

## MODELISATION GEOCHIMIQUE DU COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION DES MACHEFERS D'INCINERATION DE DECHETS NON DANGEREUX

### Geochemical modeling of the leaching of municipal solid waste bottom ash

HAMMOUD Ola, BLANC Denise \*, LUPSEA-TOADER Maria et DE BRAUER Christine  
Univ Lyon, INSA Lyon, DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions), EA 7429, 69621 Villeurbanne Cedex, France

\*Auteur correspondant : Denise BLANC ; denise.blanc@insa-lyon.fr

#### RESUME

Les éléments traces métalliques (ETM) constituent une restriction environnementale pour le recyclage des mâchefers d'incinération des déchets non dangereux (MIDND). L'étude de la spéciation des ETM et des facteurs qui contrôlent leur mobilité permet de prédire le comportement des mâchefers d'incinération dans différentes conditions environnementales et de suggérer ensuite des actions pour élargir leur gestion.

Une modélisation géochimique des MIDND a permis de mieux comprendre la spéciation des ETM. Dans cette étude, les éléments ciblés étaient le baryum, le cuivre, le plomb, le nickel et le zinc et les facteurs qui régissent leur mobilité ont été définis.

Les résultats montrent que la lixiviation des métaux en fonction du pH dépend principalement des phases minéralogiques ; la matière organique joue également un rôle en tant qu'adsorbant ou complexant dans la lixiviation de certains éléments (Ni, Cu et Pb, notamment).

**MOTS-CLES :** Mâchefers d'incinération des déchets non dangereux (MIDND), éléments traces métalliques, capacité de neutralisation acide, modélisation géochimique, PhreeqCI.

#### ABSTRACT

Mineral trace elements (MTE) constitute an environmental restriction on the recycling of municipal solid waste incineration-bottom ash (MSWI-BA). The study of the speciation of MTE and the factors that control their release allows to predict their behavior under different environmental conditions and, consequently, suggest different actions to expand the management of MSWI-BA.

A geochemical modeling led to a better understanding of the speciation of MTE. In this study, target elements were barium, copper, lead, nickel and zinc and the factors that control their release were identified.

The results show that the leaching of metals as a function of pH mainly depends on the mineralogical phases. On the other hand, the organic matter has an influence in the leaching of MTE (for Ni, Cu and Pb notably); organic matter presents adsorbent or complexation properties.

**KEYWORDS:** Municipal Solid Waste Incineration-Bottom Ash, Mineral trace elements, acid neutralizing capacity, modelling, PhreeqCI.

## 1. INTRODUCTION

En France, l'incinération des déchets non dangereux constitue un mode de traitement majeur dans la gestion des déchets. L'incinération permet de réduire le volume et la masse des déchets de 90 et 70 % respectivement. Les mâchefers d'incinération des déchets non dangereux (MIDND) constituent le résidu solide majeur issu de l'incinération des déchets. Environ 3 millions de tonnes de mâchefers sont produits annuellement en France. Une fois sortis de l'usine d'incinération des déchets non dangereux (UIDND), les mâchefers subissent des traitements mécaniques et chimiques en installation de maturation et d'élaboration (IME) de mâchefers pour aboutir aux graves de mâchefer. A l'heure actuelle, 83 % des graves sont recyclés (Amorce 2018). La principale voie de recyclage est leur utilisation en technique routière. Cependant, cette voie de valorisation est régie par l'Arrêté du 18 novembre 2011 qui fixe des critères à respecter afin de rendre les mâchefers valorisables. Notamment, la quantité relarguée en éléments traces métalliques (ETM) et en anions lorsque le mâchefer est soumis à un test de lixiviation statique normé ne doit pas dépasser les seuils réglementaires de l'arrêté cité ci-dessus.

Afin de prévoir si le comportement des mâchefers permet d'envisager leur valorisation, une bonne connaissance de la spéciation des métaux semble nécessaire. Cette connaissance est basée sur les résultats obtenus à partir des outils de caractérisation tels que le contenu total, la DRX, la FTIR et la TG-ACD. Toutefois, ces différents outils de caractérisation, permettent d'identifier uniquement les phases majeures présentes en fortes proportions dans le matériau.

Dans ce cadre, la modélisation géochimique constitue un outil d'aide précieux de validation des résultats de spéciation obtenus par les différentes techniques citées ci-dessus. En effet, la représentation du matériau selon un assemblage de phases (minéralogiques et matériau adsorbant) permet de définir la spéciation des éléments (majeurs et traces). La définition de l'assemblage s'appuie sur tous les résultats expérimentaux obtenus (analyse sur solide, résultats de lixiviation / extraction diverses). Dès lors que le matériau étudié est modélisé, il est, de plus, possible de prévoir son comportement dans le cas où il serait soumis à différentes conditions environnementales (scénarios de valorisation et de stockage), ce qui constitue un grand avantage de cette démarche.

Dans cette étude, la modélisation géochimique a été réalisée à l'aide du logiciel PhreeqCI (version 3.3) qui permet de décrire les réactions chimiques, d'identifier et de quantifier les phases qui contrôla lixiviation des métaux. PhreeqCI est basé sur une base

de données thermodynamique et les calculs sont réalisés en faisant l'hypothèse que le système est à l'équilibre thermodynamique. Dans le passé, ce logiciel a été utilisé pour modéliser le comportement de différentes matrices complexes telles que les sols, les cendres d'incinération de boues de station d'épuration, les sédiments et les matériaux cimentaires (Bisone et al., 2016 ; Chen 2012 ; Loustau-Cazalet 2012 ; Peyronnard et al., 2009) .... Mais à ce jour, la modélisation reste toujours incomplète à cause de la complexité des matrices et il existe toujours des besoins de plus d'informations sur la spéciation des ETM.

Cette étude porte sur l'étude du comportement à la lixiviation des ETM dans les mâchefers en particulier le Ba, le Cu, le Ni, le Pb et le Zn. Etant donné la complexité et l'hétérogénéité du système (éléments et phases minéralogiques nombreuses, composition minéralogique incomplète, forte réactivité de certains minéraux...), toutes les techniques et méthodes analytiques ont été utilisées, l'objectif étant d'améliorer la compréhension du relargage des ETM cibles selon leur spéciation.

## 2. MATERIELS ET METHODES

### 2.1. Echantillonnage et préparation des MIDND

Les mâchefers utilisés dans cette étude proviennent d'une usine d'incinération de déchets ménagers et assimilés localisée dans la région Auvergne-Rhône-Alpes en France. Les mâchefers frais ont été échantillonnés sur une installation de maturation et d'élaboration après une séparation des métaux ferreux et non ferreux. La distribution granulométrique des MIDND utilisée dans cette étude est de l'ordre 0-31,5 mm. La matrice de MIDND est désignée ensuite par MIDND-bruts. Dès l'arrivée au laboratoire, ils ont été mis à sécher à l'étuve à 80 °C pendant 5 jours pour limiter leur évolution au cours du temps (maturation, activité microbienne). Ensuite, ils ont été quartés pour obtenir des sous-échantillons homogènes et broyés pour réaliser les différentes analyses nécessaires. Les échantillons ont été stockés dans des récipients fermés hermétiquement après injection de l'azote pour éviter le phénomène de maturation. Afin de réaliser les différentes analyses sur solide (contenu total (CT), diffraction par rayons-X (DRX), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Thermo-Gravimétrie couplée à l'analyse calorimétrique différentielle (TG-ACD)) et sur liquide (capacité de neutralisation acide/base, extraction séquentielle), les mâchefers ont été broyés à  $\leq 1$  mm. Les analyses sur solide ont été réalisées sur les résidus solides des mâchefers.

## 2.2. Test de capacité de neutralisation acide/base (ANC/BNC) – EN 14429

La capacité de neutralisation acide/base (ANC/BNC) a été réalisée selon le protocole décrit dans la norme européenne pour l'essai de lixiviation dépendant du pH EN 14429. Cet essai a été réalisé en triplicats et adapté aux MIDND. Les concentrations des solutions lixiviantes ont été choisies à partir de tests préliminaires permettant également de déterminer la durée du test. Selon la norme EN 14429, la filtration est préconisée à 48 h mais ce temps est insuffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique des mâchefers. Dans le cadre de cette étude, les tests préliminaires ont conduit au choix d'une durée de mise en contact de 185 h.

Tous les éluats issus de l'ANC/BNC ont été filtrés sur une membrane en cellulose de porosité 0,45 µm. Le pH et les concentrations de différents éléments majeurs (EM) et éléments traces métalliques (ETM) dans les éluats ont été mesurés par ICP-OES pour les métaux et Cl pour les anions.

## 2.3. Extractions séquentielles

Des extractions séquentielles ont été réalisées suivant le protocole de Bruder-Hubscher (2002) auquel une étape préliminaire a été ajoutée. Il s'agit d'extraire la fraction dite « échangeable » qui

correspond aux éléments adsorbés aux surfaces minérales par des liaisons non spécifiques de type attractions électrostatiques (Xia et al. 2017 ; Yao et al. 2017 ; Guérin 2000). Les extractions séquentielles ont été réalisées en triplicata, sur des prises d'essais initiales de 5 g de la fraction 0-31,5 mm broyée à 1mm, dans des flacons de Nalgène® de 250 mL. Une agitation continue a été maintenue au moyen d'un éluteur rotatif réglé à 10 tours par minute. Les résidus solides ont été séparés par centrifugation à 7740 G pendant 20 min. A l'issue de cette centrifugation, le surnageant a été prélevé délicatement puis filtré sur filtre en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm afin de permettre les analyses nécessaires (pH, analyses des métaux et des anions). Selon le protocole réalisé (Tableau 1), aucun rinçage des culots n'a été effectué avant de lancer l'extraction suivante. Des essais surnuméraires ont été entrepris dans le but unique de récupérer les culots afin de réaliser les analyses sur les solides obtenus à chaque étape de l'extraction séquentielle (FTIR, DRX et TG-ACD). Les culots ont, dans ce cas, été rincés 3 fois avec de l'eau déminéralisée (presque 20 mL) puis centrifugés à 5000 G pendant 8 min avant analyse. La dernière étape de l'extraction séquentielle a été réalisée par une analyse du contenu total (Tableau 1).

Tableau 1 : Conditions de mise en oeuvre des extractions séquentielles

Fraction	F1	F2	F3	F4			F5
Conditions d'extraction	Salines	Acido-solubles	Réductrices	Oxydantes			Attaque acide
Réactifs	MgCl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	NH <sub>2</sub> OH.HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Le culot issu de la fraction F4 a été rincé puis séché à 80 °C pendant 24 h avant analyses élémentaires
Conc.	1 M	0,11 M	0,1 M	8,8 M	8,8 M	1 M	
Volume	40 mL	200 mL	200 mL	50 mL	50 mL	125 mL	
pH solution	7	pas défini	2 ajusté par HNO <sub>3</sub>	2 ajusté par HNO <sub>3</sub>			
Temp.	ambiante	ambiante	ambiante	De 20 à 90° en 1h puis 1 h à 90 °C	90 °C	Ambiante	
Durée	1 h 30	24 h	24 h	2 h en totale	1 h	24 h	
Agitation	continue	continue	continue	occasionnelle	occasionnelle	continue	

## 2.4. Modélisation géochimique

La modélisation géochimique du test ANC/BNC a été réalisée à l'aide du logiciel PhreeqCI (version 3.3) (Parkhurst & Appelo 1999). La base de données LLNL établie par le Lawrence Livermore National

Laboratory a été utilisée et complétée par des informations relatives aux phases minérales porteuses des ETM. L'approche de modélisation suivie est celle proposée par Peyronnard et al., (2009). Cette approche permet de définir l'assemblage minéralogique modélisant les

mâchefers, à partir des concentrations mesurées dans les éluats à différents pH du test ANC/BNC. Cette approche est constituée par les étapes suivantes :

**Etape 1 :** Collecter des données relatives aux phases minéralogiques à partir de l'étude bibliographique, l'étude de la spéciation des éléments par les résultats de l'extraction séquentielle, de la DRX, FTIR et TG-ACD et identifier les phases minéralogiques en équilibre avec la solution lixivante par les calculs d'indices de saturation.

**Etape 2 :** Etudier l'influence du pH sur la lixiviation des métaux. Pour cette étape, la base de données LLNL a été complétée par des informations relatives aux phases minérales porteuses des ETM. Cette étape permet d'affiner les phases minéralogiques sélectionnées à partir de la première étape afin d'obtenir la meilleure représentation de la matrice solide.

**Etape 3 :** Comparer en fonction du pH les concentrations expérimentales obtenues lors du test ANC/BNC aux concentrations calculées. La minimisation des écarts entre les résultats expérimentaux et théoriques permet de définir progressivement l'assemblage minéralogique représentatif des MIDND.

Les étapes 2 et 3 sont répétées jusqu'à l'obtention d'une solution satisfaisante.

La modélisation a été réalisée en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint. Aucune phase gazeuse n'a pas été prise en considération. Le ratio L/S utilisé est de 10 L.kg-1. Le test ANC a été simulé en utilisant le module REACTION afin d'ajouter de l'acide nitrique ou de l'hydroxyde de potassium à l'assemblage minéral défini dans EQUILIBRIUM\_PHASES. En outre, le module SURFACE, a été utilisé pour définir la complexation du Ni, du Cu et du Pb avec la matière organique selon l'approche développée par Chatain et al., (2013). En effet, de nombreuses études ont confirmé que la matière organique forme des complexes avec ces 3 ETM (Bruder-Hubscher et al., 2002 ; Dijkstra et al., 2006 ; Gonzalez et al., 2017 ; Meima & Comans 1999 ; Todorovic & Ecke 2006 ; Verbinnen et al., 2016 ; Xia et al., 2017 ; Yao et al., 2017). Pour modéliser ce phénomène, le modèle à deux couches généralisé avec le calcul non explicite de la composition de la couche de diffusion de Dzombak & Morel (1990) incorporé dans PhreeqCI a été utilisé. L'utilisation de

ce modèle dans PhreeqCI nécessite la définition du nombre de sites d'adsorption actifs. L'activité des espèces adsorbées dépend du nombre de sites occupés. Les paramètres utilisés pour l'introduction de la MO dans le modèle proviennent de la publication Chatain et al., (2013). Ainsi, une surface adsorbante ( $\equiv\text{Morg}$ ) a été définie. Deux types de sites avec différentes affinités ont été définis :  $\equiv\text{Morg}_s$  qui représente une forte affinité (strong) et  $\equiv\text{Morg}_w$  qui représente une faible affinité (weak) (Chatain et al., 2013 ; Dzombak & Morel 1990).

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Modélisation de la capacité de neutralisation acide/base

Comme cela a été décrit plus haut, un assemblage minéralogique représentatif des mâchefers a été défini à partir des résultats obtenus en DRX, en spectrométrie infrarouge (FTIR), au cours de l'extraction séquentielle (les résultats ne sont pas présentés dans cet article) et de l'ANC/BNC. Les phases minérales constituant l'assemblage des mâchefers ont été optimisées en termes de présence et quantité. L'assemblage obtenu est donné dans les Tableaux 2 et 3. La masse de solide introduite dans l'assemblage est égale à 32,6 g, soit 32,6 % de la matrice solide réelle. Cette faible représentation peut être expliquée par l'absence des phases minérales non identifiées (phases inertes de la fraction résiduelle) et la sous-estimation des quantités des phases identifiées telles que le quartz et la pseudowollastonite.

Selon les résultats de la DRX sur les MIDND-bruts, le quartz et la pseudowollastonite se trouvent en grande quantité. Cependant, ces deux phases sont introduites dans le modèle avec des quantités beaucoup plus faibles par rapport à la quantité détectée par DRX.

Pour compléter cet assemblage minéralogique, le phénomène d'adsorption des métaux sur la MO du Cu, du Ni et du Pb a été modélisé selon la méthode présentée en section 2. Les paramètres caractéristiques de ce phénomène sont donnés dans le Tableau 4.

**Tableau 2. Assemblage minéralogique pour les éléments majeurs dans les mâchefers étudiés déterminé par modélisation à partir des analyses de diffraction et des résultats de lixiviation à plusieurs pH contrôlés - Réactions de dissolution et constantes de solubilité associées.**

Minéral	Réaction de dissolution	Constante de solubilité (log Ks)	Masse initiale (g)
<i>Silicates</i>			
Quartz (DO) <sup>a</sup>	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2$	-3,9993	0,18
Pseudowollastonite	$\text{CaSiO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$	13,9997	1
Tobermorite-11A	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{H}_{11}\text{O}_{22,5} + 10\text{H}^+ = 5\text{Ca}^{2+} + 6\text{SiO}_2 + 10,5\text{H}_2\text{O}$	65,6121	3,62
Gehlenite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + 10\text{H}^+ = \text{SiO}_2 + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Ca}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O}$	56,2997	1,25
Gismondine	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 16\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 4\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2 + 17\text{H}_2\text{O}$	41,7170	7,9
Laumontite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	13,6667	0,24
Prehnite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Ca}^{2+} + 3\text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	32,9305	0,04
SiO <sub>2</sub> (am)	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2$	-2,7136	0,00006
<i>Oxydes/hydroxydes</i>			
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22,5552	0,074
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	16,2980	0,232
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	7,7560	2,886
Ferrite-Mg	$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	21,0551	0,8
<i>Carbonates</i>			
Al-monocarbonate <sup>b</sup>	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$	-31,47	0,568
Fe-monocarbonate <sup>c</sup>	$(\text{CaO})_3\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$	-35,79	0,1252
Calcite <sup>d</sup>	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	1,8487	10,50
Magnesite	$\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{2+}$	2,2936	0,0084
<i>Sulfates</i>			
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{Ca}^{2+} + 38\text{H}_2\text{O}$	62,5362	1,254
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4,4823	0,516
Burkeite	$\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{Na}^+$	9,4866	0,039
<i>Chlorures</i>			
Halite	$\text{NaCl} = \text{Cl}^- + \text{Na}^+$	1,5855	0,234
Sylvite	$\text{KCl} = \text{Cl}^- + \text{K}^+$	0,8459	0,2235
<i>Phosphates</i>			
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 3\text{HPO}_4^{2-} + 5\text{Ca}^{2+}$	-3,0746	0,0502

<sup>a</sup>DO : "Dissolution only", ce qui signifie que la précipitation de ces phases n'est pas permise  
<sup>b,c,d</sup> Ces phases ont été ajoutées dans la base de données LLNL. Les valeurs du log Ks de ces minéraux proviennent d'études antérieures (Cornelis *et al.*, 2011, Peyronnard *et al.*, 2009) et de la base de données Minteq

**Tableau 3. Assemblage minéralogique pour les éléments mineurs dans les mâchefers étudiés déterminé par modélisation à partir des analyses de diffraction et des résultats de lixiviation à plusieurs pH contrôlés - Réactions de dissolution et constantes de solubilité associées.**

Minéral	Réaction de dissolution	Constante de solubilité (log Ks)	Masse initiale (g)
<b>Ba</b>			
Witherite	$BaCO_3 + H^+ = Ba^{2+} + HCO_3^-$	-2,9965	0,0013987
BaO	$BaO + 2H^+ = Ba^{2+} + H_2O$	47,8036	0,000588
<b>Cr</b>			
Crocoite <sup>e</sup>	$PbCrO_4 = CrO_4^{2-} + Pb^{2+}$	-12,7177	0,002584
<b>Cu</b>			
Malachite	$Cu_2CO_3(OH)_2 + 3H^+ = HCO_3^- + 2Cu^{2+} + 2H_2O$	5,9399	0,0888
Chalcocite	$Cu_2S + H^+ = HS^- + 2Cu^+$	-34,7342	0,0424
Cu	$Cu + 2H^+ + 0.5O_2 = Cu^{2+} + H_2O$	31,5118	0,0064
<b>Ni</b>			
Ni <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	$Ni_2SiO_4 + 4H^+ = SiO_2 + 2H_2O + 2Ni^{2+}$	14,3416	0,00126
NiCO <sub>3</sub>	$NiCO_3 + H^+ = HCO_3^- + Ni^{2+}$	3,5118	0,002023
Ni(OH) <sub>2</sub>	$Ni(OH)_2 + 2H^+ = Ni^{2+} + 2H_2O$	12,7485	0,000558
<b>Pb</b>			
Pb(OH) <sub>2</sub> <sup>f</sup>	$Pb(OH)_2 + 2H^+ = Pb^{2+} + 2H_2O$	8,15	0,00241
Hydrocerussite	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + 4H^+ = 2H_2O + 2HCO_3^- + 3Pb^{2+}$	1,8477	0,050375
<b>Sb</b>			
Ca <sub>1,13</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>0,26</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>0,74</sub> <sup>g</sup>	$Ca_{1,13}Sb_2O_6(OH)_{0,26}(H_2O)_{0,74} + 0,26H^+ + 5H_2O = 1,13Ca^{2+} + 2Sb(OH)_6^-$	-12,94	0,00040294
<b>Zn</b>			
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	$Zn_2SiO_4 + 4H^+ = SiO_2 + 2H_2O + 2Zn^{2+}$	13,8695	0,0777
Hydrozincite	$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2 + 8H^+ = 2HCO_3^- + 5Zn^{2+} + 6H_2O$	30,3076	0,4376
<sup>e,f,g</sup> Ces phases ont été ajoutées dans la base de données LLNL. Les valeurs du log Ks de ces minéraux proviennent d'études antérieures (Cornelis <i>et al.</i> , 2011, Peyronnard <i>et al.</i> , 2009) et de la base de données Minteq			

La Fig. 1 représente l'évolution du pH expérimental et simulé lors du test ANC/BNC réalisé sur les mâchefers bruts étudiés. L'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide équivalente ajoutée montre que les phases minérales se dissolvent progressivement en exprimant leur pouvoir tampon. En effet, la quantité d'acide nécessaire pour atteindre un pH de 7,5 (0,9 molH<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>), qui correspond à la neutralisation des ions HO<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Gonzalez *et al.*, 2017) est très faible par rapport à celle qui permet d'atteindre le pH 3,4 (6 molH<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>).

**Tableau 4. Paramètres utilisés dans PhreeqCI pour l'adsorption du Cu, du Ni et du Pb sur la matière organique (Masse du solide 0,005 g ; Surf. spécifique = 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)**

Sites de liaison	Réaction associée	Log K <sub>ads</sub>
Morg s=0,03	Morg_sOH + Cu <sup>+2</sup> = Morg_sOCu <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	4,2 <sup>a</sup>
	Morg_sOH + Ni <sup>+2</sup> = Morg_sONi <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	3 <sup>b</sup>
	Morg_sOH + Pb <sup>+2</sup> = Morg_sOPb <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	5,5 <sup>a</sup>
Morg_ w=0,09	Morg_wOH + Cu <sup>+2</sup> = Morg_wOCu <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	2,5 <sup>a</sup>
	Morg_wOH + Ni <sup>+2</sup> = Morg_wONi <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	2,5 <sup>b</sup>
	Morg_wOH + Pb <sup>+2</sup> = Morg_wOPb <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	2,5 <sup>a</sup>

Cette faible quantité d'acide à ajouter, pour atteindre le pH 7,5 indique, d'une part, que les composés alcalins présents dans les MIDND-bruts se dissolvent rapidement et d'autre part, les phases responsables des réactions tampon (la portlandite pour un pH entre 11,5 et 10 et l'ettringite pour un pH entre 11 et 10) sont présentes en faibles quantités dans le mâchefer (You *et al.*, 2006).

En revanche, la consommation graduelle d'acide entre pH 7,5 et pH 3,4 qui correspond à la dissolution lente des phases contenant de l'Al, du Ca, du Fe et du Si (telles que les silicates, carbonates et (hydr) oxydes) entraîne une augmentation de la concentration de ces éléments majeurs dans les éluats (Dijkstra *et al.*, 2006 ; Johnson *et al.*, 1995 ; Yan *et al.*, 1998).

Sur la Figure 1, il est possible d'observer une bonne cohérence entre les résultats expérimentaux et simulés. Ceci permet d'affirmer que les phases majeures introduites dans le système, phases de type silicates, carbonates et les hydro(oxydes) sont bien définies.

-



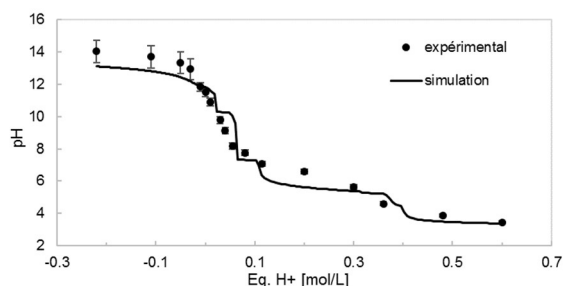


Figure 1. Evolution du pH expérimental et simulé lors du test ANC en fonction de l'acide et de la base ajoutés (Eq. H<sup>+</sup>). (L/S = 10 L.kg<sup>-1</sup> ; temps de contact = 185 h).

### 3.2. Lixiviation des éléments traces métalliques (ETM)

La Fig. 2 montre l'évolution de la concentration et la spéciation des ETM en fonction du pH du Ba, du Cu, du Ni, du Pb et du Zn. De plus, dans cette figure, la spéciation des ETM obtenue par modélisation est présentée. Afin de confirmer les résultats obtenus lors de la modélisation, l'analyse séquentielle a été beaucoup utilisée (cf. Fig. 3).

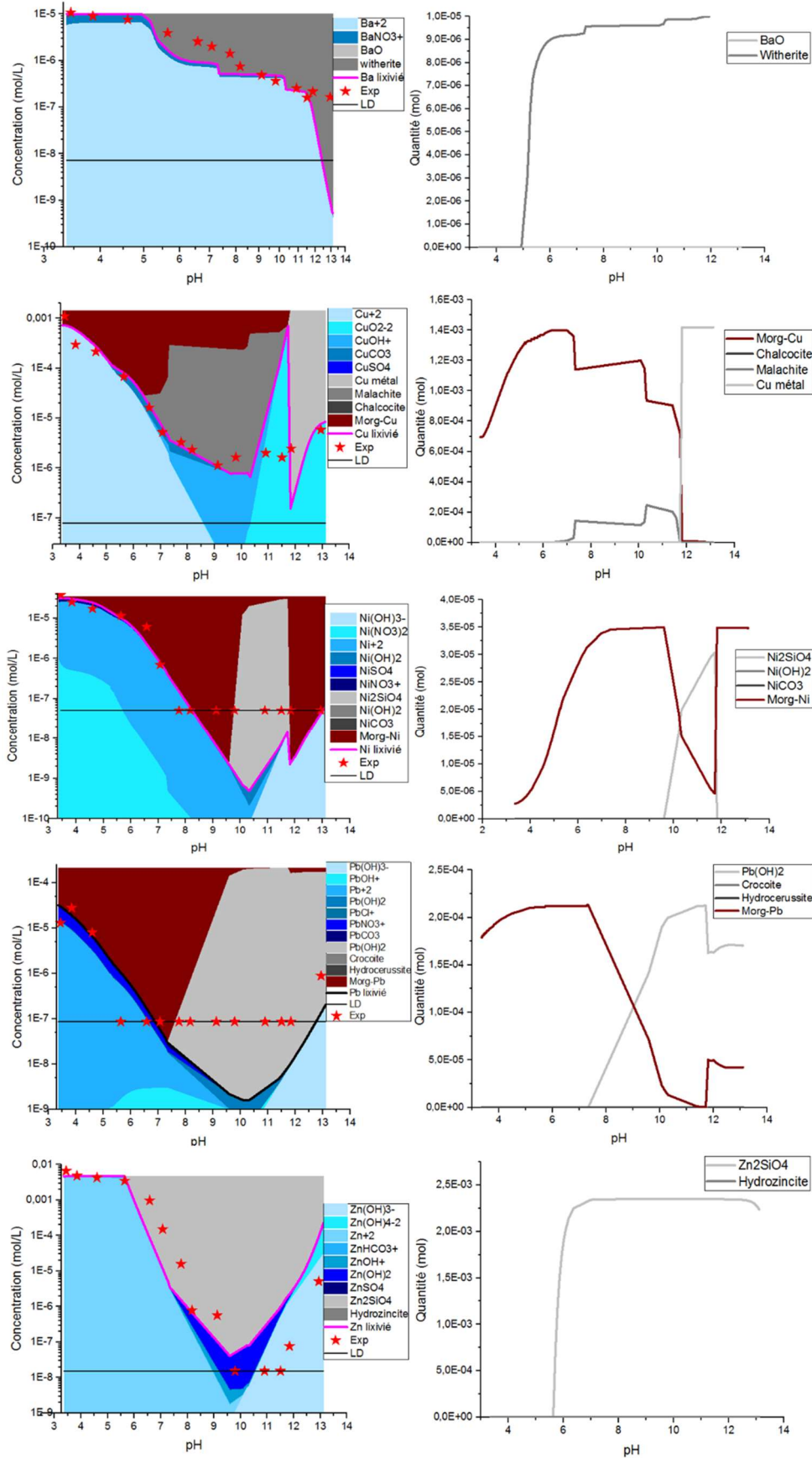
**Baryum** : Dans l'assemblage minéral, le Ba a été introduit sous forme d'oxyde de baryum (BaO) et de carbonate (witherite (BaCO<sub>3</sub>)) selon les résultats de l'extraction séquentielle. Les résultats de la modélisation montrent que la witherite contrôle le comportement à la lixiviation du Ba en fonction du pH et que le Ba dans la phase liquide est principalement sous forme Ba<sup>2+</sup> et BaNO<sub>3</sub><sup>+</sup>. La présence du BaNO<sub>3</sub><sup>+</sup> est due à la complexation des nitrates issus de l'acide nitrique utilisé pour l'essai ANC.

**Cuivre** : Le Cu a été introduit dans l'assemblage minéral sous la forme de malachite, de chalcocite et de cuivre métallique. De plus, dans le modèle, son adsorption avec la matière organique a été prise en compte. Comme pour le Ba, les résultats de l'extraction séquentielle ont orienté ces choix. En effet, l'extraction séquentielle a montré que 16 % de cuivre présente des liens avec la MO et/ou les sulfures. Comme le montrent les résultats de la Fig. 2, les choix de modélisation sont cohérents puisque les calculs permettent une bonne représentation des résultats expérimentaux sur toute la gamme de pH. En phase liquide, la forme majoritaire du Cu varie selon le pH et avec l'augmentation de ce dernier, elle passe de la forme Cu<sup>2+</sup> à la forme CuOH<sup>+</sup> puis à la forme CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Ces changements s'accompagnent d'un changement de spéciation en phase solide. En effet, il est possible d'observer que pour des pH inférieurs à 6,5, le Cu est essentiellement lié à la MO. Pour des pH compris entre 6,5 et 11,8, la malachite est également présente, ce qui est cohérent avec les résultats

obtenus par Dijkstra et al., (2006). Enfin, pour des pH supérieurs à 11,8, le Cu est présent sous forme métal. Nickel. Le Ni a été introduit dans l'assemblage sous forme de Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, de NiCO<sub>3</sub> et de Ni(OH)<sub>2</sub>. De plus, son adsorption sur la MO a été modélisée. Ces choix sont issus de la littérature (Dijkstra et al., 2006 ; Gonzalez et al., 2017 ; Todorovic & Ecke 2006 ; Verbinnen et al., 2016) et des résultats de l'extraction séquentielle. Le relargage du Ni est observé uniquement pour un pH < 7 et majoritairement sous forme de Ni<sup>2+</sup>. Aux pH extrêmes (pH < 7 et pH > 11,8), la lixiviation du Ni est contrôlée par la MO. Pour les pH compris entre 7 et 11,8, le Ni est également présent sous forme de Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, ce qui est cohérent avec la littérature (Gonzalez et al., 2017 ; Todorovic & Ecke 2006 ; Verbinnen et al., 2016).

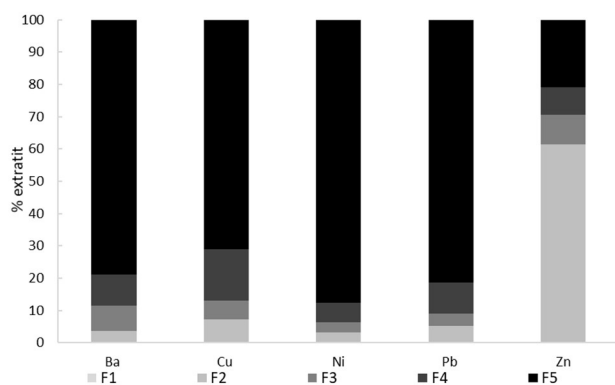
**Plomb** : Ce métal a été introduit dans l'assemblage minéral sous la forme d'hydroxydes (Pb(OH)<sub>2</sub>, de carbonates (hydrocerussite) et de crocoïte conformément aux résultats de l'extraction séquentielle et en accord avec la littérature (Dijkstra et al., 2006 ; Gonzalez et al., 2017 ; Meima & Comans 1999). Pour cet élément, l'adsorption sur la MO a été prise en compte dans le modèle. Une bonne représentation des résultats expérimentaux par la modélisation est observée. Le caractère amphotère du Pb est bien mis en évidence avec sa lixiviation pour un pH < 7, lixiviation contrôlée par l'adsorption sur la MO, ainsi que sa lixiviation pour un pH très basique, et dans ces conditions, c'est l'hydroxyde de plomb qui est présent à l'état solide. Dans la phase liquide, les résultats montrent que la forme majoritaire évolue selon le pH. Ces résultats sont en accord avec la littérature, il a, en effet, été démontré que la MO joue un rôle dans la lixiviation du Pb en formant un complexe MO-Pb (Dijkstra et al., 2006 ; Verbinnen et al., 2016).

**Zinc** : Ce métal a été introduit dans l'assemblage minéral sous forme de silicates (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) et de carbonates (hydrozincite) conformément à la littérature (Dijkstra et al., 2006 ; Gonzalez et al., 2017) et aux résultats obtenus par l'extraction séquentielle. Il s'avère que le relargage du Zn en fonction du pH est principalement contrôlé par la solubilité du Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> pour une plage de pH comprise entre 6 et 13. Gonzalez et al., (2017) ont pourtant montré que les phases carbonatées telles que la ZnCO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O et les phases oxydées telles que la zincite et l'hydrozincite contrôlent le relargage du Zn. Au pH naturel, la concentration en Zn dans la phase liquide est inférieure à la limite de détection (expérimentale). Toujours dans la phase liquide, le Zn est principalement présent sous forme de Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, de Zn(OH)<sub>2(aq)</sub>, de Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> et de Zn<sup>2+</sup> selon la valeur du pH.



**Figure 2. Solubilité et spéciation du Ba, Cu, Ni, Pb et Zn en fonction du pH ( $L/S = 10 \text{ L.kg}^{-1}$ ) (droite) : Les résultats expérimentaux sont présentés par des étoiles, la spéciation des ETM en phase liquide est présentée par différentes nuances de la couleur bleue ; les phases minérales sont présentées en gris et le complexe MO-ETM est en marron. La limite de détection (LD) est présentée aussi. A gauche, les phases minérales contenant ces éléments.**





**Figure 3. Pourcentages d'extraction des ETM Ba, Cu, Ni, Pb et Zn lors de l'extraction séquentielle.**

**F1 – fraction échangeable, F2 – fraction acido-soluble, F3 – fraction réductible, F4 – fraction oxydable et F5 – fraction résiduelle.**

#### 4. CONCLUSION

Cette étude a permis d'identifier la spéciation des ETM en particulier du Ba, du Cu, du Ni, du Pb et du Zn en définissant l'assemblage minéral représentatif des MIDND par la prise en compte de toutes les informations et connaissances des MIDND. Il a été montré que la spéciation des métaux (phases minérales) contrôle le comportement à la lixiviation des MIDND en fonction du pH. En effet, les phases majeures imposent les paramètres de la solution tels que le pH et par suite influe sur le relargage des ETM. Il a été montré que la witherite ( $\text{BaCO}_3$ ) contrôle principalement la lixiviation du Ba et que la  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  et la MO contrôlent la lixiviation du nickel. Le cuivre est contrôlé par le Cu métal pour un pH extrêmement basique, par contre pour un pH compris entre le pH naturel et 6,5, la MO et la malachite jouent un rôle dans le relargage du Cu. En outre, pour un pH inférieur à 6,5, la lixiviation du Cu est contrôlée par la MO. La lixiviation du plomb est contrôlée principalement par le  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  et la MO, par contre, le zinc est contrôlé par la  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ .

#### 5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMORCE (2018). Etats des lieux du recyclage des mâchefers, Série Technique. Réf. AMORCE DT 92. Disponible sous <https://amorce.asso.fr/publications/etat-des-lieux-du-recyclage-des-machefers>

Bisone. S., Chatain, V., Blanc D., Gautier M., Bayard R., Sanchez, F. Et Gourdon R., (2016). Geochemical characterization and modeling of arsenic behavior in a highly contaminated mining soil. *Environmental Earth Sciences*, **75**, 306. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5203-z>

Bruder-Hubscher V., Lagarde F., Leroy M-J-F., Coughanowr C. Et Enguehard F., (2002). Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from

municipal solid waste incineration bottom ash. *Analytica Chimica Acta*, **451(2)**, 285–295.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01403-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01403-9)

Chatain V., Blanc D., Borschneck D. Et Delolme C., (2013). Determining the experimental leachability of copper, lead, and zinc in a harbor sediment and modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, **20(1)**, 66–74.

<https://doi.org/10.1007/s11356-012-1233-1>

Chen M., (2012). Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration. Thèse, INSA de Lyon ; 215 p.

Cornelis G., van Gerven T., Snellings R., Verbinnen B., Elsen J. Et Vandecasteele C., (2011). Stability of pyrochlores in alkaline matrices: Solubility of calcium antimonite. *Applied Geochemistry*, **26**, 809-817.

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.02.002>

Dijkstra J-J., van der Sloot H-A. Et Comans R-N-J., (2006). The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry*, **21**, 335-351. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.11.003>

Dzombak D-A. Et Morel F-M-M., (1990). Surface complexation modelling— hydrous ferric oxide. John Wiley & sons, New York

EN 14429 (2004). Characterization of waste - Leaching behavior tests – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition

Gonzalez M-L., Blanc D. Et de Brauer C., (2017). Multi-Analytical Approach and Geochemical Modeling for Mineral Trace Element Speciation in MSWI Bottom-Ash. *Waste Biomass Valorization*, **10(3)**, 547-560. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0075-y>

Johnson C-A., Brandenberger S. Et Baccini P., (1995). Acid neutralizing capacity of municipal waste incinerator bottom ash. *Environmental Science & Technology*, **29(1)**, 142–147. <https://doi.org/10.1021/es00001a018>

Meima J-A. Et 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(2)**, 159-171. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00047-X)

Parkhurst D-L. Et Appelo C., (1999). User's guide to PHREEQC (Version2): a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations

Peyronnard O., Blanc D., Benzaazoua M. Et Moskowicz P., (2009). Study of mineralogy and leaching behaviour of stabilized/solidified sludge using differential acid neutralization analysis. Part 2: use of a numerical simulator as an aid tool for cementitious hydrates identification. *Cement and Concrete Research*, **39(6)**, 501-509.

<https://doi.org/50150910.1016/j.cemconres.2009.03.012>

Todorovic J. Et Ecke H., (2006). Treatment of MSWI Residues for Utilization as Secondary Construction Minerals, A Review of Methods. *Minerals & Energy*, **20(3-4)**, 45-59. <https://doi.org/10.1080/14041040500504277>

Verbinnen B., Billen P., Van-Caneghem J. Et Vandecasteele C., (2016). Recycling of MSWI Bottom Ash, A Review of Chemical Barriers, Engineering Applications and Treatment Technologies. *Waste and Biomass Valorization*, **8(5)**, 1453–1466. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9704-0>

Xia Y., He P., Shao L. Et Zhang H., (2017). Metal distribution characteristic of MSWI bottom ash in view of metal recovery. *Journal of Environmental Sciences*, **52**, 178-189. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.016>

Yan J., Bäverman C., Moreno L. Et Neretnicks I., (1998). Evaluation of the time-dependent neutralising behaviours of MSWI bottom ash and steel slag. *Science of the Total Environment*, **216**, 41–54. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00133-8)