

# MÉTAUX LOURDS ET INCINÉRATION DE DÉCHETS INDUSTRIELS LOCALISATION ET SPÉCIATION DANS LES CENDRES VOLANTES ET LES MÂCHEFERS

Sylvie Fendeleur, Gwénaëlle Trouvé et Lucien Delfosse

Université de Haute-Alsace, ENSC Mulhouse, Laboratoire gestion des risques et environnement

Les métaux lourds émis lors des processus d'incinération, représentent, en raison de leur toxicité, une menace potentielle pour la santé. Le but de ce travail est d'approfondir les connaissances sur leur comportement à l'incinération, c'est-à-dire d'obtenir des renseignements sur leur répartition et leur spéciation (formes chimiques). Les éléments ciblés sont : Ca, Ba, K, Na, Cd, Cr, Cu, Sn, Pb, Fe, Ni, Zn et Cl. Pour mener à bien cette étude, un pilote de type lit fixe a été conçu et réalisé au laboratoire (puissance 27 kW, capacité 1 kg.h<sup>-1</sup>). Des sciures imprégnées de solvants et chargées en métaux lourds sont brûlées à deux températures fixées à 850 °C et 1 050 °C.

Les effluents solides (cendres volantes et mâchefers) ont été récupérés et soumis après minéralisation, à l'analyse par ICP-MS. Les résultats quantitatifs ont permis d'établir un bilan pour chaque élément étudié et d'en déduire leur répartition dans les cendres et les mâchefers. Des informations sur la forme chimique de ces éléments métalliques dans les effluents solides ont été obtenues par l'utilisation de techniques d'analyses du solide (diffraction des rayons X, microanalyse X et infrarouge) et par la lixiviation à l'eau de ces résidus pour en déterminer la part soluble des éléments ciblés ainsi que les anions associés. Les cendres et les mâchefers sont essentiellement constitués de BaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, CaSiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>8</sub>O<sub>16</sub>. Des traces d'oxydes métalliques sont également présentes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). La fraction soluble est faible, inférieur à 2 % en masse. Elle contient principalement des chlorures, des sulfates et des bromures, associés à des métaux tels que le calcium, le sodium, le potassium, le cadmium, le zinc, le manganèse et le plomb.

## INTRODUCTION

Notre société est de plus en plus confrontée au problème de la gestion de ses déchets. En France, sur les 580 millions de tonnes de déchets produits en 1992, environ 150 millions de tonnes sont des déchets industriels<sup>[1]</sup>. Ils proviennent de diverses industries et sont souvent assimilés à des déchets spéciaux toxiques alors que ceux-ci ne représentent que 5 % de la production de ce secteur<sup>[2]</sup>. Les modes d'élimination de ces déchets sont actuellement le stockage, les traitements physico-chimiques et l'incinération<sup>[3-5]</sup>.

La loi du 13 juillet 1992 prévoit que les installations d'éli-

The emission of heavy metals from waste combustion devices is a potential threat to human health. This study concerns the behaviour of some heavy metals in terms of partitioning and speciation during the combustion of a model of industrial waste in the conditions of incineration. The elements studied were Ca, Ba, K, Na, Cd, Cr, Cu, Sn, Pb, Fe, Ni, Zn and Cl. Sawdust containing solvents and heavy metals was burnt at 850 °C and 1 050 °C in a pilot fixed bed (27kW, 1kg/h).

Solid effluents (residual and fly ashes) were acid digested and analyzed by ICP-MS to quantify each element in the phases and the partitioning of the elements was calculated. In order to determine some informations in terms of speciation, techniques as X-ray powder diffraction and X-ray microanalysis were used for fly ash. Residual and fly ashes are principally constituted of BaSO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, CaSiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>8</sub>O<sub>16</sub>. Traces of metallic oxides (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) were also found. Leaching tests in water of the solid effluents gave a very low soluble fraction which contained chlorides, sulfates and bromides associated to metals like calcium, sodium, potassium, cadmium, zinc, manganese, chromium and lead.

mination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2002. Les professionnels se tournent donc vers des traitements adéquats des déchets, permettant de réduire leur volume, de les neutraliser, et ce, au meilleur coût. L'incinération apparaît comme un procédé très satisfaisant qui répond à ces critères et de surcroît, valorise des déchets par récupération d'énergie.

Toutefois, il est acquis que la combustion de déchets de quelques sortes qu'ils soient, entraîne la formation de polluants. Parmi les polluants susceptibles d'être générés, nous

avons porté notre attention sur les composés des métaux lourds<sup>[6]</sup>. Ces métaux entraînent des problèmes en raison de leur toxicité. Les industries se voient donc soumises à des normes en matière d'émission de plus en plus strictes. Elles ont donc recours à des techniques d'épuration des fumées ou de post-traitement des effluents de plus en plus performants en vue de limiter ces émissions<sup>[7-8]</sup>. Les particules chargées en métaux lourds présentes dans les fumées ne sont jamais entièrement arrêtées par les systèmes d'épuration<sup>[9-11]</sup>. Ces particules sont véhiculées par les courants d'air, puis se retrouvent dans les retombées humides (pluie, neige, rosée et givre) ou les retombées sèches (gaz, aérosols), entraînant ainsi une contamination des sols et des eaux proches des usines<sup>[12]</sup>. Bien que les concentrations en métaux dans ces particules soient bien souvent faibles, une accumulation au sol à long terme peut entraîner des taux de contamination importants.

Le but de ce travail est plus précisément d'obtenir des renseignements sur leur répartition et leur spéciation (c'est-à-dire leurs formes chimiques) dans les effluents solides (mâchefers et cendres volantes) issus d'un processus d'incinération. En effet, la toxicité des métaux dépend fortement de la forme sous laquelle ils sont générés. Les éléments ciblés au cours de cette étude sont les suivants : Ca, Ba, K, Na, Cd, Cr, Cu, Sn, Pb, Fe, Ni, Zn et Cl. Pour mener à bien celle-ci,

il a été réalisé une unité proche du lit fixe industriel, se situant à mi-chemin entre l'installation de laboratoire et le pilote. Des déchets de type sciures imprégnées de solvants, chargées en métaux lourds, sont brûlées dans ce four à deux températures fixées à 850 °C et 1 050 °C. Les teneurs des éléments choisis dans les sciures et dans les résidus solides générés ont été quantifiés par différentes méthodes d'analyse. Ces analyses ont permis d'établir des bilans en relation avec le comportement des métaux au cours de ce procédé d'incinération. Des informations sur les formes chimiques des éléments contenus dans les cendres et les mâchefers ont été obtenues par l'utilisation de techniques spectroscopiques diverses et par lixiviation à l'eau.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### L'installation

L'installation construite au laboratoire est décrite figure 1. Il s'agit d'une installation de type lit fixe, d'une hauteur de 3 m, sur une base carrée extérieure de 50 cm de côté. On peut le définir en deux domaines distincts.

### La zone de combustion

La zone de combustion est constituée d'une structure en acier inox, tapissée intérieurement de briques réfractaires.

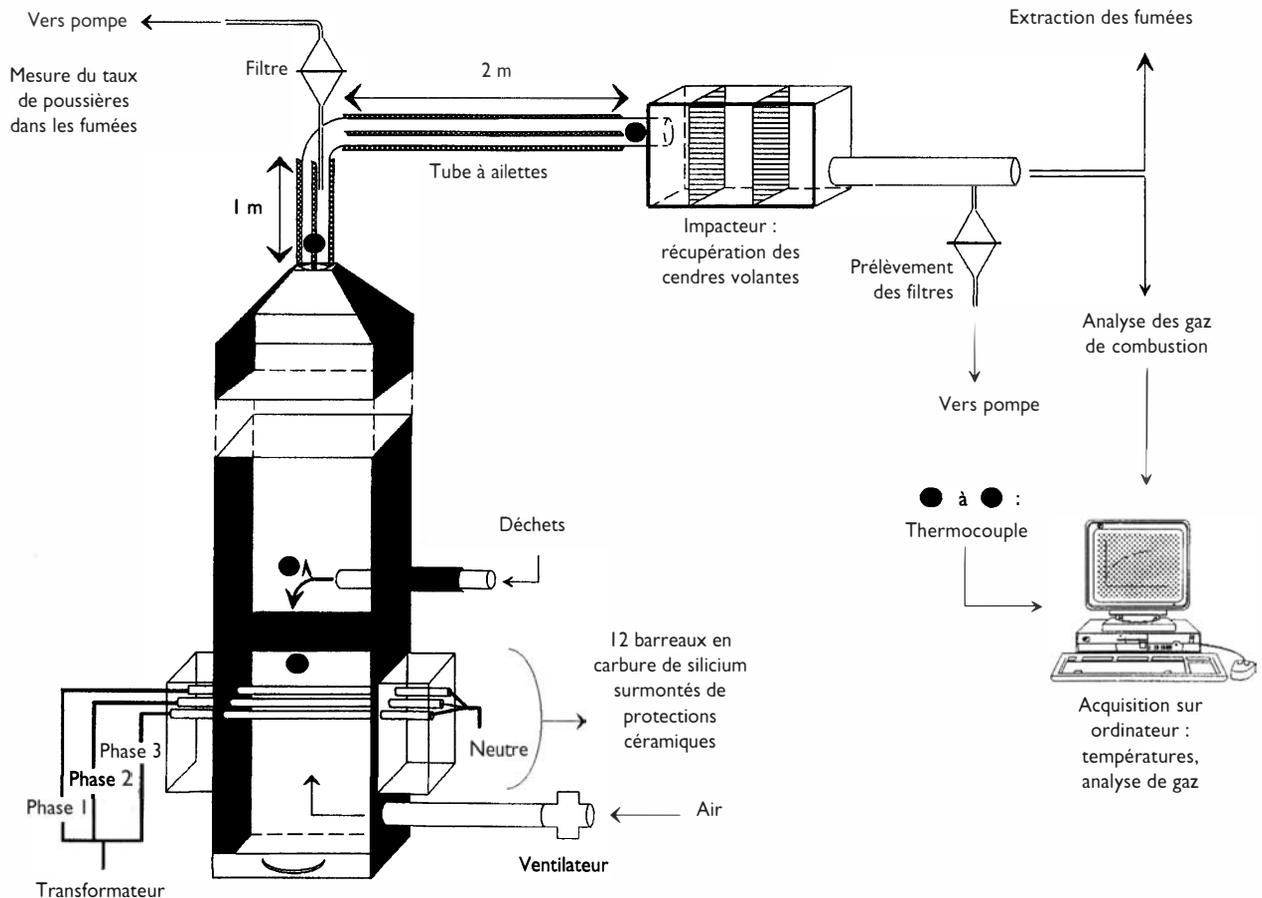


Figure 1 : Descriptif de l'installation

L'apport d'air nécessaire à la combustion est assuré par deux systèmes de ventilation : un ventilateur situé au bas du four et un extracteur situé complètement en aval de l'installation. Un système d'alimentation en air secondaire a également été installé juste au dessus de la grille. Il s'agit d'un tube spiralé, percé de trous de diamètre 2 mm. Ce système permet d'améliorer la combustion en apportant une certaine turbulence sur la grille, l'air sortant à la vitesse de 20 m.s<sup>-1</sup>. La ventilation permet de maintenir un débit de 80 à 100 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, de façon à obtenir une vitesse des gaz de 1 m.s<sup>-1</sup> dans le four. Ainsi, le temps de séjour des particules dans la zone chaude est d'environ 2 s, ce qui est représentatif d'une installation réelle. L'air entrant dans le four est amené à la température désirée par passage sur des résistances en carbure de silicium de type Crusilite X, de longueur utile 300 mm, et de diamètre 22 mm. La puissance totale de l'installation électrique est de 27 kW.

Les déchets sont introduits dans le four de façon continue, à l'aide d'une canne en inox, refroidie par eau. Ils sont injectés par voie pneumatique, poussés par de l'air comprimé avec un débit d'environ 6 Nm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Le débit de déchets est ajusté lors de chaque essai d'incinération de manière à maintenir constante la température de combustion.

**Les zones de récupération des effluents**

Divers effluents solides sont récupérés après chaque combustion, pour être soumis à l'analyse.

Les mâchefers, définis comme étant les résidus de combustion subsistant dans la zone chaude, sont récupérés sur la grille, ou au bas du four.

En sortie du four, les fumées sont refroidies par passage dans un tube à ailettes. Les cendres volantes sont alors récupérées entre 300 °C et 400 °C dans un séparateur mécanique à chicanes : un impacteur.

Deux systèmes de prélèvement permettent des mesures de taux de poussières : un premier prélèvement situé dans le coude du tube à ailettes donne accès au taux de poussières totales dans les fumées ; un deuxième prélèvement en sortie de l'impacteur permet de mesurer le taux de poussières fines. Ces dernières vont également être analysées pour la détermination des métaux lourds.

**Le déchet**

Il a été choisi un modèle de déchet type de matrice cellulosique : des sciures de bois imprégnées de solvants, les solvants permettant l'incorporation en métaux lourds. Le PCS de ce déchet est d'environ 18000 kJ.kg<sup>-1</sup>. Sa composition est présentée dans le tableau 1. Elle a été déterminée par ICP-MS, après mise en solution par voie acide.

Au vu des faibles teneurs en cadmium et en chlore, il a été préparé un deuxième modèle de déchet. En effet, le cadmium est connu pour être toxique et volatil, et sa teneur de 1 ppm dans le premier modèle rendait difficile son suivi dans l'installation. D'autre part, le chlore est connu pour avoir une grande influence sur la volatilité des espèces métalliques<sup>[13]</sup>. Le deuxième modèle, préparé à partir du premier, par ajout

**Tableau 1 : Analyse élémentaire du déchet**

Elément	Teneur en ppm	Elément	Teneur en ppm	Elément	Teneur en ppm
Ba	7700	Sn	130	Br	1086
Fe	7143	Ca	2183	Mn	57
Cd	1	Na	469	Cl	1301
Ni	30	Cr	736	Pb	2073
Co	28	K	605	Cu	360
Si	8200	Zn	703		

d'acétylacétonate de cadmium et de PVC, contenait 50 ppm de Cd et 1 % de Cl. Le PCS est inchangé.

Après quelques essais d'incinération dont le but était d'optimiser l'utilisation du four, notamment pour ajuster les débits d'air et de déchets, nous avons réalisé six essais significatifs, c'est-à-dire productifs d'effluents pour l'analyse. Le tableau 2 ci-dessous résume les conditions de ces six essais.

**Tableau 2 : descriptif des essais**

Essais 1 et 2	Essai 3 et 4	Essais 5 et 6
Deux premiers essais à 850 °C et 1 050 °C	Essais à 850 °C et 1 050 °C après modifications du four : apport d'air secondaire	Essais à 850 °C et 1 050 °C avec le déchet dopé en Cd et Cl
↓	↓	
<b>Test de l'installation</b>	<b>Amélioration de la combustion</b>	

Au cours des six essais, les quantités de sciures brûlées étaient comprises entre 10 et 15 kg. La quantité récupérée des effluents solides est comprise entre 6 à 8 % de la masse de matière traitée. Après chaque essai d'incinération, les effluents solides sont récupérés, stockés avant d'être analysés par différentes techniques. Pour déterminer les teneurs totales, les échantillons sont mis en solution par attaque acide puis confiés au Laboratoire central d'analyses du CNRS qui utilise une ICP-MS. A partir de ces résultats, il a été possible d'établir des bilans matière, et de mettre ainsi en avant certaines tendances quant à la volatilité des éléments métalliques.

Pour obtenir des renseignements sur la spéciation des métaux lourds, des techniques d'analyse directe du solide ont été utilisées. Tout d'abord, la diffraction X a été réalisée sur un diffractomètre à poudre ADPI sous 40 kV et à 50 mA, l'étalonnage étant fait par rapport à la raie K $\alpha$  du cuivre. La spectroscopie Infrarouge, a été effectuée au moyen d'un appareil FTIR Brücker IFS 28 en pastilles KBr, la microanalyse X sur un Cameca SX50 sous 15 kV et à 10 nA. La lixiviation à l'eau a été pratiquée suivant la norme Afnor X31/210 en vigueur. Les solutions obtenues par lixiviation et aussi par minéralisation ont été analysées par polarographie impulsionnelle différentielle pour la recherche des cations de métaux lourds, à l'aide d'un polarographe POLI50 CTB Choffel, et aussi par absorption atomique flamme sur AA20 BQ de Varian. Enfin, la détection et la quantification des métaux alcalins, alcalino-terreux et des anions dans ces

solutions ont été réalisées par électrophorèse capillaire au moyen d'un Quanta 4000 de Waters.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Répartition des métaux lourds dans les effluents

Les histogrammes suivants représentent la répartition en pourcentage de chaque élément ciblé dans les deux phases considérées : cendres volantes (= cendres de l'impacteur + fines) et mâchefers. La phase gazeuse n'est pas représentée ici, mais peut être déduit % par différence. La figure 2 correspond à un essai à 850 °C avec le modèle dopé en chlore et cadmium, la figure 3 correspond à un essai à 1050°C avec ce même déchet.

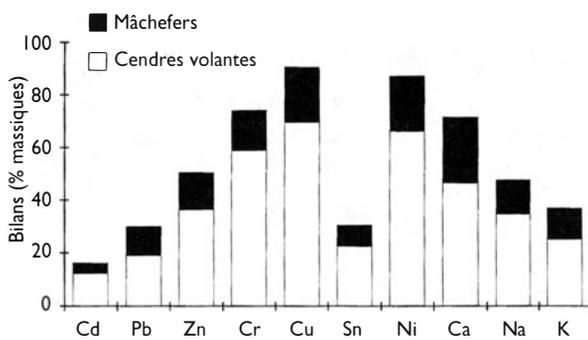


Figure 2 : Répartition des métaux au cours de l'essai 5 (850 °C)

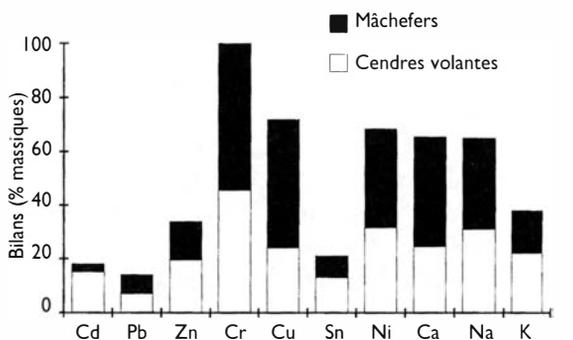


Figure 3 : Répartition des métaux au cours de l'essai 6 (1050 °C)

Globalement, sur les six essais menés, les tendances suivantes ont pu être dégagées :

- Ca, Na, K, Cr, Cu et Ni se retrouvent plutôt dans les cendres volantes à 850 °C, mais plutôt dans les mâchefers à 1050°C.

- Pb, Zn, Cd et Sn sont les éléments les plus volatils, car ils se retrouvent préférentiellement dans les cendres volantes<sup>[14]</sup>. D'autre part, ces éléments ont des bilans déficitaires lorsqu'on ne considère que la phase solide, ce qui laisse supposer une perte importante en phase gazeuse. Cette tendance est accentuée à 1050°C, alors que le débit d'air dans l'installation est plus faible.

Le cas du chlore a fait l'objet d'une attention particulière. Les bilans effectués sur les résidus solides étaient fortement déficitaires (< 5%). Il a été établi que la plupart du chlore entrant dans l'installation se volatilisait sous forme d'HCl et/ou de chlorures métalliques. Il a également été démontré la perte du chlore sur les parois de l'installation par des phénomènes de corrosion.

### Données de spéciation

Au regard de l'analyse élémentaire des sciures donnée précédemment, et sachant que les limites de détection des techniques d'analyses du solide utilisées ne permettent pas de détecter un élément en dessous de 0,5 voir 0,1 %, très peu de métaux lourds contenus dans les sciures sont détectables par ces techniques. Les informations obtenues concernent principalement les éléments majoritaires des résidus solides d'incinération, comme les alcalins et les alcalino-terreux.

### Diffraction des rayons X et Spectroscopie IR

Tous les échantillons de cendres et de mâchefers récupérés au cours des six essais ont été analysés par ces deux techniques. Les résultats sont présentés dans le tableau 3 ci-dessous. Le résidu (cendres ou mâchefers) nommé entre parenthèses correspond à celui dans lequel le composé a été retrouvé majoritairement.

Les informations retenues d'après les résultats des analyses par diffraction X sont les suivantes :

- Les cendres et les mâchefers ne présentent pas de différence quant à la présence de composés cristallisés. Les spectres DX sont comparables pour les deux types de résidus pour un même essai.

- Ces résidus solides d'incinération comportent majoritairement des structures amorphes non cristallisées. Les composés cristallisés mis en évidence, ont été détectés après 20 heures d'acquisition. Ils sont peu nombreux et se résument à la présence de sulfate de baryum, de quartz, d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> et d'oxydes mixtes de baryum et de titane.

Les analyses par spectroscopie IR ne font que confirmer les résultats de DX. Cette technique ne s'appliquant pas exclusivement à la détection de composés cristallisés, elle permet

Tableau 3 : Composés identifiés par DX et IR

	Essai 1 850 °C	Essai 2 1050 °C	Essais 3 et 5 850 °C	Essai 4 1050 °C	Essai 6 1050 °C
<b>Composés identifiés DX</b>	BaSO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
	SiO <sub>2</sub> (quartz)	(quartz)	(quartz)	(quartz)	(quartz)
	Ba <sub>1,0</sub> Ti <sub>7,2</sub>	Ba <sub>1,0</sub> Ti <sub>7,2</sub>	BaTi <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaTi <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
	Li <sub>1,15</sub> O <sub>16</sub>	Li <sub>1,15</sub> O <sub>16</sub>		BaTi <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	
<b>Composés identifiés</b>	BaSO <sub>4</sub>	Silicates de type verre	BaSO <sub>4</sub> (mâchefers) TiO <sub>2</sub> (cendres)	TiO <sub>2</sub> (cendres et mâchefers)	BaSO <sub>4</sub> (cendres) TiO <sub>2</sub> (cendres et mâchefers)

d'affirmer la présence de BaSO<sub>4</sub> dans les cendres de l'essai 6 à 1050°C. La présence de silice sous forme de quartz n'est pas validée par IR. Les bandes d'absorption de BaSO<sub>4</sub> sont larges et peuvent masquer d'autres bandes caractéristiques d'autres produits. Il semble que le silicium soit présent sous forme de silicates de type verre.

**Microanalyse X**

Seuls quatre échantillons ont été étudiés par cette technique. Il s'agit des cendres volantes des essais 1, 5 et 6 et des mâchefers de l'essai 1. Le logiciel d'acquisition de l'appareil permet l'étude de 23 éléments au maximum. Aux éléments ciblés présentés précédemment, il faut rajouter Mn, Cu, Al, Si, Sr, Ti, F, P et S. Quinze acquisitions ont été réalisées par échantillon. Le tableau 4 suivant présente les résultats obtenus. Les éléments majoritaires sont définis comme détectés au moins une fois avec un pourcentage massique supérieur à 10 %. Les éléments minoritaires sont présents pour un pourcentage massique compris entre 0,1 et 10 %. Les éléments donnés en **caractère gras** concernent ceux de la présente étude.

**Tableau 4 : Éléments détectés par microanalyse X**

	<b>Cendres 1</b>	<b>Mâchefer 1</b>	<b>Cendres 5</b>	<b>Cendres 6</b>
<b>Éléments majoritaires % &gt; 10</b>	<b>Ba, Ca, Cr, Fe, Ni</b> S, Si, Ti	<b>Ba, Ca, Cr, Fe, Al</b> K, S, Si, Ti	<b>Ba, Fe, Na</b> Si, Ti	<b>Ba, Ca, Cl, Fe, Na, Pb</b> Si, Ti
<b>Éléments minoritaires 0,1 &lt; % &lt; 10</b>	<b>Pb, Zn, Na</b> Al, K, Mn, P, Sr	<b>Na</b> P, Mn, Sr, F	<b>Cl, Ca, Cr, Cu, Zn, Pb</b> Sr, S, Al	<b>Cr, Cu</b> F, Al, P, S, Sr, Sn

Pour chacune des quinze acquisitions par échantillon et en tenant compte des éléments les plus abondants, les associations stoechiométriquement possibles ont été envisagées. Elles sont regroupées dans le tableau 5.

**Tableau 5 : Composés minéraux possibles présents dans les échantillons de cendres et de mâchefers**

	<b>Composés (associations stoechiométriques possibles)</b>
<b>Cendres 1</b>	SiO <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CaO, CaSiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , alliages (Fe, Cr, Ni)
<b>Mâchefers 1</b>	BaSO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , aluminosilicates
<b>Cendres 5</b>	SiO <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub>
<b>Cendres 6</b>	SiO <sub>2</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , PbO <sub>(1+x)*</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

\* D'après les bilans faits sur l'une des analyses plusieurs stoechiométries sont envisagées avec 0 < x < 0,5

Les analyses par microanalyse X confirment la présence des éléments déjà détectés en diffraction X et spectroscopie infrarouge : à savoir, le sulfate de baryum, les oxydes de titane et silicium. Des informations supplémentaires ont été fournies par cette technique. Il a été mis en évidence la présence de composés contenant du calcium, du fer et du plomb. Ces éléments semblent exister principalement sous forme d'oxydes. Ceci est en parfait accord avec un grand nombre d'études décrites dans la littérature qui démontrent que la matrice d'une cendre volante issue d'un incinérateur est constitué d'oxydes métalliques de calcium, de potassium, de silicium, de magnésium, d'aluminium et de fer<sup>[15-18]</sup>. La microanalyse X, dans notre cas, n'a pas permis

d'obtenir plus d'informations sur les autres métaux lourds, en raison de sa limite de détection et des faibles teneurs de ces métaux dans les sciures au départ. Si le chlore a été mis en évidence dans certains échantillons, il n'a pas pu être associé précisément à un seul métal, les combinaisons possibles étant trop nombreuses.

**Lixiviation à l'eau (norme X31/210)**

Après un lavage à l'eau par lixiviation de l'ensemble des résidus solides d'incinération, il apparaît que la fraction massique soluble des cendres et des mâchefers est extrêmement faible ne dépassant pas les 2 %. Aucune différence significative à la lixiviation est observée entre les cendres et les mâchefers. Parmi les métaux lourds ciblés pour cette étude, quatre espèces seulement se trouvent solubilisées, le chrome (sous formes de chromates), le plomb, le zinc et le cadmium, ne représentant qu'une très faible part de la fraction soluble de ces éléments contenus dans les effluents solides. Le comportement des alcalins et des alcalino-terreux est différent. Les fractions de sodium, de potassium et de calcium solubilisées ne sont plus négligeables et les bilans (exprimés en pourcentage massique de l'élément par rapport à la masse de cet élément dans le résidu solide) sont bien supérieurs à ceux obtenus pour les métaux lourds variant entre 4 et 30 %, certains métaux alcalins comme le sodium présentant des taux de solubilisation bien plus important de l'ordre de 60 % dans les mâchefers de l'essai 5. Les résultats sont comparables pour un même échantillon (cendres ou mâchefers) pour les deux températures d'étude.

Les anions détectés dans les lixiviats sont les halogénures (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>), les sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), les nitrates et les nitrites (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Les anions présents en grande quantité dans les lixiviats sont les sulfates et les chlorures. Les fractions solubles des espèces chlore et soufre atteignent des valeurs comprises entre 20 et 50 % des teneurs des résidus solides. Les bromures, fluorures, nitrates et nitrites sont présents mais en quantité moindre. L'analyse des anions dans les solutions de lixiviation par électrophorèse capillaire démontre que les formes solubles associées aux métaux dans les résidus solides d'incinération sont des halogénures, des sulfates, des nitrates et des nitrites.

D'après les solubilités connues d'un grand nombre de sels, on peut donc émettre des hypothèses quant aux formes possibles des éléments métalliques dans les lixiviats des cendres volantes et des mâchefers<sup>[19]</sup>. Les associations probables sont résumées dans le tableau 6.

**Tableau 6 : Spéciations possibles des métaux dans les lixiviats des cendres volantes et des mâchefers**

<b>Métaux</b>	<b>Anions associés</b>
K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Pb <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>
Zn <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cr <sup>6+</sup>	Chromates associés aux alcalins et alcalinoterreux

## CONCLUSIONS

Les cendres volantes et les mâchefers générés dans notre pilote de laboratoire par la combustion d'un déchet type chargé en métaux lourds diffèrent peu en ce qui concerne la composition de la matrice minérale (les composés majoritairement identifiés sont les mêmes dans les deux types de résidus). La composition de la matrice des résidus solides a pu être déterminée par recouplement entre les résultats des analyses directes du solide. Les mâchefers et cendres volantes sont constitués principalement de formes amorphes. Les composés majoritaires identifiés sont le sulfate de baryum  $BaSO_4$ , les oxydes de titane et de silicium  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , et des oxydes mixtes de titane et de baryum. La microanalyse X nous a également permis de mettre en évidence la présence d'oxydes de calcium, de plomb et de fer.

Si les résidus solides d'incinération présentent la même base chimique, la répartition des espèces métalliques présentes en quantités très faibles dans le déchet au départ, est différente. A partir des analyses élémentaires, des bilans ont permis de rendre compte des tendances quant à la répartition des éléments ciblés dans les différents résidus. Il a été constaté que :

– Le calcium, le sodium, potassium, le cuivre, le nickel et le chrome sont toujours majoritairement présents dans les cendres à 850 °C ; et dans les mâchefers à 1050 °C.

– Le cadmium et l'étain apparaissent comme les métaux les plus volatils : on les retrouve principalement dans les cendres volantes.

– Le plomb et le zinc sont, en général, répartis de façon équitable entre les cendres volantes et les mâchefers.

Les essais de lixiviation ont permis de constater que très peu d'éléments contenus dans les résidus solides d'incinération existaient sous des formes solubles dans l'eau. Le pourcentage massique de perte observé n'est jamais supérieur à 2 %.

A partir des résultats des analyses des lixiviats et en tenant compte de la solubilité des composés susceptibles d'être présents par association des anions et cations identifiés, certaines hypothèses sur les formes chimiques solubles des éléments métalliques ont pu être émises. Ainsi, le sodium, le potassium, le zinc et le cadmium existeraient sous les formes solubles de type chlorures, sulfates, bromures et nitrates. Les chlorures et les nitrates de calcium sont envisagés de même que les fluorures de potassium, de zinc et de cadmium. Le plomb serait plutôt associé aux halogénures et aux nitrates, le sulfate étant très peu soluble. Les nitrates de sodium et de potassium sont possibles. Enfin, le chrome se retrouve sous forme de chromate associé aux alcalins et alcalino-terreux, ceux-ci étant très solubles. Il n'en reste pas moins que très peu d'éléments métalliques ont été mis en solution. La plupart des métaux existent donc principalement sous des formes chimiques insolubles dans l'eau.

Il ressort de ces travaux, qu'à partir d'un déchet donné et pour une température définie, l'installation permet d'avoir accès à la répartition d'un métal entre les différents résidus

solides : cendres volantes et mâchefers. D'autre part, les tests de lixiviation permettent de mettre en évidence la partie soluble des résidus solides et la forme chimique sous laquelle ces espèces sont solubles.

\* **Sylvie Fendeleur, Gwénaëlle Trouvé et Lucien Delfosse**

Université de Haute-Alsace - Ecole nationale supérieure de chimie de Mulhouse - Laboratoire gestion des risques et environnement - 25, rue de Chemnitz - 68200 Mulhouse

## Remerciements

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui financier de l'ensemble des partenaires industriels, membres de l'association Record.

## Bibliographie

- [1] M. J. Brun et C. Leforestier, *Valorisation énergétique des déchets industriels et hospitaliers*. Energirama, Institut Français de l'Énergie, janvier 1991, 11-13.
- [2] *Rapport sur l'état de l'environnement en France*, Institut Français de l'Environnement, Édition Dunod, 1994-1995.
- [3] Catalogue des procédés de traitement des déchets industriels. Ademe.
- [4] P. Lecomte, *Les sites pollués. Traitement des sols et des eaux souterraines*. Éditions Lavoisier Tec & Doc, 1995, 174-175.
- [5] Commission des Communautés Européennes, Direction générale XI, Environnement, Sécurité nucléaire et Protection civile, Législation communautaire en matière d'environnement, Les déchets, office des Publications Officielles des Communautés Européennes, Luxembourg, volume 6, 1993.
- [6] R. Leygonie, *Les métaux lourds dans l'air : Sources, émissions, mesures, effets*. *Pollution atmosphérique*, 63-74, juillet-septembre 1993.
- [7] T. C. Ho, C. Chen, J. R. Hooper and O. A. Oberacker, *Characteristics of metals capture in fluidized bed incinerators and waste boilers*. Fluidization VII, Proceeding of the 7<sup>th</sup> Engineering Foundation Conference on Fluidization. Editors O. E. Potters and D. J. Nicklins, New York, USA, 463-470, 1992.
- [8] M. Uberoi and F. Shadman, *Fundamentals of heavy metal removal by dry sorbents*. *Prep. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 36 (4) 1742-1749, 1991.
- [9] A. Jakob, S. Stucki and R. P. W. J. Struis, *Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment : influence of chlorides on evaporation rates*. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3275-3283, 1996.
- [10] A. Jakob, S. Stucki and P. Khun, *Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash*. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2429-2436, 1995.
- [11] C. Chan, C. Q. Jia, J. W. Graydon and D. W. Kirk, *The behaviour of selected heavy metals in MSW incineration electrostatic precipitator ash during roasting with chlorination agents*. *J. Hazardous Materials*, 50, 1-13, 1996.
- [12] *EPA outlines treatment options for heavy metal contamination*. Hazardous Waste Consultant, Editors Elsevier Science Publications, New York, USA, 14 (2), A10-A24, 1996.
- [13] D. Verhulst, A. Buekens, P. J. Spencer and G. Eriksson, *Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces*. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 50-56, 1996.
- [14] R. G. Barton, W. R. Seeker and H. E. Bostian, *The behaviour of metal in municipal sludge incinerators*. *Trans. I. Chem. E.*, 69, part B, 1991.
- [15] A. Plüss and R. E. Ferrell, *Characterization of lead and other heavy metals in fly ash from municipal waste incinerators*. *Hazard. Waste and Hazard. Materials*, 8 (4), 275-272, 1991.
- [16] E. J. Reardon, C. A. Czank, C. J. Warren, R. Dayal and H. M. Johnston, *Determining controls on element concentrations in fly ash leachate*. *Waste Management and Research*, 13, 435-440, 1995.
- [17] B. Gagnepain, D. Gauthier, R. Flamand, G. Flamand and C. Dupuis, *Heavy metals behaviour in municipal solid waste incineration processes*. 1<sup>st</sup> International Conference on Treatment of Solid Waste and Waste-Waters, Narbonne, France, 28-29 april 1997.
- [18] K. Polyák, *Determination of chemical species of selected trace elements in fly ash*. *Talanta*, 41 (7), 1151-1159, 1994.
- [19] *Handbook of Chemistry and Physics*, 64<sup>th</sup> edition, Editor CRC PRESS, 1983-1984.