0,002	0,000
F2 CaL1-2	1,587	0,304	0,151	0,027	0,09427	0,01739	4,996	0,931
F3 CaL1-2	0,489	0,088	0,073	0,011	0,01073	0,00202	1,447	0,271
F4 CaL1-2	0,012	0,002	0,080	0,015	n.d.	-	0,062	0,014
F5 CaL1-2	0,417	0,079	0,034	0,006	0,00485	0,00091	0,247	0,045

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 CaL1-2	24,711	2,471	11,892	1,189	13,046	1,305	62,117	12,423
F2 CaL1-2	1,842	0,184	32,891	3,289	30,423	3,042	201,912	40,382
F3 CaL1-2	1,783	0,178	9,586	0,959	5,083	0,508	35,936	7,187
F4 CaL1-2	0,140	0,014	4,389	0,439	0,149	0,015	2,720	0,544
F5 CaL1-2	0,422	0,042	n.d.	-	0,298	0,030	7,747	1,549

REFIOM CaL3.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 CaL3	n.d.	-	n.d.	-	0,00056	0,00010	0,000	0,000
F2 CaL3	1,930	0,380	0,158	0,029	0,08727	0,01696	4,567	0,874
F3 CaL3	0,463	0,092	0,086	0,017	0,00119	0,00024	1,243	0,246
F4 CaL3	0,035	0,007	0,064	0,012	n.d.	-	0,057	0,010
F5 CaL3	0,462	0,087	0,045	0,007	0,00514	0,00103	0,362	0,065

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 CaL3	24,334	2,433	12,213	1,221	5,567	0,557	79,617	15,923
F2 CaL3	1,010	0,101	35,158	3,516	0,000	0,000	215,889	43,178
F3 CaL3	1,328	0,133	2,805	0,280	1,647	0,165	29,358	5,872
F4 CaL3	0,147	0,015	1,493	0,149	0,559	0,056	2,027	0,405
F5 CaL3	0,537	0,054	n.d.	-	1,560	0,156	8,053	1,611

REFIOM Mi21/10.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 Mi21/10	0,021	0,007	0,000	0,000	0,03736	0,01203	0,001	0,001
F2 Mi21/10	1,743	0,334	0,442	0,053	0,18207	0,06136	7,937	1,780
F3 Mi21/10	0,711	0,122	0,186	0,019	0,00279	0,00145	2,392	0,448
F4 Mi21/10	0,005	0,009	0,051	0,010	n.d.	-	0,038	0,017
F5 Mi21/10	0,286	0,057	0,022	0,008	0,00792	0,03264	0,188	0,035

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 Mi21/10	34,444	3,444	15,772	1,577	21,003	2,100	114,396	22,879
F2 Mi21/10	6,888	0,689	30,488	3,049	28,996	2,900	87,683	17,537
F3 Mi21/10	2,187	0,219	4,787	0,479	5,734	0,573	33,767	6,753
F4 Mi21/10	0,089	0,009	3,391	0,339	0,085	0,008	2,639	0,528
F5 Mi21/10	0,398	0,040	n.d.	-	0,229	0,023	5,756	1,151

REFIOM Mi20/01.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 Mi20/01	0,139	0,036	0,003	0,003	0,10729	0,03175	0,007	0,005
F2 Mi20/01	2,531	0,245	0,569	0,082	0,04728	0,02088	8,481	1,874
F3 Mi20/01	0,426	0,168	0,049	0,019	0,00481	0,00194	1,782	0,181
F4 Mi20/01	n.d.	-	0,108	0,030	n.d.	-	0,085	0,040
F5 Mi20/01	0,359	0,001	0,064	0,005	0,00097	0,00025	0,861	0,071

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 Mi20/01	52,710	5,271	125,626	12,563	49,344	4,934	106,234	21,247
F2 Mi20/01	9,015	0,901	40,225	4,022	0,000	0,000	90,714	18,143
F3 Mi20/01	4,299	0,430	0,374	0,037	3,117	0,312	55,268	11,054
F4 Mi20/01	n.d.	-	1,016	0,102	n.d.	-	n.d.	-
F5 Mi20/01	2,144	0,214	0,019	0,002	6,872	0,687	11,862	2,372

REFIOM Mi03/02.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 Mi03/02	0,298	0,014	n.d.	-	0,40545	0,02620	0,039	0,002
F2 Mi03/02	9,279	0,875	1,838	0,115	0,16998	0,00368	11,132	0,874
F3 Mi03/02	0,463	0,037	0,117	0,016	0,00820	0,00099	1,978	0,039
F4 Mi03/02	0,002	0,001	0,071	0,013	0,00419	0,00186	0,103	0,012
F5 Mi03/02	0,386	0,121	0,078	0,039	0,00489	0,00105	1,117	0,164

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 Mi03/02	54,413	5,441	95,724	9,572	49,459	4,946	35,527	7,105
F2 Mi03/02	1,066	0,107	28,879	2,888	n.d.	-	128,398	25,680
F3 Mi03/02	4,094	0,409	1,054	0,105	5,285	0,529	36,343	7,269
F4 Mi03/02	n.d.	-	0,388	0,039	n.d.	-	0,962	0,192
F5 Mi03/02	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	14,781	2,956

REFIOM NaSec.

	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.
F1 NaSec	0,254	0,069	n.d.	-	0,06970	0,00622	0,003	0,001
F2 NaSec	2,219	0,546	0,485	0,145	0,02102	0,00246	3,169	0,702
F3 NaSec	0,378	0,183	0,002	0,001	0,00238	0,00087	1,031	0,097
F4 NaSec	n.d.	-	0,051	0,007	n.d.	-	n.d.	-
F5 NaSec	0,190	0,056	0,042	0,026	0,00120	0,00050	0,405	0,085

	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Na^{2+}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.
F1 NaSec	33,623	3,362	94,320	9,432	159,318	15,932	n.d.	-
F2 NaSec	n.d.	-	18,138	1,814	n.d.	-	75,152	15,030
F3 NaSec	n.d.	-	0,184	0,018	0,917	0,092	30,787	6,157
F4 NaSec	n.d.	-	0,205	0,021	n.d.	-	n.d.	-
F5 NaSec	7,608	0,761	0,176	0,018	1,659	0,166	2,466	0,493

ANNEXE 4. RESULTATS DES EXTRACTIONS A pH IMPOSE.

1. Extractions à pH-stat sur trois heures, résultats complémentaires.

Ne sont présentés ici que les résultats sur les REFIOM NaSH et les mâchefers Mach1. Les résultats des extractions réalisées sur les deux autres résidus (REFIOM CaL3 et mâchefers Mach3) sont présentés en détails dans le chapitre 4.

1-A. Les REFIOM NaSH.

Les extractions réalisées sur les échantillons de REFIOM NaSH vont d'un pH de 0,5 à un pH de 10,4 qui est le pH naturel d'extraction à l'eau sans ajout d'acide.

1-A-a. Les composés majeurs.

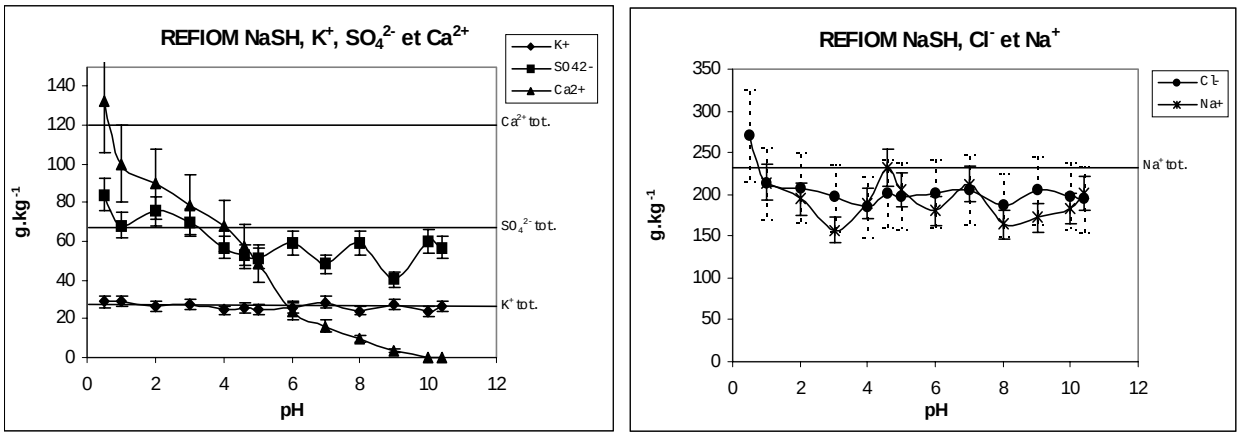


Fig. 3-1 : pH-stat, REFIOM NaSH, éléments majeurs

1-A-b. Les éléments mineurs.

Les graphes représentant les quantités de métaux mobilisés en fonction du pH sont représentés en échelle logarithmique.

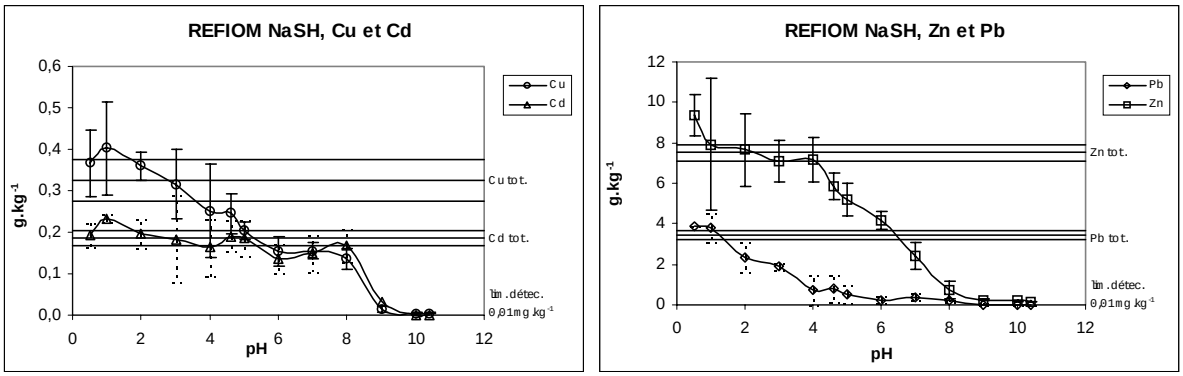


Fig. 3-2 : pH-stat, REFIOM NaSH (échelle normale), éléments mineurs.

1-B. Les mâchefers Mach1.

1-B-a. Les composés majeurs.

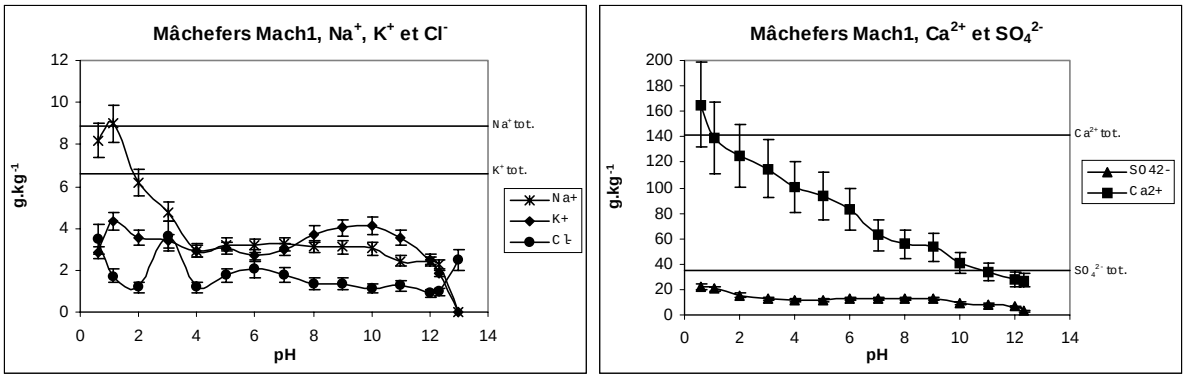


Fig. 3-3 : pH-stat, mâchefers Mach1, éléments majeurs.

1-B-b. Les éléments mineurs.

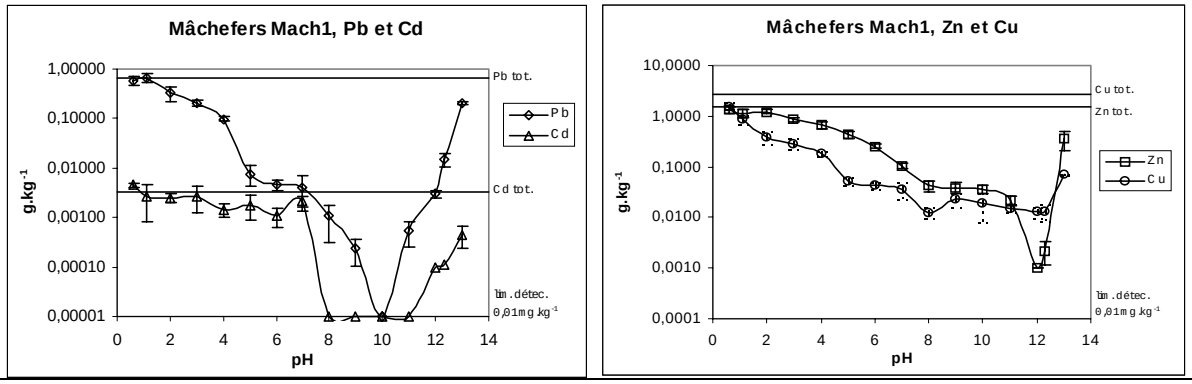


Fig. 3-4 : pH-stat, mâchefers Mach1, éléments mineurs (échelles logarithmiques).

1-B-c. Le carbone organique dissous (COD).

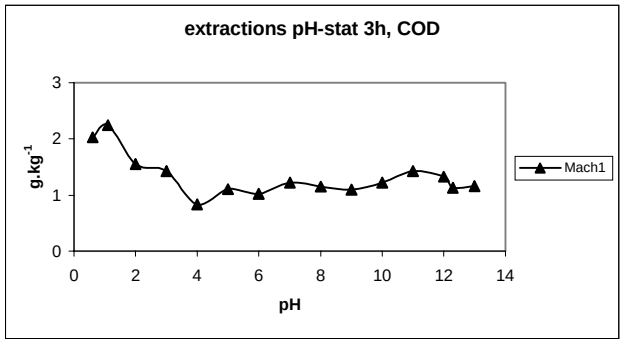


Fig. 3-5 : extraction à pH-stat de 3h, carbone organique dissous.

2. Extractions à pH-stat de trois heures, résultats complets.

Les résultats sont présentés en $g.kg^{-1}$. L'i.a. est l'incertitude analytique des résultats avec un intervalle de confiance à 95%.

REFIOM NaSH :

pH	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.	Cl^-	i.a.	Na^+	i.a.
0,5	28,81	2,88	83,89	8,39	132,75	26,55	270,6	54,	n.a.	-
1	29,14	2,91	68,23	6,82	100,00	20,00	213,4	42,7	213,90	21,39
2	26,40	2,64	75,67	7,57	89,60	17,92	207,8	41,6	194,65	19,47
3	27,50	2,75	70,06	7,01	78,90	15,78	196,5	39,3	157,45	15,75
4	24,39	2,44	56,65	5,67	67,85	13,57	184,6	36,9	189,35	18,93
4,6	25,51	2,55	52,78	5,28	57,35	11,47	201,1	40,2	231,78	23,18
5	24,50	2,45	51,16	5,12	48,30	9,66	197,7	39,5	204,70	20,47
6	25,42	2,54	59,25	5,93	24,00	4,80	201,1	40,2	180,30	18,03
7	28,52	2,85	48,11	4,81	16,20	3,24	206,1	41,2	212,38	21,24
8	24,10	2,41	59,25	5,93	9,60	1,92	187,7	37,5	163,85	16,39
9	27,54	2,75	40,18	4,02	3,50	0,70	205,6	41,1	172,30	17,23
10	23,89	2,39	59,85	5,99	n.d.	-	197,8	39,6	183,90	18,39
10,4	26,71	2,67	56,87	5,69	n.d.	-	194,4	38,9	201,40	20,14

pH	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Pb	i.a.	Zn	i.a.	Mol H+/kg
0,5	0,367	0,081	0,193	0,028	3,849	0,740	9,337	1,022	220,469
1	0,402	0,112	0,233	0,008	3,816	0,752	7,924	3,252	30,685
2	0,360	0,034	0,196	0,035	2,333	0,209	7,659	1,780	11,384
3	0,316	0,083	0,183	0,104	1,874	0,756	7,116	1,021	6,675
4	0,252	0,113	0,163	0,070	0,736	0,674	7,158	1,105	5,946
4,6	0,245	0,048	0,191	0,038	0,824	0,430	5,845	0,685	5,354
5	0,203	0,023	0,186	0,044	0,486	0,188	5,194	0,816	4,846
6	0,154	0,036	0,136	0,037	0,230	0,181	4,162	0,425	4,215
7	0,155	0,020	0,149	0,046	0,375	0,032	2,426	0,680	2,824
8	0,134	0,025	0,168	0,040	0,194	0,029	0,733	0,466	1,792
9	0,014	0,008	0,033	0,000	0,025	0,002	0,251	0,044	1,101
10	0,003	0,004	n.d.	-	0,010	0,004	0,186	0,060	0,345
10,4	0,004	0,001	n.d.	-	0,024	0,003	0,157	0,011	0,000

REFIOM CaL3 :

pH	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.	Cl^-	i.a.	Na^+	i.a.
0,5	343,60	34,36	239,70	47,94	63,012	6,301	28,085	2,809	12,150	1,215
1	338,95	33,89	186,59	37,32	45,910	4,591	29,000	2,900	12,300	1,230
2	343,78	34,38	173,55	34,71	43,474	4,347	31,000	3,100	12,500	1,250
3	329,31	32,93	176,70	35,34	43,406	4,341	31,200	3,120	12,600	1,260
4	299,10	29,91	186,10	37,22	41,351	4,135	32,800	3,280	13,390	1,339
4,6	265,50	26,55	184,35	36,87	39,713	3,971	37,004	3,700	11,750	1,175
5	250,30	25,03	183,35	36,67	40,340	4,034	36,062	3,606	10,601	1,060
6	237,46	23,75	183,60	36,72	39,788	3,979	31,669	3,167	12,000	1,200
7	231,10	23,11	184,35	36,87	40,992	4,099	31,350	3,135	10,870	1,087
8	241,02	24,10	166,38	33,28	39,405	3,940	31,000	3,100	12,500	1,250
9	220,06	22,01	178,14	35,63	39,435	3,943	30,437	3,044	14,368	1,437
10	192,60	19,26	179,00	35,80	38,034	3,803	31,201	3,120	12,383	1,238
11	200,99	20,10	172,36	34,47	36,777	3,678	28,953	2,895	21,498	2,150
12,3	163,72	16,37	173,60	34,72	32,766	3,277	n.a.	-	n.a.	-
13,1	25,48	2,55	304,20	60,84	36,627	3,663	n.a.	-	n.a.	-
13,6	10,46	1,05	309,34	61,87	50,707	5,071	n.a.	-	n.a.	-

pH	Pb	i.a.	Zn	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	MolH+/kg
0,5	2,521	0,297	6,473	0,308	0,340	0,163	0,09260	0,04226	44,160
1	2,336	0,328	5,528	0,532	0,307	0,036	0,11198	0,02976	5,388
2	0,729	0,079	7,100	0,422	0,322	0,013	0,13524	0,00982	2,617
3	0,714	0,216	6,556	0,545	0,256	0,034	0,11763	0,02522	2,534
4	0,500	0,100	6,402	0,594	0,426	0,230	0,11030	0,06227	1,954
4,6	0,176	0,032	2,567	0,512	0,123	0,027	0,02700	0,01141	1,926
5	0,212	0,051	4,392	0,361	0,212	0,051	0,07030	0,02196	1,943
6	0,024	0,010	3,356	0,429	0,050	0,004	0,09905	0,03127	2,530
7	0,003	0,002	1,431	0,275	0,011	0,008	0,05150	0,01279	1,645
8	n.d.	-	0,003	0,001	n.d.	-	0,00703	0,00054	1,968
9	n.d.	-	0,004	0,002	n.d.	-	0,00285	0,00021	1,609
10	0,017	0,002	0,010	0,001	n.d.	-	0,00112	0,00037	1,426
11	0,018	0,001	0,013	0,002	0,004	0,001	n.d.	-	1,093
12,3	1,261	0,288	1,099	0,156	0,009	0,001	n.d.	-	0,000
13,1	1,407	0,130	1,823	0,228	0,028	0,005	n.d.	-	-
13,6	2,527	1,227	2,675	0,384	0,162	0,090	n.d.	-	-

Mâchefers Mach1 :

pH	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.	Cl^-	i.a.	Na^+	i.a.
0,6	8,167	0,817	2,829	0,283	3,498	0,700	22,552	2,255	165,222	33,044
1,1	9,004	0,900	4,347	0,435	1,736	0,347	20,637	2,064	139,022	27,804
2	6,176	0,618	3,568	0,357	1,178	0,236	15,541	1,554	125,233	25,047
3	4,781	0,478	3,379	0,338	3,631	0,726	12,803	1,280	115,069	23,014
4	2,946	0,295	2,891	0,289	1,173	0,235	11,788	1,179	100,219	20,044
5	3,223	0,322	3,047	0,305	1,745	0,349	11,630	1,163	93,648	18,730
6	3,183	0,318	2,695	0,270	2,074	0,415	12,561	1,256	83,015	16,603
7	3,231	0,323	3,000	0,300	1,767	0,353	12,500	1,250	62,634	12,527
8	3,124	0,312	3,715	0,372	1,343	0,269	12,418	1,242	55,607	11,121
9	3,115	0,311	4,020	0,402	1,351	0,270	13,100	1,310	53,256	10,651
10	3,032	0,303	4,104	0,410	1,118	0,224	9,298	0,930	40,821	8,164
11	2,446	0,245	3,542	0,354	1,271	0,254	8,398	0,840	33,703	6,741
12	2,411	0,241	2,505	0,250	0,891	0,178	6,689	0,669	28,105	5,621
12,3	2,243	0,224	1,864	0,186	0,975	0,195	3,148	0,315	27,069	5,414
13	n.a.	-	n.a.	-	2,482	0,496	n.a.	-	n.a.	-

pH	Pb	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.	Cu	i.a.	COD	mol H+/kg
0,6	0,5852	0,1080	0,00453	0,00045	1,361	0,210	1,572	0,226	2,028	114,067
1,1	0,6815	0,1454	0,00265	0,00184	1,130	0,189	0,883	0,189	2,242	19,276
2	0,3241	0,1026	0,00255	0,00050	1,225	0,129	0,388	0,098	1,550	6,674
3	0,2026	0,0295	0,00270	0,00149	0,853	0,104	0,287	0,065	1,425	5,128
4	0,0992	0,0102	0,00146	0,00047	0,667	0,091	0,183	0,020	0,836	3,921
5	0,0077	0,0033	0,00181	0,00095	0,436	0,071	0,053	0,009	1,105	3,892
6	0,0045	0,0010	0,00107	0,00047	0,253	0,025	0,042	0,006	1,020	3,798
7	0,0041	0,0028	0,00216	0,00057	0,104	0,012	0,036	0,012	1,220	2,316
8	0,0011	0,0007	n.d.	-	0,043	0,011	0,013	0,003	1,147	2,232
9	0,0002	0,0001	n.d.	-	0,039	0,009	0,023	0,007	1,100	2,18
10	n.d.	-	n.d.	-	0,036	0,006	0,019	0,011	1,224	1,375
11	0,0006	0,0003	n.d.	-	0,022	0,005	0,015	0,003	1,428	1,267
12	0,0030	0,0006	0,00010	0,00001	0,001	0,000	0,013	0,003	1,328	0,611
12,3	0,0149	0,0045	0,00011	0,00001	0,002	0,001	0,013	0,004	1,131	0,000
13	0,2033	0,0098	0,00045	0,00021	0,355	0,141	0,070	0,003	1,157	-

Mâchefers Mach3 :

pH	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.	Cl^-	i.a.	Na^+	i.a.
0,5	10,033	1,003	4,375	0,437	3,660	0,732	n.a.	-	149,904	29,981
1	9,109	0,911	3,388	0,339	1,743	0,349	60,426	6,043	137,265	27,453
2	7,690	0,769	3,103	0,310	1,515	0,303	43,115	4,311	124,541	24,908
3	4,402	0,440	2,643	0,264	1,297	0,259	37,370	3,737	112,965	22,593
4	4,226	0,423	2,202	0,220	1,350	0,270	42,935	4,294	100,932	20,186
5	4,463	0,446	2,218	0,222	1,445	0,289	38,012	3,801	90,242	18,048
6	4,100	0,410	2,368	0,237	0,993	0,199	40,930	4,093	75,684	15,137
7	4,033	0,403	1,925	0,193	1,203	0,241	33,073	3,307	58,401	11,680
8	3,970	0,397	1,735	0,173	1,106	0,221	28,703	2,870	55,812	11,162
9	3,911	0,391	1,807	0,181	1,420	0,284	20,287	2,029	45,609	9,122
10	3,396	0,340	1,763	0,176	1,459	0,292	13,328	1,333	33,435	6,687
11	3,278	0,328	1,564	0,156	1,159	0,232	13,600	1,360	28,350	5,670
12	3,279	0,328	1,266	0,127	1,686	0,337	12,795	1,280	22,786	4,557
13	n.a.	-	3,047	0,305	3,311	0,662	n.a.	-	n.a.	-

pH	Pb	i.a.	Zn	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	COD	mol H+/kg
0,5	1,70165	0,04802	1,50044	0,42578	0,63266	0,02720	0,00250	0,00053	3,237	68,721
1	1,01815	0,07081	1,48000	0,30000	0,52330	0,06049	0,00486	0,00068	2,754	22,713
2	1,05078	0,08229	1,46623	0,18764	0,36182	0,03572	0,00382	0,00064	2,115	9,012
3	1,06993	0,19264	1,16045	0,16738	0,22394	0,01380	0,00228	0,00075	1,806	5,956
4	0,21890	0,07292	0,81633	0,14525	0,09532	0,00622	0,00193	0,00052	1,624	4,804
5	0,04330	0,01643	0,58537	0,09200	0,04083	0,01016	0,00143	0,00066	1,290	3,257
6	0,00124	0,00011	0,22171	0,02296	0,01317	0,00291	0,00113	0,00037	1,103	2,729
7	0,00062	0,00025	0,03410	0,00736	0,01181	0,00226	0,00029	0,00013	1,243	2,553
8	0,00081	0,00030	0,02249	0,00770	0,01428	0,00059	n.d.	-	1,248	2,105
9	0,00435	0,00058	0,01488	0,00278	0,01744	0,00494	n.d.	-	1,470	1,649
10	0,00332	0,00026	0,00214	0,00171	0,02127	0,00599	n.d.	-	1,500	1,209
11	0,00822	0,00683	0,00210	0,00108	0,02570	0,00945	n.d.	-	1,071	1,019
12	0,03385	0,00919	0,00454	0,00062	0,02519	0,00406	n.d.	-	1,039	0
13	0,33684	0,19028	0,35447	0,14141	0,04230	0,00672	n.d.	-	n.a.	-

3. Extractions à pH-stat, protocole CEN, résultats complets.

Mâchefers Mach3, acide nitrique :

pH	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.	Cl^-	i.a.	Na^+	i.a.
4	3,726	0,373	1,834	0,183	5,204	0,520	86,132	17,226	3,409	0,682
5	2,263	0,226	1,390	0,139	4,121	0,412	65,178	13,036	2,632	0,526
6	3,713	0,371	1,385	0,138	6,098	0,610	48,137	9,627	2,401	0,480
7	2,346	0,235	1,369	0,137	5,321	0,532	40,349	8,070	1,921	0,384
8	2,230	0,223	1,210	0,121	4,405	0,441	32,404	6,481	1,868	0,374
9	2,252	0,225	1,189	0,119	2,078	0,208	31,239	6,248	1,471	0,294
10	1,782	0,178	1,091	0,109	1,768	0,177	22,728	4,546	0,982	0,196
11	1,919	0,192	1,321	0,132	1,933	0,193	20,498	4,100	1,188	0,238
12	1,819	0,182	5,000	0,500	1,505	0,151	14,716	2,943	0,964	0,193
12,3	1,672	0,167	6,042	0,604	1,698	0,170	8,937	1,787	1,017	0,203

pH	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.	Mol H+/kg
4	0,22071	0,01419	0,01442	0,00057	0,00283	0,00036	0,91805	0,12195	5,113
5	0,00901	0,00055	0,00449	0,00162	0,00125	0,00063	0,24982	0,04538	4,125
6	0,00044	0,00003	0,00989	0,00037	0,00064	0,00003	0,12034	0,02570	3,377
7	0,00010	0,00002	0,00758	0,00157	0,00017	0,00001	0,02181	0,00281	2,365
8	0,00009	0,00004	0,00449	0,00098	0,00003	0,00002	0,00550	0,00171	1,621
9	0,00004	0,00002	0,00742	0,00283	0,00002	0,00001	0,00115	0,00021	1,475
10	0,00006	0,00002	0,01255	0,00203	n.d.	-	0,00121	0,00040	0,970
11	0,00099	0,00013	0,00587	0,00095	n.d.	-	0,00377	0,00184	0,864
12	0,00248	0,00043	0,01180	0,00084	n.d.	-	0,00221	0,00079	0,539
12,3	0,00199	0,00027	0,01120	0,00179	n.d.	-	0,00066	0,00046	0,000

Mâchefers Mach1, acide acétique :

pH	K^+	i.a.	SO_4^{2-}	i.a.	Ca^{2+}	i.a.	Cl^-	i.a.	Na^+	i.a.
5	2,373	0,237	0,985	0,099	58,825	11,765	2,577	0,515	3,168	0,317
6	2,675	0,268	1,285	0,129	69,227	13,845	4,174	0,835	5,600	0,560
7	1,761	0,176	0,891	0,089	30,166	6,033	1,847	0,369	2,838	0,284
8	1,218	0,122	0,795	0,080	24,598	4,920	2,005	0,401	2,220	0,222
9	1,155	0,116	0,704	0,070	20,950	4,190	2,566	0,513	1,770	0,177
10	1,391	0,139	0,591	0,059	20,969	4,194	2,310	0,462	2,239	0,224
11	1,087	0,109	0,644	0,064	15,680	3,136	1,873	0,375	2,025	0,202
12	1,200	0,120	1,000	0,100	14,165	2,833	2,371	0,474	1,117	0,112
12,3	1,672	0,167	6,042	0,604	8,937	1,787	10,167	2,033	1,698	0,170

pH	Pb	i.a.	Cu	i.a.	Cd	i.a.	Zn	i.a.	Mol H+/kg
5	0,27212	0,01604	0,01496	0,00203	0,00050	0,00040	1,44725	0,24189	10,990
6	0,19256	0,01271	0,02144	0,00328	0,00228	0,00048	0,96650	0,22252	6,440
7	0,00898	0,00103	0,00712	0,00106	0,00014	0,00003	0,54262	0,08150	4,852
8	0,00054	0,00016	0,01437	0,00147	n.d.	-	0,02072	0,00293	3,600
9	n.d.	-	0,01020	0,00202	n.d.	-	0,00035	0,00031	2,240
10	0,00005	0,00001	0,00679	0,00105	n.d.	-	0,00010	0,00005	1,186
11	0,00004	0,00001	0,00544	0,00089	n.d.	-	0,00008	0,00002	0,745
12	0,00113	0,00062	0,00992	0,00178	n.d.	-	0,00006	0,00001	0,558
12,3	0,00199	0,00027	0,01120	0,00179	n.d.	-	0,00066	0,00046	0,000

ANNEXE 5. ERREURS D'ECHANTILLONNAGES.

1. Généralités.

Les erreurs liées à l'échantillonnage sont déterminées dans un premier temps pour l'échantillonnage primaire et pour l'échantillonnage intermédiaire (échantillons prélevés sur le site de production). L'échantillon primaire est supposé être représentatif de la production moyenne de l'IUOM. L'erreur d'échantillonnage est également calculée pour un échantillon secondaire obtenu au laboratoire pour les divers tests de caractérisation et d'extraction. Les protocoles de prélèvement sur site définis dans le chapitre 2 contribuent à minimiser l'erreur liée à l'hétérogénéité du matériau prélevé (pour les mâchefers principalement).

L'erreur d'échantillonnage est déterminée pour un élément particulier et en fonction à la quantité totale de cet élément par rapport à la masse totale de l'échantillon de résidu.

L'évaluation de l'erreur d'échantillonnage se fait, pour un intervalle de confiance de 95% selon la formule :

$$E_x = \sqrt{(\sigma)^2} \qquad (1)$$

Avec :

$$\sigma_x^2 = variance = \frac{(c \cdot d^3)}{M} \qquad (2)$$

Avec M = masse de l'échantillon (g),

d = diamètre des plus gros fragments (4cm pour l'échantillonnage primaire et intermédiaire),

c = constante d'échantillonnage de produits morcelés

$$c = 0{,}0125 \,.\, \delta_G \,.\left[\frac{\left(\frac{1-a}{a}\right)}{a} + (1-a)\right] \qquad (3)$$

Avec δ_G = masse volumique de l'échantillon ($g.cm^{-3}$),

a = proportion de l'élément à doser dans l'échantillon pour analyse (valeur décimale).

Le premier terme de l'équation (3), égal à 0,0125, est déterminé empiriquement en prenant en compte des paramètres de composition granulométrique (plus ou moins grand resserrement de la granularité), de forme des fragments (coefficient de cubicité)… On se reportera à l'ouvrage de Gy, (1988), pour une explication détaillée.

2. Les mâchefers.

2-A. Mâchefers, échantillonnage primaire.

Pour les mâchefers, on considère que l'échantillon primaire a les caractéristiques suivantes :

- M_p = 400kg (400 000g),
- d_{max} = 4cm,
- δ_G = 1,3$g.cm^{-3}$.

Les proportions des différents éléments dosés sont les suivantes (déterminées après la minéralisation) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
3,5%	0,5%	2,5%	12%	0,15%	0,35%	0,15%	$0,3.10^{-3}$%

Les variances (σ_p^2) pour les différents éléments sont les suivantes :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
0,000072	0,000517	0,000101	0,000019	0,001731	0,000740	0,001731	0,866664

Les erreurs liées à l'échantillonnage primaire (E_p) pour les mêmes éléments sont les suivantes (en %) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
1,693%	4,549%	2,014%	0,873%	8,320%	5,442%	8,320%	186,190%

2-B. Mâchefers, échantillonnage intermédiaire.

L'échantillon intermédiaire est celui amené au laboratoire. Pour les mâchefers, on a :

- M_i = 50 kg (50 000 g),

les autres paramètres restant inchangés.

Pour connaître l'erreur totale obtenue à la fin de l'échantillonnage intermédiaire (E_{ti}) Il convient d'ajouté l'erreur liée à l'échantillonnage primaire (E_p) à celle liée strictement à l'échantillonnage intermédiaire (E_i) selon la formule :

$$E_{ti} = \sqrt{\left(E_i^2 + E_p^2\right)} \qquad (4)$$

On a pour l'échantillonnage intermédiaire les variances (σ_i^2) suivantes :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
0,000574	0,004139	0,000811	0,000153	0,013846	0,005922	0,013846	6,933312

L'erreur liée strictement à l'échantillonnage intermédiaire (E_i) est (en %) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
4,789%	12,867%	5,696%	2,470%	23,534%	15,391%	23,534%	526,623%

L'erreur totale de prélèvement après l'échantillonnage primaire et intermédiaire (E_{it}) est alors (en %) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
5,080%	13,648%	6,042%	2,620%	24,961%	16,325%	24,961%	558,569%

2-C. Mâchefers, échantillonnages secondaires.

L'erreur liée à l'échantillonnage secondaire réalisée au laboratoire est calculée pour deux masses d'échantillon, la première de 2g et la seconde de 10g (deux masses utilisées pour les extractions présentées dans cet ouvrage), sur des mâchefers broyés avec les paramètres suivants :

- Ms = 2 g ; $Ms^{'}$ = 10 g,
- d_{max} = 0,15 mm (0,015 cm),
- δ_G = 1,3 g.cm^{-3}.

On a pour l'échantillonnage secondaire les variances (σ_s^2 et σ_s^2') suivantes :

	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
(σ_s^2)	0,000001	0,000006	0,000001	0,0000001	0,000018	0,000008	0,000018	0,009141
(σ_s^2')	0,0000002	0,000001	0,0000002	0,0000001	0,000004	0,000002	0,000004	0,001828

Les erreurs liées strictement à l'échantillonnage secondaire (E_s et E_s') sont (en %) :

	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
E_s	0,174%	0,467%	0,207%	0,090%	0,855%	0,559%	0,855%	19,121%
E_s'	0,078%	0,209%	0,093%	0,040%	0,382%	0,250%	0,382%	8,551%

Enfin, les erreurs totales finales de prélèvement après l'échantillonnage primaire, intermédiaire et secondaire (E_f et E_f') sont alors (en %) :

	SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
E_f	5,083%	13,656%	6,045%	2,621%	24,976%	16,334%	24,976%	558,896%
E_f'	5,081%	13,649%	6,043%	2,620%	24,964%	16,327%	24,964%	558,634%

On note que, pour les mâchefers, les erreurs liées à l'échantillonnage sont assez faibles en ce qui concerne les éléments majeurs et restent acceptables pour les éléments mineurs, à l'exception notable du cadmium. La très faible concentration en cadmium entraîne une erreur d'échantillonnage importante qui pose problème quant à l'interprétation des résultats des tests d'extraction pour cet élément. Ces derniers doivent donc être utilisés à titre indicatif uniquement.

Il faut également souligner que la plus grande partie de l'erreur d'échantillonnage est réalisée lors de l'échantillonnage intermédiaire.

3. Les REFIOM.

3-A. REFIOM, échantillonnage primaire.

Pour les REFIOM, on considère que l'échantillon primaire a les caractéristiques suivantes :

- M_p = 10 kg (10 000 g),
- d_{max} = 150 µm (0,0015 cm),
- δ_G = 1,2 g.cm^{-3}.

Les proportions des différents éléments dosés sont les suivantes (déterminées après la minéralisation pour l'échantillon CaL3) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
8,9%	2,9%	1,8%	36,9%	0,04%	0,25%	0,57%	0,014%

Les variances (σ_p^2) pour les différents éléments sont les suivantes :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
$0{,}052E^{-12}$	$0{,}170E^{-12}$	$0{,}276E^{-12}$	$8{,}668E^{-15}$	$14{,}669E^{-12}$	$2{,}020E^{-12}$	$0{,}880E^{-12}$	$37{,}495E^{-12}$

Les erreurs liées à l'échantillonnages primaire (E_p) pour les mêmes éléments sont les suivantes (en %) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
0,00005%	0,00008%	0,00011%	0,00002%	0,00077%	0,00028%	0,00019%	0,00122%

3-B. REFIOM, échantillonnage secondaire.

Il n'y a pas d'échantillonnage intermédiaire pour les REFIOM : le prélèvement primaire de 10 kg est transportable au laboratoire. L'échantillonnage secondaire est réalisé sur des REFIOM broyés et sur une masse de 2 g. On a alors :

- M_p = 2 g,
- d_{max} = 40 µm (0,0004 cm),
- δ_G = 1,2 g.cm^{-3}.

Les variances (σ_p^2) pour les différents éléments sont les suivantes :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
$4{,}925E^{-12}$	$16{,}071E^{-12}$	$26{,}187E^{-12}$	$0{,}822E^{-12}$	$1{,}390E^{-09}$	$0{,}191E^{-09}$	$83{,}436E^{-12}$	$3{,}555E^{-09}$

L'erreur liée strictement à l'échantillonnage secondaire (Es) est (en %) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
0,0005%	0,0008%	0,0010%	0,0002%	0,0075%	0,0028%	0,0018%	0,0119%

L'erreur totale de prélèvement après l'échantillonnage primaire et secondaire (E_t) est alors (en %) :

SO_4^{2-}	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Cu	Pb	Zn	Cd
0,0005%	0,0008%	0,0010%	0,0002%	0,0075%	0,0028%	0,0018%	0,0120%

A cause de la faible granulométrie et des concentrations relativement importantes des éléments analysés, les erreurs d'échantillonnage pour les REFIOM sont très faibles (0,01% pour la plus grande). Ce type d'erreur peut être négligé dans la présentation des résultats.

4. Référence Bibliographique, annexe 5.

Gy P. (1988) *Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation*. Paris, Masson.

Résumé : une tonne d'ordures ménagères incinérées produit 250 à 300kg de mâchefers et 25 à 50kg de REFIOM (Résidus d'Epuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères) qui sont constitués principalement d'oxydes et de silico-aluminates avec une proportion non négligeable de composés solubles (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $CaSO_4$...) et de métaux lourds (Pb, Zn, Cd...). Cela leur confère un potentiel polluant problématique en cas de stockage ou de valorisation. Nous définissons d'abord la composition des résidus et mettons ensuite en évidence les mécanismes d'interaction entre l'eau et les résidus. On réalise ensuite des extractions séquentielles afin de préciser la spéciation des métaux lourds et des composés majeurs identifiés : les métaux sont associés majoritairement à la calcite et à l'anhydrite solubilisables en conditions acides. Utilisé conjointement avec des extractions à pH imposé, ce test précise le comportement des résidus dans le temps en fonction de scénarios grâce à des simulations simples. En cas de stockage en milieu naturel, les chlorures sont très rapidement solubilisés. La carbonatation des ions hydroxydes par le CO_2 atmosphérique fait rapidement chuter le pH des lixiviats jusqu'à environ pH = 8,5 (en quelques mois). Cela s'accompagne d'un rejet très faible de polluants métalliques car le minimum de solubilité de ces métaux se situe souvent vers ces pH. Une approche cinétique de ce phénomène a confirmé ces résultats. Plusieurs centaines à plusieurs milliers d'années seraient ensuite nécessaires pour obtenir des lixiviats acides car la pluie serait alors le seul fournisseur de protons, si on fait abstraction d'une possible activité biologique ou d'événements accidentels. Le reste des métaux, associés à des oxydes ou inclus dans la matrice de silico-aluminates, n'est pas susceptible d'être mobilisé dans l'environnement, sauf conditions particulières de scénario.

Mots clés : mâchefers, REFIOM, métaux lourds, comportement à long terme, extraction séquentielle, extraction à pH imposé.

Summary : one ton of incinerated municipal solid wastes give about 300kg of bottom ash and 50kg of APC (Air Pollution Control) residues which are mainly constituted of oxides and silico-aluminate compounds. A non-negligeable part of these residues are soluble compounds (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $CaSO_4$...) and heavy metals (Pb, Zn, Cd...) which are harmful elements in view of their disposal or valorisation. We first characterized the composition of the residues and the physico-chemical mechanisms in case of lixiviation. Sequential extractions have been used to define the speciations of heavy metals and major constituents. Heavy metals are mainly associated with calcite and anhydrite and these mineral compounds are solubilised in acid conditions. These extractions were associated with pH-stat extractions to predict the behaviour of the residues in time. We then used simple scenarios and simulations : in the case of non exceptional conditions of disposal, the chlorides are the first compounds which are released to the environment. The carbonatation phenomenon in open air quickly reduced (some months) the pH of the residues leachate to about pH = 8,5, wich is fortunately in most cases the pH of the minimum solubilisation of heavy metals. A kinetic approach confirms this result. The rain is then the only possible source of protons and the decrease of the leachates pH proceeded very slowly (about hundred to thousand years). The remaining metals, associated with oxydes or inside the alumino-silicate mould cannot be released to the environment, except under special condition of disposal.

Key words : bottom ash, APC residue, heavy metal, long-term behaviour, sequential extraction, pH-sta extraction.