

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA Bejaïa
Faculté de technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du Diplôme de Master en
Génie des Procédés option Génie chimique
Thème

Valorisation des déchets dans le domaine de génie civil

Présenté par :

AISSANI Lydia

LACHI Hassina

Soutenu le 29/09/2020

devant le jury composé de :

Présidente : M^{me} MAKHLOUFI Houa

Examineur : M^r DIB Hafit

Promoteur : M^r HADDAD Said

Co-promoteur : M^r MOUSSACEB Karim

Année universitaire

2019/2020

Remerciements

*Ce mémoire a été réalisé l'université de Bejaia , faculté de technologie
département de génie des procédés.*

*Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné le
Courage et la patience durant toutes ces années d'études, et que grâce à lui ce
Travail a pu être réalisé.*

Merci à nos parents d'avoir su nous écouter et nous motiver.

*Merci à l'ensemble de nos amis(e), qui ont été là pendant les périodes de doute
et de stress.*

*Nous tenons à représenter nos vifs remerciements à notre promoteur **Mr
HADDAD.S** professeur à l'université de Béjaia pour avoir accepté de nous
encadrer, et pour le thème qu'il nous a proposé.*

*Nous remercierons particulièrement notre Co-promoteur **Mr MOUSSACEB.K**
pour son aide précieuse, ses conseils et pour le temps qu'il nous a consacré tout
au long de ce travail.*

*Nous tenons aussi à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger
notre travail.*

*A toutes personnes ayant contribués de près ou de loin à l'accomplissement de
ce modeste travail.*

LYDIA

HASSINA

Merci à vous qui allez lire ce mémoire ☺

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail : A Mes chers parents, pour leur sacrifices
Leur tendresse, leur amour, leur soutien, et leur prières tout au long
De mes études, que dieu les préservent et les gardes prêts
De moi en bonne santé que je puisse toujours être
Toujours leur fiertés.*

À mes sœurs (Cherifa, Cynthia, Dyhia, Lititia, Yasmine, Ferial)

À tous mes cousines (Nora, Djohra). À toute ma famille sans exception

À Nabil qui m'a apporté son précieux aide à réaliser ce travail.

À ma meilleure amie Lynda.

À mes deux petits neveux (Imyas et Isaac).

À tous mes amis qui ont fait preuve d'une amitié sincère.

*À ma collègue pour son soutien et sa patience sans qui je n'aurais pu finir ce
travail.*

*À toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce
travail.*

Lydia

Dédicace

Je dédie ce modeste travail : A Mes chers parents, pour leur sacrifices

Leur tendresse, leur amour, leur soutien, et leur prières tout au long

De mes études, que dieu les préservent et les gardes prêts

De moi en bonne santé que je puisse toujours être

Toujours leur fiertés.

À mes chers soeurs (Mira, Yasmina, Nawel, Assia, Mouna, Sarah)

À mon cher frère (Yanis)

À toute ma famille sans exception

À Billal qui m'a apporté son précieux aide à réaliser ce travail

À tous mes amis qui ont fait preuve d'une amitié sincère.

*À ma collègue pour son soutien et sa patience sans qui je n'aurai pu finir ce
travail.*

*À toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce
travail.*

Hassina

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.....	10
Tableau I.2 : Propriété chimique du chrome.....	11
Tableau I.3 : Certains composés communs du chrome.....	12
Tableau I.4 : Propriété chimique du nickel.....	13
Tableau I.5 : Propriété chimique du plomb.....	14
Tableau I.6 : Certains composés communs du plomb.....	15
Tableau I.7 : Critères d'admission des déchets ultimes.....	19
Tableau I.8 : Constituants principaux d'un ciment portland.....	22
Tableau I.9 : Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment Portland.....	29

CHAPITRE II : Protocoles expérimentaux

Tableau II.1 : Différents analyse physico-chimique des lixiviats obtenus après le test TCLP.....	45
---	-----------

CHAPITRE III : Revue de la littérature sur les résultats

Tableau III.1 : Composition chimique de déchet brut.....	49
Tableau III.2 : Les bandes identifié pour le déchet.....	51
Tableau III.3 : Les bandes identifiées par IR du déchet réel.....	52
Tableau III.4 : Quantification des métaux retenus dans les matériaux mortiers S/S.....	55
Tableau III.5 : Comparaison des flux de métaux relargués dans les deux milieux lors du test TLM pour les matériaux S/S mortiers.....	58

Liste des Figures

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Différentes possibilités de gestion des déchets dangereux.....	8
Figure I.2 : Schéma général de la gestion des déchets.....	9
Figure I.3 : Schéma de fabrication du ciment	24

CHAPITRE II : Protocoles expérimentaux

Figure II.1 : Malaxeur de laboratoire.....	32
Figure II.2 : Les moules utilisés pour la préparation des matrices cimentaires.....	32
Figure II.3 : La rupture des éprouvettes.....	35
Figure II.4 : Application des forces de compressions.....	35
Figure II.5 : Machine de compression et flexion sur les ciments (Control) type 65-113M1.....	36
Figure II.6 : Concasseur fritch.....	36
Figure II.7 : Tamiseuse.....	37
Figure II.8 : Schéma de quartage.....	38
Figure II.9 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons poudre.....	40
Figure II.10 : Thermobalance SETARAM.....	42
Figure II.11 : Schéma du principe de la spectroscopie IR.....	43

CHAPITRE III : Revue de la littérature sur les résultats

Figure III.1 : Diffractogramme X du déchet brut de l'unité BCR.....	50
Figure III.2 : Spectre DRX du déchet brut.....	51
Figure III.3 : Spectre infrarouge de déchet.....	52
Figure III.4 : Micrographie et spectre EDX d'une vue globale du déchet brut.....	53
Figure III.5 : Evolution des quantités des espèces chimiques retenues, pour les deux matériaux S/S mortiers.....	54
Figure III.6 : Evolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre et le milieu sulfaté pour le matériau mortier S/S, M (0,4), selon le test TLM.....	56
Figure III.7 : Evolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre et le milieu sulfaté pour le matériau mortier S/S, M(0,6), selon le test TLM.....	57
Figure III.8 : Comportement mécanique des matériaux S/S mortiers.....	59

Liste des abréviations

AFNOR :	Association Française de Normalisation.
ATD :	Analyse thermique différentielle.
ATG :	Analyse thermogravimétrique.
CLK :	Ciment au laitier de haut fourneau.
CPA-CEM :	Ciment portland artificielle.
CPJ :	Ciment Portland composé.
C-S-H :	Calcium Silicate Hydraté.
DRX :	Diffraction aux rayons X.
EP :	Test de l'Eau des pores.
FS :	La Fraction Soluble (en mg/l).
I pH :	Test d'Influence du Ph.
IR :	Infrarouge.
L/S :	Rapport de volume de liquide/masse sèche de solide (ml/g).
MEB :	Microscopie électronique par balayage.
Rc :	Résistance à la compression.
Rf :	Résistance à la flexion.
S/S :	Stabilisation /Solidification.
SAA :	Spectrométrie d'Absorption Atomique.
TCLP :	Toxicity characteristic Leaching procedure.
TLM :	Test de Lixiviation sur Monolithe.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Remerciement

Dédicaces

Liste des Tableaux

Liste des Figures

Liste des abréviations

Introduction générale

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Introduction	3
I.1. Définition du déchet.....	3
I.2. Classification des déchets	3
I.2.1. Selon leur nature	3
I.2.2. Selon leur mode de traitement et d'élimination	3
I.2.3. Selon l'origine.....	4
I.2.4. Selon le comportement et les effets sur l'environnement.....	5
I.3. Gestion des déchets.....	6
I.3.1. Prévention.....	6
I.3.2. Réduction de la production à la source.....	6
I.3.3. Valorisation énergétique des déchets.....	7
I.3.4. Elimination de déchet.....	7
I.4. Les métaux lourds	9
I.4.1. Définition.....	9

I.4.2. Sources d'émissions des métaux lourds.....	10
I.4.2.1. Sources naturelles	10
I.4.2.2. Sources industrielles	11
I.4.2.2.1. Chrome	11
I.4.2.2.2. Nickel.....	12
I.4.2.2.3. Plomb.....	14
I.4.3. Les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement et la santé.....	15
I.4.4. Définition de la Spéciation d'un élément.....	16
I.5. Généralités sur la stabilisation/solidification des déchets ultimes Par des liants hydrauliques.....	16
I.5.1. Principe.....	16
I.5.2. Solidification.....	17
I.5.3. Stabilisation.....	17
I.5.4. Objectifs de la stabilisation et solidification des déchets.....	17
I.5.5. Caractérisation des déchets stabilisés/solidifiés.....	17
I.5.6. les critères d'admissibilités des déchets au centre de stockage.....	18
I.5.7. La stabilisation/solidification à base des liants hydrauliques- Ciment.....	19
I.5.7.1. Généralités sur les liants hydrauliques.....	19
I.5.7.1.1. Le ciment : Définition et étapes de fabrication.....	20
I.5.7.1.1.1. Définition du ciment.....	20

I.5.7.1.1.2. Etapes de la fabrication du ciment.....	22
a) Les matières premières et leur extraction.....	21
b) Stockage et préparation des matières premières.....	22
c) Homogénéisation.....	25
d) Cuisson de Clinker.....	25
e) Broyage et stockage du ciment.....	26
f) Conditionnement et Expédition.....	27
I.5.7.1.1.3. Caractérisation du ciment.....	27
I.5.7.1.1.4. Hydratation du ciment portland.....	28
I.5.7.2. Avantages de la stabilisation et de la solidification au liants hydrauliques- ciment.....	29
Conclusion.....	30
Références bibliographiques	

CHAPITRE II : Protocoles expérimentaux

Introduction.....	31
II.1. Mise en œuvre de la solidification	31
II.1.1. Préparation des échantillons.....	31
II.1.1.1. Préparation des éprouvettes et des fractions granulaires.....	32
II.1.1.2. Préparations des matrices monolithiques et des fractions granulaires	32
II.1.1.3. Préparations des monolithes.....	33

II.2. Essais mécaniques.....	33
II.2.1. Mesure de résistance à la compression et à la flexion.....	33
II.2.1.1. Objectif de l'essai.....	33
II.2.1.2. Définition de l'essai.....	33
II.2.1.3. Principe de l'essai.....	33
II.2.1.4. Equipement nécessaire.....	33
II.2.1.5. Malaxage des mortiers.....	34
II.2.1.6. Moulage des éprouvettes.....	34
II.2.1.7. Démoulage des éprouvettes prismatiques.....	34
II.2.1.8. Essai de rupture par flexion.....	34
II.2.1.9. Essai de rupture par compression.....	35
II.2.1.10. Préparation de la poudre à analyser.....	36
II.2.2. Détermination du temps de début et de fin de prise des matériaux S/S.....	38
II.2.2.1. Principe.....	39
II.2.2.2. Mode opératoire.....	39
II.3. Méthodes physiques d'analyses.....	39
II.3.1. Analyse par diffraction des rayonnements X (DRX).....	39
II.3.1.1. Principe et mode opératoire.....	39
II.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	40
II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	41

II.3.3.1. Principe.....	41
II.3.4. Analyse par Infra-Rouge (IR).....	42
II.3.4.1. Intérêt d'un spectre Infra-Rouge (IR).....	43
II.4. Méthodes chimiques d'analyses	44
II.4.1. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique SAA.....	44
II.4.2. Comportement des matériaux S/S vis-à-vis des tests de lixiviations.....	45
II.4.2.1. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).....	45
II.4.2.1.1. Principe.....	45
II.4.2.1.2. Protocole expérimental.....	45
II.4.2.2. Test de l'influence du pH (IpH).....	46
II.4.2.2.1. Principe.....	46
II.4.2.2.2. Protocole expérimental.....	46
II.4.2.3. Test de l'Eau des Pores (EP).....	46
II.4.2.3.1. Principe.....	46
II.4.2.3.2. Protocole expérimental.....	46
II.4.2.4. Test de Lixiviation sur Monolithe (TLM).....	47
II.4.2.4.1. Principe.....	47
II.4.2.4.2. Protocole expérimental.....	47
II.4.3. Analyse par Fluorescence X (FX).....	48
Références bibliographiques	

CHAPITRE III: Revue de la littérature sur les résultats

Introduction.....	49
III.1. Discussion des résultats	49
III.1.1. Caractérisation du déchet brut de l'unité BCR-ALGERIE	49
III.1.1.1. Mise en solution par attaque acide.....	49
III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayonnements X (DRX).....	49
III.1.1.2.1. Etude comparative	50
III.1.1.2.2. Conclusion	50
III.1.1.3. Analyse par Infra-Rouge (IR).....	50
III.1.1.3.1. Etude comparative.....	52
III.1.1.3.2. Conclusion.....	52
III.1.1.4. Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB).....	53
III.1.1.4.1. Etude comparative.....	53
III.1.1.4.2. Conclusion	53
III.2. Caractérisation des matériaux stabilisés / solidifiés par liants hydrauliques	54
III.2.1. Matériaux mortiers.....	54
III.2.1.1. Test de lixiviation TCLP.....	54
III.2.1.1.1. Etude comparative.....	55
III.2.1.1.2. Conclusion	55

III.2.1.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM).....	56
III.2.1.2.1. Etude comparative.....	57
III.2.1.2.2. Conclusion	58
III.2.1.3. La Résistance mécanique.....	58
III.2.1.3.1. Etude comparative	59
III.2.1.3.2. Conclusion	60
Références bibliographiques	
Conclusion générale	61
Résumé	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les enjeux sont multiples : sanitaires, politiques, énergétiques et financiers. Une des facettes importante en vue de la protection de l'environnement, est liée à la pollution, et donc à la limitation et la surveillance des rejets générés par les activités humaines : rejets liquides, gazeux ou solides [1].

Cependant, il est indispensable que le choix des modes d'élimination ou de traitement repose sur la quantité et la qualité des déchets. Il existe cinq grandes stratégies de gestion des déchets industriels [2]. Les deux premières consistent à l'arrêt de la production d'un déchet donné et à l'optimisation du procédé dont il est issu, elles visent une réduction de la quantité des déchets produits. Les deux suivantes ont pour objectif de traiter les déchets, il s'agit du recyclage ou de la réutilisation. La dernière stratégie consiste à stocker ces déchets. Elle s'adresse aux déchets exclus (Déchets Ultimes Dangereux) et aux déchets secondaires issus des quatre précédentes stratégies.

La facilité de mise en œuvre du procédé de Stabilisation/Solidification (s/s) par liant hydraulique et son faible coût justifient qu'il soit actuellement le plus utilisé parmi les différents procédés de Stabilisation existants (fixation physique, chimique, solidification et vitrification) et le plus utilisé dans le monde pour le traitement de déchets minéraux ultimes.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement des métaux lourds par le procédé Stabilisation/Solidification par les liants hydrauliques et ont confirmé l'efficacité de ce procédé par application de différents tests de lixiviation. Cependant, l'interprétation des résultats expérimentaux de lixiviation nécessitent la connaissance des principaux phénomènes (physico-chimiques, de solubilité et de transport) qui déterminent le relargage de polluants.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude de l'influence des métaux lourds (Nickel, Plomb, Chrome) sur les caractéristiques de la matrice cimentaire et à évaluer l'impact des milieux agressifs sur la stabilité chimique et mécanique des déchets dangereux s/s dans des matrices cimentaires.

Afin d'atteindre nos objectifs, nous avons organisé notre travail en trois parties principales.

En premier lieu, nous avons fait une revue bibliographique afin de comprendre le procédé de stabilisation/solidification des déchets ultimes en passant par la présentation générale des différents types de déchets dangereux générés par l'activité humaine ainsi qu'une description des liants hydrauliques.

En seconde partie, nous établirons la présentation des différents protocoles expérimentaux à mettre en œuvre, tant sur la caractérisation des différents matériaux que sur le suivi du comportement des déchets (solidifiés ou non) soumis à différents tests.

Compte tenu de la situation sanitaire que nous traversons actuellement, nous avons au final fait une revue de la littérature des résultats expérimentaux de recherches scientifiques réalisées dans le domaine d'études de procédés de stabilisation et solidification par liants hydrauliques des déchets ultimes.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction

Cette première partie, nous la consacrons à l'étude bibliographique sur le sujet. D'abord, Nous allons définir ce qu'est un déchet, la classification de déchet et une généralité sur les métaux lourds et leurs impacts sur la santé humaine et sur l'environnement. En second lieu, nous exposerons une revue bibliographique sur : le procédé de Solidification/Stabilisation à base de liants hydrauliques une description du ciment, étapes de fabrication de ciment.

I.1 Définition du déchet

Le déchet est défini, d'après la loi algérienne N°01-19 du 12/12/2001, comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » Cependant, la notion de déchet est parfois ambiguë car ce qui est considéré comme déchet pour une personne, peut être considéré comme matière première pour une autre. Seuls les déchets ultimes sont réellement inutilisables et doivent être stockés pour éviter des pollutions de l'environnement [3] [4].

I.2 Classification des déchets

I.2.1 Selon leur nature :

La classification des déchets d'après leur nature aboutit à trois catégories Essentielles : Déchets selon leur état physique (solide, liquide, gazeux) [5].

I.2.2 Selon le mode de traitement et d'élimination

Les déchets solides sont regroupés en quatre grandes familles :

➤ **Les déchets inertes :**

Un déchet inerte est un déchet qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante, qui ne se décompose pas, ne brûle pas, ne produit aucune réaction physique ou chimique, n'est pas biodégradable et ne détériore pas les matières avec lesquelles il entre en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine [6].

➤ **Les déchets banals :**

Cette catégorie regroupe essentiellement des déchets constitués de papiers, plastique, cartons, bois produit par des activités industrielles ou commerciales et déchets ménagers[5].

➤ **Les déchets spéciaux :**

Les déchets spéciaux sont des déchets dangereux en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques (corrosifs, explosifs, toxiques ou inflammables) potentiellement polluants et/ou dangereux pour la santé de l'homme ou pour l'environnement. Ils doivent donc subir un ensemble de traitements appropriés pour en réduire la toxicité et le risque de contamination. Ils nécessitent des filières spécifiques de collecte, transport, traitement, recyclage et élimination [7].

➤ **Les déchets dangereux :**

Issus de la famille des déchets spéciaux, ils contiennent des quantités de substances toxiques potentiellement plus importantes et présentent de ce fait beaucoup plus de risques pour le milieu naturel (poussières d'aciéries, rejets organiques complexes, bains de traitement de surface contenant soit du chrome, cyanure ou une forte acidité, les déchets de C.F.C. et mercuriels)[5].

I.2.3 Selon l'origine

Principalement cette classification comprend de grandes classes de déchets solides basée sur la source de déchets : Déchets industriels et Déchets urbains.

➤ **Les déchets industriels :**

Hormis les résidus assimilables aux ordures ménagères, tant par leur nature que par leur volume modeste, on distingue dans cette classe :

- Les déchets inertes : Provenant de chantiers de construction, transformation des combustibles et de l'énergie (gravats, cendre, ...etc.), métallurgie (scorie, laitiers, mâchefers, ...etc.).
- Les déchets des industries agricoles et alimentaires
- Les déchets pouvant contenir des substances toxiques par des industries variables (ex : ateliers artisanaux, galvanoplastie, chromage, miroiterie, ...etc.) [8].
- Les déchets radioactifs

➤ **Les déchets urbains [5] :**

A partir de la notion « d'ordure ménagère », vocable par lequel on a longtemps désigné les résidus des ménages correspondant, par leur origine et leur nature, à une certaine limitation en quantité et en dimensions, on a été conduit du fait de l'évolution du niveau de vie répercuté par les caractéristiques quantitatives et qualitatives des déchets, à passer à la notion plus générale de résidu ou déchets urbains. Selon le mode d'enlèvement des déchets on distingue quatre catégories :

- Les déchets constitués par des éléments de faible dimension (ordures ménagères, ordures marché, déchets artisanaux et commerciaux assimilables aux ordures ménagères).
- Les déchets hospitaliers qui, sans exception, font l'objet de collecte séparée.
- Les déchets encombrants appelés aussi « les monstres » constituent par des objets volumineux qui ont été reformés et mis au rebus (vienne baignoire, vieux sommier, etc.).
- Les souillures qui proviennent du nettoyage et du balayage des voies publiques (feuilles, branchage, déchets des plages, etc.).

➤ **Les déchets Ultimes [9] :**

Il s'agit des déchets résultant ou non d'un traitement d'autres déchets, qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par la réduction de son caractère polluant et dangereux .

I.2.4 Selon le comportement et les effets sur l'environnement [4]

A ce titre on distingue

➤ **Les déchets inertes**

Pouvant être différenciés suivant leur caractère plus ou moins encombrant, en débris plus ou moins volumineux jusqu'aux carasses d'automobiles, chars, avions, bus,...etc.

➤ **Les déchets fermentescibles :**

Principalement constitués par la matière organique, animale ou végétale à différents stades et fermentation aérobie ou anaérobie.

➤ **Les déchets toxiques :**

Poisons chimiques ou radioactifs qui sont générés soit par des industries, soit par des laboratoires ou tout simplement par des particuliers qui se débarrassent avec leurs ordures de certains résidus qui devraient être récupérés séparément (ex : flacons de médicament, seringues, piles,...etc.).

I.3 Gestion des déchets

La gestion des déchets constitue une préoccupation majeure pour les autorités en charge de ce secteur, donc il est important de connaître les différents types de déchets dangereux, leurs quantités, leur nature, les contraintes réglementaires, les risques sanitaires, leurs interactions. La disposition relative à la gestion des déchets est définie par différents objectifs [10]:

I.3.1 Prévention

Elle concerne :

- La réduction de la production de déchets ;
- La limitation de leur nocivité ;
- L'organisation de transport [11].

I.3.2 Réduction de la production à la source

C'est la notion qui consiste à générer le moins de déchets lors de la fabrication, de la distribution et de l'utilisation du produit. Le citoyen peut contribuer à cette réduction en diminuant la quantité de déchets produits par l'utilisation de produits en vrac plutôt qu'emballés, des produits durables plutôt que jetables, c'est le mode le moins coûteux à réaliser puisqu'il appelle à notre manière de consommer et au fabricant d'opter pour d'autres procédés de fabrication de produits [12].

I.3.3 Valorisation énergétique des déchets

Toute opération de recyclage, de réemploi, de récupération, d'utilisation des déchets comme source d'énergie toute autre action visant à obtenir des matières premières ou des produits réutilisables provenant de la récupération des déchets, et ce, afin de réduire ou d'éliminer l'impact négatif de ces déchets sur l'environnement [13].

I.3.4 Elimination de déchet

L'élimination des déchets constitue le niveau hiérarchique le plus bas de la gestion des déchets. Elle est réservée aux seuls déchets qui ne se prêtent plus à une opération de réutilisation, de recyclage ou de valorisation.

L'élimination des déchets doit être effectuée dans des installations qui répondent aux meilleures techniques disponibles en la matière. Les techniques d'élimination à mettre en œuvre doivent répondre à la nature des différentes fractions de déchets. Dans la mesure du possible et de l'utile, les déchets à éliminer doivent être soumis au préalable à une opération de prétraitement. Les objectifs en sont notamment la modification des propriétés des déchets pour réduire leur impact lors de l'élimination proprement dite (par exemple: traitement biologique des déchets municipaux préalablement à leur mise en décharge) ou encore une séparation des différentes composantes des déchets en vue de les soumettre aux opérations d'élimination les plus appropriées [14]. La figure I.1 résume les possibilités de gestion des déchets dangereux.

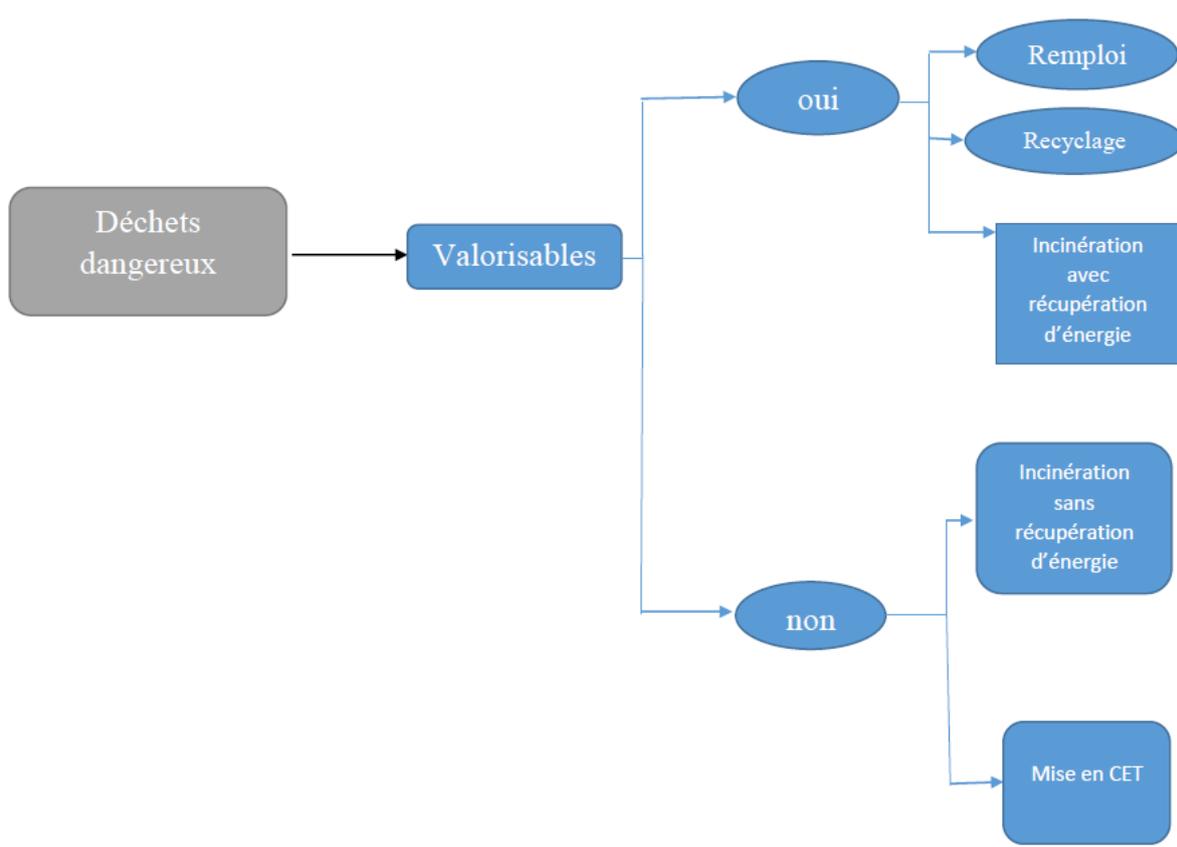


Figure I.1 : Différentes possibilités de gestion des déchets dangereux[15].

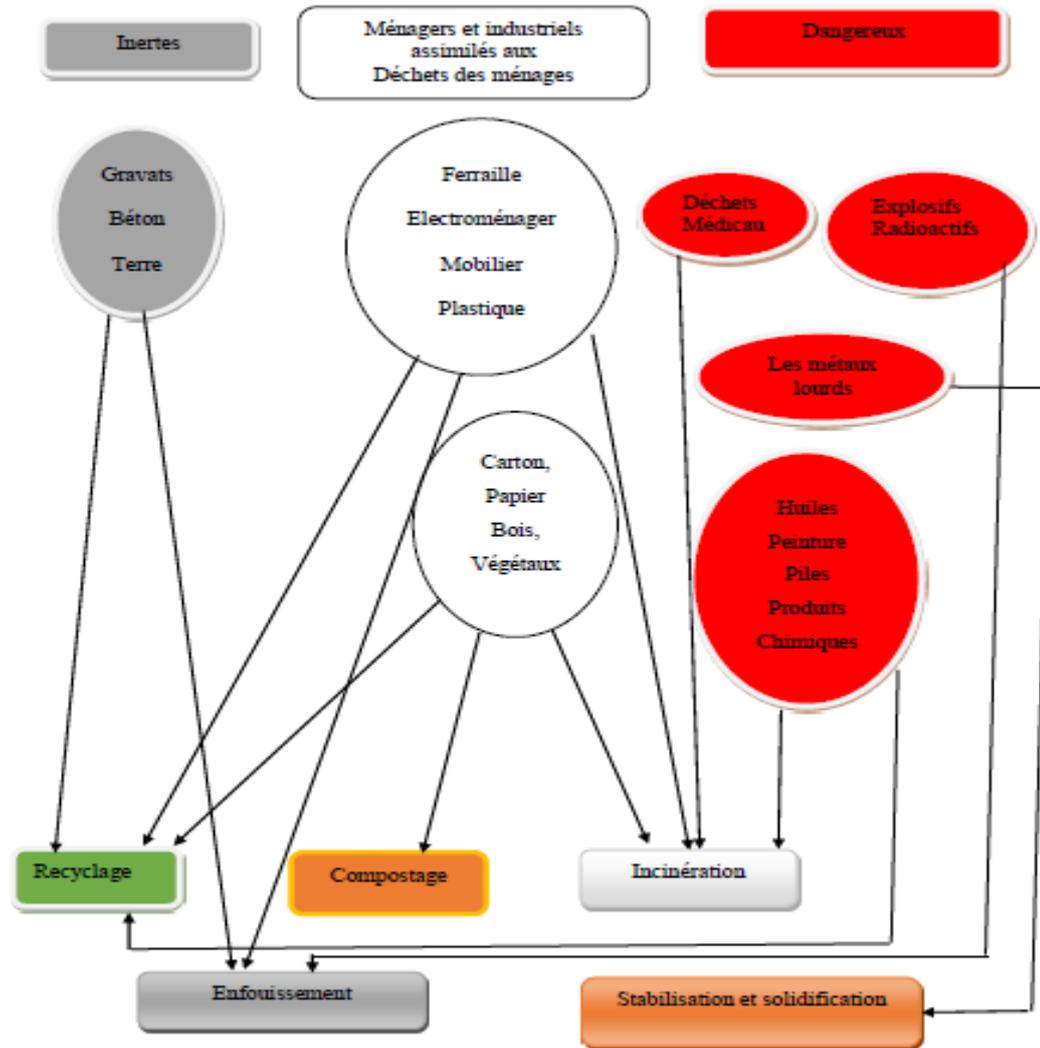


Figure I.2 : Schéma général de la gestion des déchets[15].

I.4 Les métaux lourds

I.4.1 Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité ayant des d'un caractéristique de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autre éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm³[16].

I.4.2 Sources d'émission des métaux lourds

Dans le tableau I.1, on présente la classification périodique des éléments.

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments [17].

Bloc s			Bloc p																
H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg		Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac																	
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actinides			Th	Am	U	Np	Pu	Pa	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr			
Bloc f																			

 Les métaux lourds

I.4.2.1 Sources naturelles

Les métaux lourds, comme tout minéral, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles). En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels ils sont dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau. Dans les climats tempérés, le passage des métaux lourds de la roche vers le sol s'accompagne d'une diminution des concentrations du métal dans son environnement par un mécanisme de dilution. Ces métaux lourds sont répartis sur l'ensemble de la surface du globe, Une concentration anormale d'un métal peut signifier la présence d'un gisement exploitable. Mais il existe un grand nombre d'anomalies naturelles en métaux qui n'ont pas fait l'objet d'une exploitation et qui constituent pourtant des réservoirs en métaux importants [18].

I.4.2.2 Source industrielles

1.4.2.2.1 Chrome

a) Chrome et ses propriétés chimiques :

Découverte en 1797 par Vauquelin. Dans le tableau I.2, on présente les propriétés chimiques du chrome

Tableau I .2 : Propriétés chimiques du chrome [19].

Désignation	Nombre
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Électronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (vander)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+ ³) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

b) Formes Physiques et Chimiques :

Le poids moléculaire de chrome est de 52 g/mol. Le chrome possède trois degrés d'oxydation (ou états de valence) principaux : +2 auquel correspondent les sels chromeux, réducteurs énergiques, +3 que l'on rencontre dans de nombreux sels et complexes chromiques et dans les chromites et +6 qui est représenté par des oxydants, les chromates et les polychromates, Il faut cependant signaler cinq états d'oxydation inhabituels [20].

Les états d'oxydation observables du chrome sont entre -2 et -6, les composés du chrome les plus communs et les mieux connus sont +2, +3 et +6 ; l'état +6 ou chrome trivalent est de loin le plus stable et le plus important, avec des composés amphotères. Les états +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 sont de puissants oxydants et des acides. Le chrome à l'état d'oxydation +5 est un réducteur, ses composés sont basiques et réducteurs. L'acidité augmente donc avec le degré d'oxydation du chrome

Outre le corps simple, l'état 0 est par exemple représenté par le chrome carbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_6$, qui se sublime sous pression réduite et peut être soluble dans les solvants organiques [21].

L'état d'oxydation +1 est peu commun et n'existe en pratique que stabilisé à l'état de complexe, comme le chrome tri-dipyridile.

c) Certains Composés Communs :

Dans le tableau I.3, on présente les différents composés communs du chrome.

Tableau I.3 : Certains Composés Communs du Chrome.

Nomenclature	Formule chimique
Bivalents	Cr^{2+}
Chlorure chromeux	CrCl_2
Sulfat chromeux	CrSO_4
Trivalents	Cr^{3+}
Oxyde chromique	Cr_2O_3
Sulfat chromique	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$
Hexavalents	Cr^{6+}
Trioxyde de chrome	CrO_2
Acide chromique	H_2CrO_4

I.4.2.2.2 Nickel [22]

a. Historique du nickel

Le nickel est attesté dans des objets en bronze depuis au moins 3500 avant J.-C. Quant à son isolation, c'est Axel Frederik Cronstedt qui la réalisa le premier en 1751

- **Nickel et ses propriétés chimiques**

Les propriétés chimiques du nickel sont illustrées dans le tableau I-4.

Tableau I-4-Propriété chimique du nickel [19].

Désignation	Nombre
Numéro atomique	28
Masse atomique	58,71 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	8,9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1453°C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,124 nm
Rayon ionique	0,069 nm (+2) ; 0,06 nm (+3)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Energie de première ionisation	735 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,25 V

b. Propriétés du nickel

Se présentant sous la forme d'un métal blanc ou argenté, le nickel est un métal ductile. Il possède une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion et est ferromagnétique.

c. Utilisation du nickel

De très nombreux alliages contiennent du nickel, à commencer par certains aciers. Quant aux alliages de nickel proprement dits, on en distingue trois catégories : les alliages fer-nickel (écrans cathodiques, physique des lasers, cryogénie, etc.), les alliages cuivre-nickel (résistance à la corrosion en milieu marin) et les superalliages (turboréacteurs, chaudières, moteurs d'avion). Les résistances chauffantes des grille-pain contiennent aussi du nickel. En bijouterie, le nickel est ajouté à l'or pour obtenir des teintes particulières (or jaune, or rosé, or blanc). Les pièces de monnaie constituent également un débouché pour le nickel.

d) Effets du nickel sur la santé

Le nickel fait partie des cancérogènes possibles pour l'Homme. L'exposition chronique est l'un des facteurs de risque du cancer du poumon. Certaines personnes souffrent d'allergie au nickel

I.4.2.2.3 Plomb

Le plomb compte parmi les matériaux métalliques les plus anciennement connus. Même s'il ne se trouve pas à l'état natif, il se laisse aisément extraire des minerais. Il occupe une place importante dans l'industrie mondiale après le Fer, l'Aluminium, le Cuivre et le Zinc.

a) Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du plomb sont illustrées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Propriété chimique du plomb [19].

Désignation	Nombre
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (vanderwaals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb); -1,5 V (Pb ⁴⁺ / Pb ²⁺)
Découverte	Le plomb est l'un des plus vieux éléments connus

b) Formes Physiques et Chimiques

Le plomb existe essentiellement aux degrés d'oxydation +2 et +4. Il s'oxyde facilement à l'air, il se forme un oxyde imperméable qui le protège. Il possède un caractère métallique marqué [22]. La

plupart des composés du plomb sont des solides à la température ambiante, et les sels de cet ion complexe sont plus solubles dans l'eau que [24]. PbO et $Pb(OH)_2$ [23].

c) Certains Composés Communs

Certains composés communs du plomb sont illustrés dans le tableau I.6.

Tableau-I.6 : Certains Composés Communs du plomb.

Nomenclature	Formule chimique
Bivalent	Pb^{2+}
Oxyde de plomb	PbO
Carbonat de plomb	$PbHCO_3^{3+}$
Bicarbonat de plomb	$PbH(CO_3)^{2-}$
L'ion de Plomb hydrat Pb	$Pb(H_2O)^{2+}$
Tétravalent	Pb^{4+}
Hydroxyd de plomb	$PbOH^+$

I.4.3 Les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement et la santé [24]

L'homme est exposé aux métaux lourds qui sont toxiques pour la santé, cela est dû à l'augmentation de l'utilisation de ces métaux ces dernières années qu'on introduit dans les processus et produits industriels.

L'exposition de l'homme aux métaux lourds se fait à petites doses généralement mais qui sont quotidiennes dans les différents composants tels l'alimentation, les matériaux qui nous entourent, les activités industrielles. Et dans des cas rares, à travers les accidents chimiques qui sont survenus dans les usines.

La transformation des métaux lourds à travers l'intervention de l'être humain permet de modifier la concentration de ces métaux lourds dans les activités industriels et agricoles... cette transformation rend les métaux lourds plus toxiques et nocifs pour la santé et l'environnement.

Parmi les polluants réglementés figurent les métaux lourds et plus particulièrement l'arsenic, le cadmium, le mercure, et le plomb. Les autres éléments posent individuellement beaucoup moins de problèmes, soit parce qu'ils restent rares dans les sols (c'est le cas de l'étain, du sélénium et des métaux parfois très toxiques mais d'utilisation spécifique), soit parce que dans les formes où on les y trouve, ils ne seraient toxiques pour l'homme qu'à teneur exceptionnelles et que les écosystèmes s'y

adaptent , c'est le cas du cuivre, du zinc, du nickel qui sont oligo-éléments essentiels, et même du chrome. Ils peuvent toutefois être nocifs pour les agro systèmes et par transfert aux systèmes aquatiques.

La surveillance des métaux lourds présents dans l'air est assurée par l'association de la surveillance de la qualité de l'air, cette démarche est nécessaire car ces métaux lourds représentent un danger pour la sante de l'homme et pour l'environnement du fait de leurs non biodégradabilité. De ce fait ils peuvent s'accumuler dans la biosphère, et être facilement transférés le long de la chaîne alimentaire jusqu'à l'homme. Tout excès de métaux lourds dans l'environnement est donc, à terme, potentiellement un risque pour les générations futures.

I.4.4 Définition de la Spéciation d'un élément [25]

Voici deux définitions couramment rencontrées dans la littérature qui permettent de mieux cerner l'ensemble des notions qui se rattachent à ce terme :

- Forme spécifique d'un élément définie selon sa composition isotopique, sa structure électronique ou son état d'oxydation, sa présence sous forme de complexe et/ou sa structure moléculaire.
- Activité analytique qui identifie et/ou quantifie les espèces chimiques individuelles d'un élément dans un échantillon.

La connaissance de la Spéciation a donc pour but d'aller plus loin que la simple détermination de la concentration totale d'un élément dans un échantillon.

I.5 Généralités sur la stabilisation/solidification des déchets ultimes Par des liants hydrauliques

I.5.1 Principe

Les procédés de solidification et de stabilisation ont pour but de piéger les polluants afin de réduire leur mobilité. Les polluants sont soit liés physiquement, soit inclus dans une matrice stabilisée, soit liés chimiquement [23].

I.5.2 Solidification

La solidification est un processus qui permet de transformer les déchets en solide de grande intégrité structurale, c'est-à-dire avec une faible perméabilité et de bonnes caractéristiques mécaniques. La solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux des déchets mais le risque de dispersion des espèces toxiques dans l'environnement est limité au maximum et le contact déchets/environnement est réduit [26].

I.5.3 Stabilisation

Les espèces présentes dans le déchet doivent être immobilisées. Ce processus consiste en une rétention physique et/ou chimique des espèces polluantes dans une matrice solide. En ajoutant les réactifs adéquats, certaines espèces, selon leur nature chimique, peuvent être transformées en composés peu solubles ou retenues par des mécanismes d'adsorption ou d'échange d'ions et par d'autres réactions chimiques. La stabilisation fait donc appel à l'ensemble des traitements physico-chimiques [11].

I.5.4 Objectifs de la stabilisation et solidification des déchets [27]

Les procédés de stabilisation/solidification doivent donc répondre aux objectifs suivants :

- transformer le déchet en un solide plus facile à transporter et à stocker.
- diminuer la surface d'exposition à l'environnement des contaminants.
- La limitation de la solubilité des contaminants en cas de contact avec un fluide lixiviant.
- Un matériau liant est utilisé pour atteindre les objectifs de stabilisation/solidification.
- La matrice liante permet, outre la solidification, la réduction de la surface de contact entre le déchet et l'environnement.

I.5.5 Caractérisation des déchets stabilisés/solidifiés

Il existe deux niveaux de caractérisation. Le premier concerne la vérification de la conformité du déchet stabilisé/solidifié avec les critères d'admission en centre de stockage. Il s'agit d'un contrôle réglementaire. Le second concerne une étude approfondie des phénomènes de solidification et surtout de stabilisation au sein du déchet stabilisé/solidifié. Cette étude, destinée à appréhender le comportement du déchet stabilisé à long terme, doit permettre de définir les performances de la stabilisation et de fixer ses limites. Elle doit aussi fournir des éléments de réflexion relatifs aux

devenir possibles des déchets stabilisés/solidifiés, dans la perspective non plus du stockage mais de la réutilisation[28].

Pour la plupart des déchets, le caractère toxique ou nuisible est lié à la composition chimique. Le traitement de stabilisation/solidification est destiné à mettre une barrière entre ces éléments toxiques et l'environnement.

- étudier les propriétés physiques et mécaniques du déchet traité.
- déterminer les phénomènes de fixation des polluants.
- comprendre les mécanismes de leur relargage.

En pratique, cet exercice de caractérisation répété sur de nombreux déchets traités par différents procédés permet de définir les possibilités et les limites des couples déchet à traiter la matrice liante. Ainsi à terme, il est possible d'établir des outils d'aide à la décision du traitement à adopter en fonction des caractéristiques du déchet considéré.

I.5.6 les critères d'admissibilités des déchets au centre de stockage

La législation fixe comme suit les critères d'admission des déchets au centre de stockage :

Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ses caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés»[28]. Critères d'admission des déchets ultimes sont illustrées dans le tableau I.7.

Tableau I.7 :Critères d'admission des déchets ultimes [28].

Caractéristiques	Critères d'admission
pH	entre 4 et 13
Fraction soluble	< 10%
<i>DCO</i>	< 2 000 mg/kg
Phénols	< 100 mg/kg
<i>Cr +6</i>	< 50 mg/kg
<i>Cr</i>	< 50 mg/kg
<i>Pb</i>	< 50 mg/kg
<i>Zn</i>	< 250 mg/kg
<i>Cd</i>	<i>Ni</i> < 25 mg/kg
<i>Ni</i>	50 mg/kg
As < 10 mg/kg	10 mg/kg
Hg	< 5 mg/kg

I.5.7 La stabilisation/solidification à base des liants hydrauliques- Ciment

En premier lieu sont décrites l'origine et les propriétés des liants hydrauliques. Les méthodes de fabrication et les propriétés des bétons utilisant ces liants sont exposées ensuite l'ensemble de ces informations permet alors d'aborder les procédés de stabilisation/solidification par liant hydraulique calqués sur la fabrication des bétons. Nous présentons le domaine d'applicabilité, la technologie et les propriétés de ces procédés.

I.5.7.1 Généralités sur les liants hydrauliques

Les liants hydrauliques sont des poudres fines, constituées de sels minéraux anhydres réactifs, qui se transforment en présence d'eau en un matériau compact, véritable roche artificielle[29]. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux. Plusieurs liants hydrauliques existent et sont couramment employés tels que les cendres volantes, les laitiers de haut-fourneau, les fumées de silice, les schistes calcinés [30]. Notre intérêt dans ce travail de thèse se focalise sur les ciments.

I.5.7.1.1 Le ciment : Définition et étapes de fabrication

I.5.7.1.1.1 Définition du ciment

Le terme ciment désigne plusieurs catégories de produits, chacune étant définie par sa composition et des classes caractérisant les résistances mécaniques atteintes à des échéances données après le début de l'hydratation. Selon la norme française NF P 15-301 [31], les ciments sont regroupés en cinq types principaux : le ciment Portland (type I), le ciment Portland composé (type II), le ciment de haut Fourneau (type III), le ciment pouzzolanique (type IV) et le ciment au laitier et aux cendres (type V).

Les principaux constituants d'un ciment, définis d'après la norme NFP 15-301 modifiée en 1995 [30] sont :

- **Le clinker Portland** : qui entre dans la composition de tous les ciments.
- **Le laitier granulé de haut fourneau** : est obtenu par refroidissement de la scorie fondue de composition convenable provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Pour convenir à son emploi en cimenterie, il doit présenter des propriétés hydrauliques latentes, c'est à dire qui se manifeste quand le laitier subit une activation convenable [32].
- **Les pouzzolanes naturelles** : sont des produits composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer qui présentent naturellement ou artificiellement des propriétés pouzzolaniques.
- **Les cendres volantes siliceuses ou calciques** : sont des particules pulvérulentes obtenues lors du dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées au charbon pulvérisé.
- **Les schistes** : calcinés peuvent être utilisés sous réserve de caractéristiques convenables.
- **Les calcaires** : résultent du broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium (CaCO_3) supérieure à 75%.
- **Les fumées de silice** : sont des particules très fines ayant une forte teneur en silice amorphe, provenant de la réduction du quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique.
- **Le sulfate de calcium** : (gypse) permet de régulariser la prise.
- **Les constituants secondaires** : sont présents dans des proportions n'excédant pas 5% en masse. Ils sont obtenus par broyage fin de matières minérales, artificielles ou naturelles. Ils sont ajoutés afin d'améliorer les propriétés physiques du ciment telles que l'ouvrabilité, le pouvoir de rétention d'eau...

- **Les additifs** : sont utilisés pour améliorer la fabrication ou les propriétés des ciments. Ils sont introduits au moment du broyage ou lors du gâchage. Par ailleurs, la quantité totale des additifs ne dépasse pas 0,5% en masse.

Les constituants du ciment présentent une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- **des propriétés hydrauliques** : par réaction avec l'eau, ils forment des composés hydratés stables qui sont très peu solubles dans l'eau.
- **des propriétés pouzzolaniques** : ils peuvent former à température ordinaire, en présence d'eau et par combinaison avec la chaux, des composés hydratés, stables.
- **des propriétés physiques** : améliorant certaines qualités du ciment (accroissement de la maniabilité et de la compacité...).

Le liant hydraulique le plus couramment utilisé est le ciment dit Portland, du fait de l'analogie de sa composition avec celle de la pierre de Portland, Il est constitué principalement de clinker, résultant de la cuisson jusqu'à fusion partielle (vers 1450°C) puis du broyage d'un mélange de roches calcaires et argileuses .On distingue :

- les ciments Portland artificiels ou CPA-CEM I contenant au moins 97% de clinker et du sulfate de calcium (gypse) comme régulateur de prise;
- les ciments Portland à constituants secondaires ou CPJ-CEM II contenant plus de 65% de clinker (les constituants secondaires, de fines poudres issues de roches, sont inertes ou actifs du point de vue hydraulique)[33].

Dans le tableau I.8, on présente les quatre constituants principaux d'un ciment portland. Ces quatre constituants sont d'ailleurs présents en proportions variables dans les ciments. Ainsi les ciments portland auront les propriétés différentes suivant les proportions de ces éléments.

Tableau I.8 : Constituants principaux d'un ciment portland [34].

Constituants minéralogiques des clinkers		Alite	Bélite	Célite I (aluminat tricalcique)	Célite II (alumino-ferrite tétracalcique)
Notation cimentière simplifiée		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Notation cimentière détaillée		3CaO,SiO ₂	2CaO,SiO ₂	3CaO,Al ₂ O ₃	4CaO,Al ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃
% (en masse)	étendue	40-70	0-30	2-15	0-15
	moyenne	60	15	8	8

I.5.7.1.1.2 Etapes de la fabrication du ciment

a) Les matières premières et leur extraction

La presque totalité des matières premières est extraite dans des mines ou des carrières, généralement à ciel ouvert. Les opérations nécessaires comportent : le forage dans la roche, l'abattage à l'explosif, l'excavation, le transport et le concassage.

Les principales matières premières (pierres calcaires, marnes crayeuses et schistes argileux ou argiles) sont extraites dans des carrières généralement proches de l'usine. Après un concassage primaire, les matières premières sont transportées vers l'usine où elles sont stockées et préparées. D'autres matériaux tels que la bauxite, le minerai de fer, le laitier de haut fourneau ou le sable de fonderie sont approvisionnés par d'autres sources [35]

b) Stockage et préparation des matières premières

Intervenant avant la cuisson du cru dans le four, la préparation des matières premières est une opération très importante, car elle garantit la constance de la composition chimique du cru et permet d'obtenir une poudre de la finesse requise.

- **Stockage des matières premières**

L'utilisation de halls de stockage dépend des conditions climatiques et de la quantité de matière fine (farine ou cru) produite par l'installation de concassage. Pour une usine d'une capacité de production de 3 000 tonnes/jour, ces bâtiments peuvent contenir de 20 000 à 40 000 tonnes de matériaux. La composition chimique des matières premières introduites dans le four doit être la plus homogène possible, ce qui est obtenu en contrôlant la charge dans le broyeur à cru. Si la qualité des matériaux extraits des carrières est variable, il est possible de procéder à un pré-mélange en les disposant en couches successives selon la longueur ou la circonférence du hall de stockage et en les prélevant perpendiculairement à l'axe des couches. Quand la composition chimique des matériaux extraits est relativement homogène, des systèmes plus simples de stockage et de reprise sont suffisants. Les matières premières utilisées en faibles quantités, les additions minérales par exemple, peuvent être stockées dans des silos ou dans des stockages souterrains. Toutes les matières premières potentiellement nocives pour la santé des personnes ou l'environnement doivent être stockées et préparées dans les conditions particulières appropriées[35].

- **Broyage des matières premières**

Le pesage et le dosage précis des matériaux introduits dans le broyeur sont importants, car ils déterminent la constance de la composition chimique du cru, essentielle pour la stabilité de fonctionnement du four et pour l'obtention d'un ciment de qualité. Le pesage et le dosage jouent aussi un rôle important pour l'efficacité énergétique de l'installation de broyage. Le plus utilisé des équipements de pesage et de dosage des matières premières alimentant les installations de broyage est le tablier d'alimentation suivi par le tapis peseur.

Un équipement de granulation est recommandé dans certains cas à l'étape finale du procédé de préparation du cru, notamment lorsque la cuisson s'effectue dans un four à lit fluidisé

CHAPITRE I

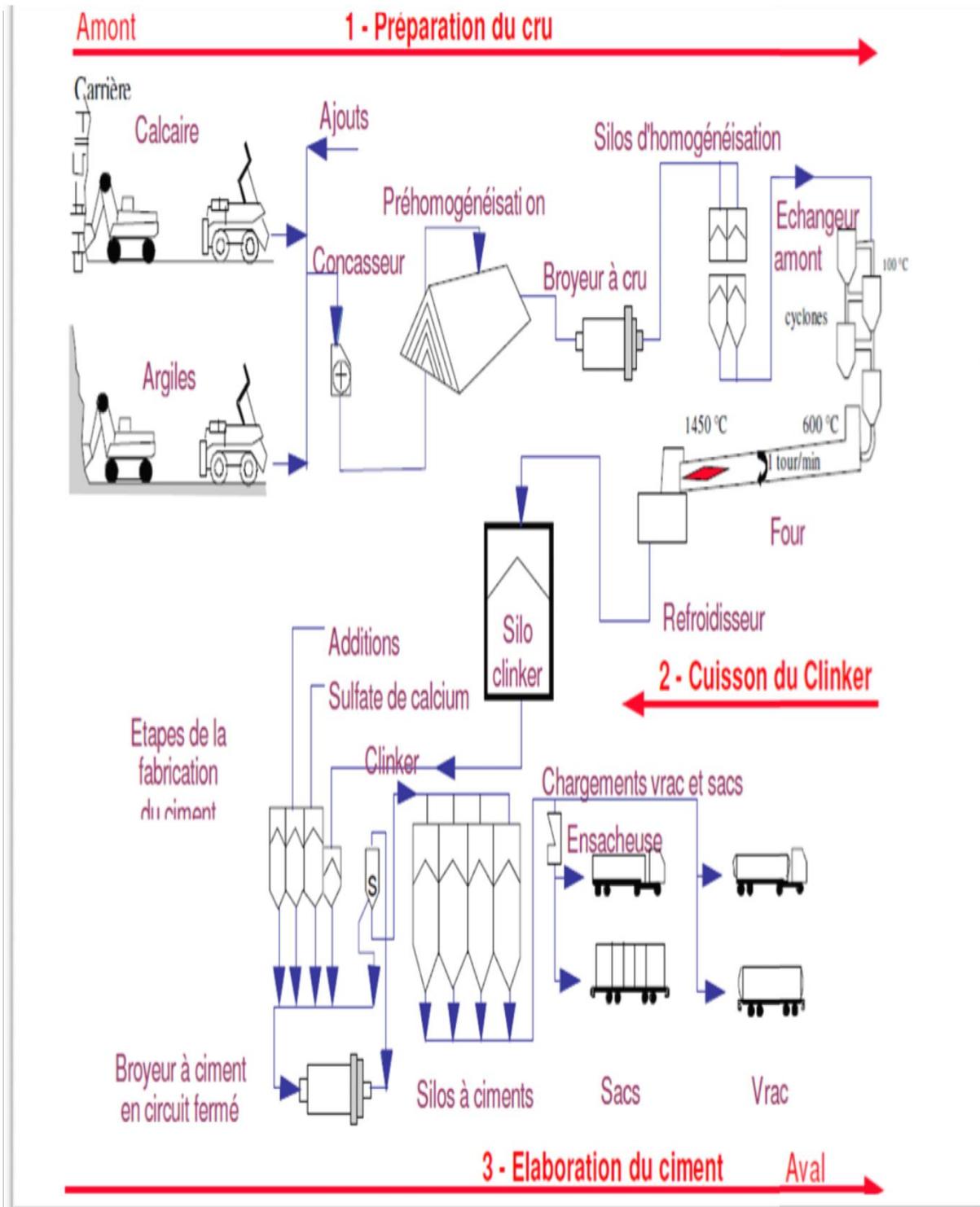


Figure I-3 :Schéma de fabrication du ciment [35].

- **Broyage des matières premières pour procédés en voie sèche et semi-sèche**

Les matières premières, dans des proportions soigneusement contrôlées, sont broyées et homogénéisées de façon à former un mélange de composition chimique requise. Dans la voie sèche et semi-sèche, elles sont broyées en poudre fine et séchées principalement à l'aide des gaz chauds du four et/ou de l'air d'exhaure du refroidisseur. Un four auxiliaire peut être nécessaire pour fournir le complément de chaleur nécessaire si les matières premières contiennent une forte proportion d'humidité et pour le démarrage du four [35].

- **Broyage des matières premières préparées en voie humide ou semi-humide**

Le broyage humide est réservé aux matières premières préparées en voie humide ou semi-humide. Leurs composants sont broyés avec de l'eau pour former une pâte. Pour obtenir le degré de finesse requis et satisfaire aux critères de qualité actuels, les industriels privilégient l'utilisation d'installations de broyage en circuit fermé [35].

c) **Homogénéisation et stockage du cru ou de la pâte**

Dans la voie humide, le cru est broyé et malaxé avec de l'eau pour constituer une pâte liquide qui est homogénéisée et stockée dans de grandes cuves cylindriques. Cette pâte est ensuite introduite dans la partie supérieure du four.

Dans la voie sèche, le cru est séché puis broyé. Il est ensuite homogénéisé dans de grands silos. Il est enfin introduit sous forme pulvérulente dans une tour de préchauffage où la décarbonatation se déroule partiellement, avant d'entrer dans le four proprement dit.

d) **Cuisson du clinker**

Il s'agit de l'opération la plus importante du procédé de fabrication en termes de potentiel d'émissions, de qualité et de coût du produit. Le cru (ou la pâte pour la voie humide) est introduit dans le four où il est séché, décarbonaté et clinkérisé pour donner le clinker, ce dernier est refroidi par l'air avant d'être stocké. Pendant la cuisson de clinker, de hautes températures sont requises pour transformer le cru en clinker. La température de la charge du four dans la zone de clinkérisation des fours rotatifs doit impérativement être maintenue entre 1 400 et 1 500 °C et celle de la flamme à 2000

°C environ. Le clinker doit également cuire en milieu oxydant ; c'est pourquoi un excès d'air est requis dans la zone de clinkérisation d'un four à ciment. Dans tous les fours, les gaz résiduels traversent un équipement de réduction de la pollution de l'air (filtre électrostatique ou filtre à manches) avant d'être envoyés vers la cheminée principale. Dans la voie sèche, la température des gaz peut être relativement haute et cette chaleur peut être réutilisée dans le broyeur à cru quand il est en marche (fonctionnement compound). Quand il est arrêté (fonctionnement direct), les gaz passent en général dans une tour de conditionnement où ils sont refroidis par un brouillard d'eau avant de passer dans le collecteur de poussières, à la fois pour réduire leur volume et pour améliorer leur aptitude à la séparation. Tous les composants organiques des matières premières peuvent libérer du monoxyde de carbone mais celui-ci peut aussi apparaître en cas de combustion incomplète du combustible. Les matières premières rejettent du monoxyde de carbone pendant le préchauffage ; ce gaz est rejeté avec les gaz résiduels du four. Le refroidisseur à clinker fait partie intégrante du four et a une influence déterminante sur les performances et l'économie de l'installation de préparation à hautes températures. Sa fonction est double : valoriser le maximum de chaleur dans le clinker chaud (1 450 °C) pour le recycler dans le procédé et abaisser la température du clinker à un niveau compatible avec le bon fonctionnement des équipements aval[35].

e) Broyage et stockage du ciment :

1. Stockage du clinker :

Le clinker et les autres constituants du ciment sont stockés dans des silos ou dans des hangars fermés. Si les stocks sont très importants, ils peuvent être entreposés à l'extérieur à condition de prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter l'envol de poussières.

2. Broyage du ciment :

Le ciment Portland est obtenu par broyage et mélange de clinker et de sulfates comme le gypse et l'anhydrite. Les ciments composés contiennent d'autres constituants comme du laitier granulé de haut fourneau, des cendres volantes, des pouzzolanes naturelles ou artificielles, des calcaires ou des fillers inertes. Ces constituants sont broyés avec le clinker ou doivent être séchés et broyés séparément (les stations de broyage peuvent être implantées ailleurs que sur le site de production du clinker). Le type de ciment à fabriquer détermine le choix du procédé et celui de l'installation de broyage. L'aptitude au

broyage, l'humidité et le comportement à l'abrasion des constituants du type de ciment fabriqué sont tous particulièrement importants.

3. Stockage du ciment :

Les différents types de ciments sont stockés dans des silos différents, mais il faut souvent plusieurs silos pour stocker un type donné de ciment. Cependant grâce aux nouvelles conceptions, il devient possible de stocker des ciments différents dans un même silo.

f) Conditionnement et expédition

Le ciment est chargé directement en vrac dans des camions citernes, des péniches ou des wagons ou envoyé dans un atelier d'ensachage [35].

I.5.7.1.1.3 Caractérisation du ciment

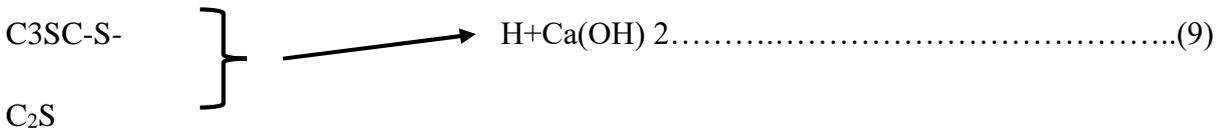
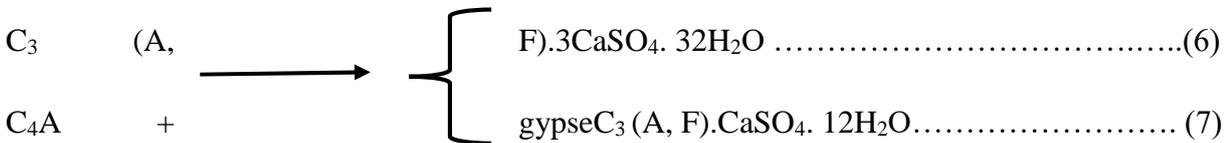
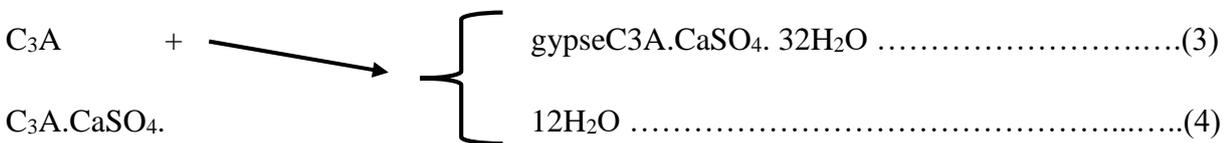
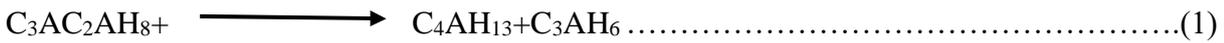
Le ciment portland artificiel (CPA) est le plus courant, il est constitué de 95 % à 100 % de clinker. Dans les ciments composés, le dosage en clinker est de l'ordre de 65 % à 94 % pour les classes CPJ (ciment portland composé) et descend jusqu'à 5 % dans les CLK (ciment au laitier de haut fourneau). Le clinker est le résultat de la cuisson d'un mélange d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile dont les oxydes se combinent au cours de la cuisson pour former :

- Le silicate tricalcique, $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S : 40-70 0/0
- Le silicate bicalcique, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S : 15- 30 0/0
- L'aluminate tricalcique, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A : 5-10 0/0
- L'alluminoferrite de calcium, $4 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF : 5-15 0/0
- Le gypse ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) est ajouté au clinker pour régulariser la prise de ciment [36].

La composition de clinker peut varier suivant les matières premières utilisées

I.5.7.1.1.4 Hydratation du ciment portland

Le mélange du ciment Portland et de l'eau s'apparente à un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l'eau, sont le siège ou l'origine de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution, de solvataion ou de cristallisation. Les mécanismes d'hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants [37].



Les aluminates C₃A et C₄AF réagissent, formant immédiatement des hydrates d'aluminates de calcium (1 et 2). Lorsque des sulfates (issus du gypse) entrent en solution, ils réagissent avec ces aluminates pour les envelopper d'hydrates de sulfoaluminates de calcium appelés ettringite (3 et 6). Ce dernier composé, très peu soluble dans la solution basique de gypse, ralentit l'hydratation des grains de ciment. Quelques heures après l'ajout de l'eau, la quantité de sulfates de calcium disponible est faible, l'ettringite réagit alors avec les aluminates de calcium (C₃A) et se transforme en monosulfates (4 et 7).

Le C_3A réagit avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (5 et 8)[38].

Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste. Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent, plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : un gel de silicate de calcium hydraté, la tobermorite encore désignée par C-S-H selon sa composition stœchiométrique approximative, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (9). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H [39].

En résumé, l'hydratation du ciment conduit à l'obtention de trois types de produits dont les proportions sont rapportées dans le tableau I.9.

Tab I.9 : Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment Portland [36].

Constituants	Sulfo-aluminates de calcium ettringite et monosulfates	Tobermorite C-S-H	Portlandite $Ca(OH)_2$
Proportion dans le ciment hydraté	20-30%	50-70%	5-15%

I.5.7.2 Avantages de la stabilisation et de la solidification au liants hydrauliques- ciment

La stabilisation/solidification au ciment protège la santé de la population et l'environnement, en fixant des contaminants dangereux dans la matière traitée. L'efficacité du ciment comme moyen de stabilisation ou de solidification est démontrée par plus de 50 ans d'utilisation dans des projets de toutes sortes. Le ciment est un produit générique, qu'on peut facilement se procurer n'importe où au pays, en petite ou en grande quantité. La matière contaminée traitée au moyen des techniques s/s peut être réutilisée sur place, ce qui permet d'éviter d'avoir à se procurer du remblai pour la remplacer et à payer son transport, ainsi que de réduire la demande à laquelle doivent satisfaire les sites d'enfouissement dont la capacité est limitée. L'utilisation de ciment peut réduire l'augmentation de volume comparativement à celle qui découle de l'emploi d'autres réactifs

Conclusion

Les déchets constituent un réel problème, inhérent à toute vie biologique et à toute activité industrielle, agricole ou urbaine, et à ce titre, la recherche de solutions est une vraie nécessité pour les collectivités. La stabilisation/solidification d'un déchet à l'aide d'un liant hydraulique s'est avérée être la meilleure solution de traitement de déchets dangereux, en raison des avantages qu'elle offre comparés aux autres techniques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : M.Tabet Aoul «Types de Traitement des Déchets Solides Urbains Evaluation des Coûts et Impacts sur l'Environnement » Document. 2001. 97,102 p.
- [2] :BENHIZIA.L ET MADOULI.I.Stabilisation/Solidification d'un déchet réel par un liant hydraulique avec l'ajout d'un géopolymère synthétisé. Mémoire de fin d'étude. Valorisation des ressources minérales. Université Abderrahmane Mira Bejaia 2015-2016.
- [3] : MEHU, J. ET PERRODIN, Y. Etude comparative et critique des normes et procédures Retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés. Villeurbanne (Fr) : RE.CO.R.D, 1991.128 p, Rapport N° 91-302.
- [4] : KHOUAN.F, LEBDIRI.Z.Caractérisation et utilisation de poussières de four de ciment CKD dans la stabilisation /solidification des déchets de l'unité B.C.R bordj-ménaiel boumerdés .thème, Université Abderrahmane Mira de Bejaia.2016.
- [5] : Journal officiel de la république algérienne n°27 :4 rabie el aoul 1426 13 avril 2005.
- [6] : Les déchets inertes Les installations de stockage de déchets inertes ISDI 1 er et 2 DDTM 64 SDREM – 1er et 2 décembre 2014 L. consulté 20 mars 2020.
- [7] : Les déchets spéciaux <http://www.sydom-aveyron.com/dechets-speciaux/>consulté 20 mars 2020.
- [8] : FNADE : Muriel Morcet (mmocet @ cgea.Fr). Éco- profil du stockage des déchets dangereux en sites collectifs en France.
- [9] : B.SAVARY, R.VINCENT, C.RODRIGUES, A.CHOLLOT.Caractérisation des risques chimiques professionnels de la filière de gestion des déchets : Analyse a priori des risques potentiels.
- [10] : AHMED ADDOU, professeur d'université de Mostaganem. « Développement durable, traitement de déchets, valorisation, élimination», édition Ellipses, Algérie, 25 juillet 2009.
- [11] : H. LACHI. Caractérisation physico-chimique des déchets industriels stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques-pats à ciment. Mémoire de fin d'étude (master II) ; Génie des procédés. Université Abderrahmane Mira – Bejaia : 2011-2012.

- [12] : BENYOUB.A, BERKOUKI. A, Impact de la Stabilisation/Solidification sur la cinétique de relargage des métaux lourds dans les matériaux poreux. . Mémoire de fin d'étude (master II) ; Génie des procédés. Université Abderrahmane Mira – Bejaia : 2013.
- [13] : MARTIN, S., GRISWOLD, W., Human Health Effects of Heavy Metals. Environ. Scien.And Technol. Bri. For Citizen. 2009, p15, 1-6.
- [14] : SOUSSOU, S. Adaptation de la symbiose Fabacées-rhizobium aux sites miniers : Absorption du zinc par Anthyllis vulneraria et analyse de la diversité des bactéries symbiotiques d'Hedysarum coronarium, Thèse de Doctorat ; Sousse, Tunis. 2013, 190p.
- [15] : Berabez. S, Yasri.B, Effet double de la substitution du ciment par le marbre et de remplacement de l'eau de gâchage par lixiviat issu de déchet ENIEM sur l'efficacité de procédé stabilisation/solidification. Mémoire de fin d'étude (master II) ; Génie des procédés. Université Abderrahmane Mira – Bejaia : 2017-2018.
- [16] : M.GERARD.Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé : rapport d'information n° 261 :5 avril 2001.
- [17] : Institut numérique : 20 février 2014
- [18] : Sénat. «Caractérisation des métaux lourds. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé».
- [19] : Impact du chrome sur la santé et sur l'environnement.
- [20] : JEAN, AMEL, Chrome.Encyclopaediauniversalis [en ligne], consulté le 7 avril 2020 :URL.
- [21] : Wikipedia 2020.
- [22] : Nickel, futura-sciences, tous droits réservés groupeMadeln Futura.2001-2020
- [23] : Union des professeurs de physique et de chimie.
- [24] : Kenza soufi. les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement santé. Bio-ressources :le blog développement durable et énergies renouvelables, 24 décembre 2018.
- [25] : MAGALI SAMMUT.Spéciation du cadmium , du plomb et du zinc dans les poussières d'émission atmosphériques d'origines sidérurgique – Approche de l'impact toxicologique des poussières. Thèse doctorat .Géosciences de l'Environnement. Université Paul Cézanne AIX-MARSEILLE III 2017.

- [26] : FREEMAN, H. M HARRIES, F. Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics. In: Hazardous waste remediation - Innovative treatment technologies. Pennsylvanie (USA), p.261, (2005).
- [27] : Christelle SING-TENIERE. Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux. Thèse sciences et techniques du déchet, n° d'ordre 98 ISAL 0020. L'institut national des sciences appliquées de lyon , 1998.
- [28] : A Jean-Emmanuel Aubert LMDC. INSA/UPS. 135, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex.
- [29] : AFNOR. Liants Hydrauliques: Définition, Classification et Spécifications des Ciments. NF P15-301, Paris: AFNOR, 1981, pp. 1-11.
- [30] : AFNOR, 1994 b ; Diet, 1996 ; Imyim, 2000 ; Fantozzi-Merle, 2003).
- [31] : AFNOR. Liants Hydrauliques, Définition, Classification et Spécification des Ciments. Normalisation française. P 15-301. Paris: AFNOR, 1994, pp. 1-11.
- [32] : Sheriff, T. S., Sollars,C.J., Montgomery,D.M., and Perry,R. Modified Clays for Organic Waste Disposal. Environmental Technology Letters, 1987, Vol. 8, pp. 501-514.
- [33] : Imyim, A., Moszkowicz, P., Tiruta-Barna, L., Sanchez, F., Barna, R., and Mehu, I. Mise au point d'une boîte A outils de tests de lixiviation pour l'évaluation du flux de polluants émis d'un déchet solide .Déchets-Sciences et Techniques, vol. 18, 2000. pp. 15-23.
- [34] : Conner, J. R., Cotton,S., and Lear,P.R. Chemical Stabilization of Contaminated Soils and Sludges Using Cement and Cement By-Products. In: Proceeding of First International Symosium: "Cement Industry to Waste Management". 1992, pp. 73-97.
- [35] : COMMISSION, E. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles industries du ciment, de la chaux et de la magnésie. Ministère de l'énergie et du développement durable et de la mer en France, Paris, p. 10-121, (2010).
- [36] : Karim MOUSSACEB ET Djoudi merabet, homogenization and management of cement quality from Raw materials to the finished product using à numerical method of mixture calculation, Arab J-Sci Eng, 2012,vol 37,pp.41-57.
- [37] : SPENCE. R.D, GILLIAM. T. M, MRGANE, I.L, AND OSBORNE. . Stabilization/solidification of wastes containing volatile organic compounds in commercial cementations waste forms» Philadelphia: ASTM, p. 61, (2000).

[38] : ICR Research-corporate, profiles, International, cement Review, 2008, August, pp.1829.

[39] : KLEMM, W. 1993, " Cement kiln dust: a look at its uses and characteristics ", Proceedings of the 29th International cement seminar, U.S.A.

CHAPITRE II
PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Chapitre II

Protocoles expérimentaux

Introduction

Notre travail consiste à étudier le comportement des métaux, dans des conditions de contact liquide/solide, des polluants contenus dans les matériaux poreux élaborés à base de liant hydraulique. Dans ce chapitre, nous exposons les tests expérimentaux qu'on a besoin pour élaborer les paramètres physico-chimiques nécessaires pour étudier le phénomène de lixiviation, avec de l'interprétation de ces tests, qui nous permettront de connaître les propriétés mécaniques et physico-chimiques du contact d'une masse solide avec un liquide. A cet effet, Pour chaque procédure expérimentale nous présenterons son objective et son principe.

II.1 Mise en œuvre de la solidification

II.1.1 Préparation des échantillons

Le ratio eau/ciment (E/C) de ces mélanges est très important, même s'il ne peut pas toujours être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé de solidification. Il conditionne la qualité de pâte et la porosité ouverte du matériau (volume des pores, taille et géométrie des pores, distribution poreuse) ainsi que le taux d'hydratation à 7 et à 28 jours. Un ratio de 0,5 permet de favoriser la diffusion ; ce qui permet d'obtenir une capacité constante sans avoir besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante » [1].

Un problème important qui peut survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de leurs surfaces: le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite (CaCO_3) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation. Ce qu'il nous amène à adapter un mode de préparation des échantillons qui les protègent au maximum de l'air.

Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaires en acier de dimension ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) et l'enrober avec le papier para film, après le démoulage on les enveloppe à nouveau avec le para film et on les garde à l'abri de l'air. Chaque matériau est préparé dans un malaxeur par Gachet. Le ciment et le déchet sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène. Il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour

racier le fond de récipient à l'aide d'une spatule afin que l'hydratation se produise de façon homogène. Après le malaxage, la pâte de ciment est versée dans son moule. Les moules obtenus ont été stocké à labri de l'air à température ambiante (20 ± 3 °C) pendant 28 jours et on a fait des tests a 7 et 28 jours.



Figure II.1 : Malaxeur de laboratoire

II.1.1.1 Préparation des éprouvettes et des fractions granulaires

Après la période de prise (7 et 28 jours), les échantillons sont préparés en vue de la réalisation de tests de lixiviations dynamiques sur les matrices cimentaires ($4*4*16$ cm³) et de tests de caractérisations physico-chimiques du matériau sur granulométrie inférieur à 1 mm.

II.1.1.2 Préparations des matrices monolithiques et des fractions granulaires

Après une période de (28 jours), les échantillons sont préparés en vue de la réalisation de test de lixiviation sur des blocs monolithiques ($4x4x4$) cm³ et des tests de caractérisation physico-chimique des matériaux sur granulats (< 100 µm).



Figure II.2 : Les moules utilisés pour la préparation des matrices cimentaires.

II.1.1.3 Préparations des monolithes

Les cubes monolithiques sont obtenus par tronçonnage à sec des blocs. Ce procédé, qui conduit à un échauffement local, est susceptible de provoquer une carbonisation partielle causée par des composés organiques en surface et peut aussi altérer la matrice minérale. Dans l'éventualité d'une adsorption du polluant il semble préférable de n'utiliser que le cœur du matériau.

II.2 Essais mécaniques

II.2.1 Mesure de résistance à la compression et à la flexion

II.2.1.1 Objectif de l'essai

Il s'agit de définir les qualités de résistance ; c'est-à-dire de déterminer la contrainte de rupture à la traction par flexion et la contrainte de rupture à la compression des mortiers.

II.2.1.2 Définition de l'essai

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ en mortier placé sur deux rouleaux distants de 100 mm. A partir des deux morceaux obtenus par rupture de l'éprouvette de flexion, on effectue l'essai de rupture par compression, en plaçant chaque demi-prisme entre deux plaques carrées de $40 \times 40 \text{ mm}$ qui seront déposées entre les plateaux d'une presse.

II.2.1.3 Principe de l'essai

L'essai consiste à étudier les résistances à la traction par flexion et à la compression d'éprouvettes de mortier.

II.2.1.4 Equipement nécessaire

- Un malaxeur normalisé.
- Des moules normalisés, permettant de réaliser trois (03) éprouvettes prismatiques de section carrée $4 \times 4 \text{ cm}$ et de longueur 16 cm (ces éprouvettes sont appelées « éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ »).
- Une machine d'essais de résistance à la flexion, permettant d'appliquer des charges jusqu'à 10 KN, avec une vitesse de mise en charge de $(50 \pm 10) \text{ N/s}$.

- Une machine d'essai à la compression, permettant d'appliquer les charges jusqu'à 150 KN avec une vitesse de mise en charge de (2400 ± 200) N/s. Cette machine est équipée d'un dispositif de compression.

II.2.1.5 Malaxage des mortiers

Ces mortiers sont malaxés pendant 4 minutes conformément aux prescriptions de la norme :

- On introduit l'eau en premier dans la cuve du malaxeur (figure II.1), y on verse ensuite le ciment, aussitôt après, on met le malaxeur à vitesse lente.
- Après 30 s de malaxage, on introduit régulièrement le sable, le déchet et les fibres pendant les 30 s qui suivent. On met alors le malaxeur à sa vitesse rapide et on continue le malaxage pendant 30 s supplémentaires.
- On arrête le malaxeur pendant 1 min 30 s. Pendant les 15 premières secondes, on enlève au moyen d'une raclette tous le mortier adhère aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le de celui-ci.
- On reprend ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60 s.

II.2.1.6 Moulage des éprouvettes

Avec le mortier préparé pour chaque série d'éprouvette, on remplit le moule $4 \times 4 \times 16$ cm³.

II.2.1.7 Démoulage des éprouvettes prismatiques

Le démoulage est exécuté entre 20 et 24 heures après la mise en moule. Le démoulage doit être effectué avec précaution.

II.2.1.8 Essai de rupture par flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de $(4 \times 4 \times 16)$ cm³ en mortier placé sur deux roulant distant de 100 mm .En veillant à ce que l'axe longitudinal de l'éprouvette soit dans le plan de flexion de l'appareil. On actionne la machine qui va appliquer une charge progressive et continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture (figure II.3). Ensuite, on récolte les résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes qui sont

données directement par la machine d'essai. Cette contrainte est appelée résistance à la traction par flexion et si F_f est exprimée en Newton, R_f est exprimée en MPa. La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée en augmentant progressivement la charge de rupture F_f . Présenté sur la figure II.3.

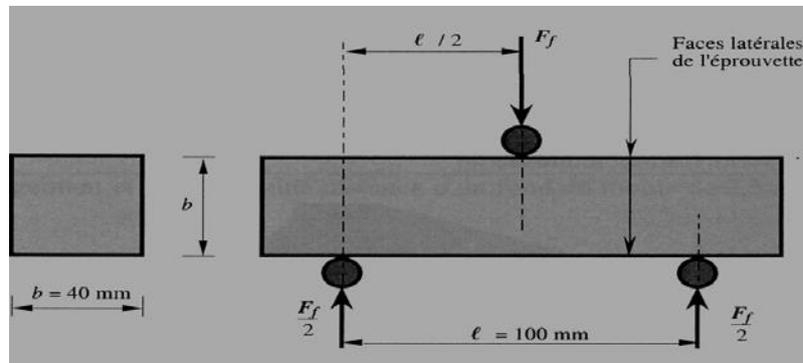


Figure II-3 : La rupture des éprouvettes [2].

II.2.1.9 Essai de rupture par compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du demi-prisme, de chaque éprouvette obtenu après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier. Elle est disposée de telle sorte que la section comprimée soit de $(4 \times 4 \text{ cm}^2)$. A l'aide de la machine on presse la demi éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à rupture de l'éprouvette. On lit sur la machine la charge de rupture F_c et la contrainte de rupture R_c . Cette contrainte est appelée résistance à la compression et si F_c est exprimée en Newton, R_c est exprimée en MPa.

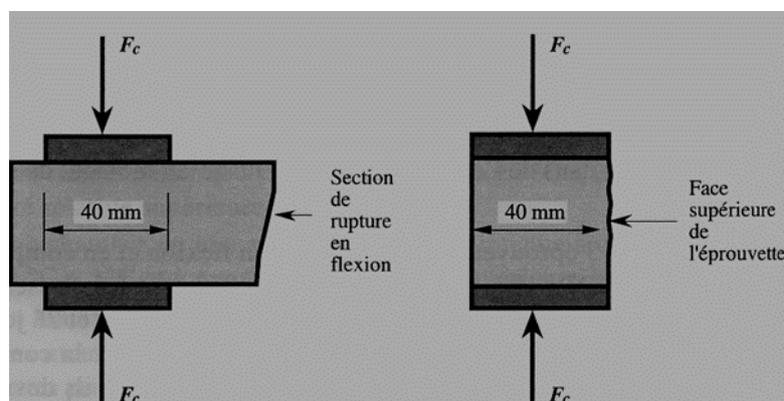


Figure II.4 : Application des forces de compressions.



Figure II.5 : Machine de compression et flexion sur les ciments (Control) type 65-113M1.

II.2.1.10 Préparation de la poudre à analyser

Les matériaux granulaires sont obtenues par broyage à sec jusqu'à une granulométrie inférieure à $100\ \mu$

1. **Echantillonnage** : Avant de procéder à une analyse quelconque d'un échantillon solide, celui-ci doit subir un traitement mécanique qu'est la phase la plus délicate pour obtenir un échantillon représentatif. Pour atteindre ce but, nous appliquons les différents procédés mécaniques suivants :
2. **Concassage** : Cette opération sert à réduire les dimensions des blocs de matière première à une granularité de l'ordre de quelques millimètres.



Figure II.6 : Concasseur fritch.

3. **Broyage** : C'est une opération qui consiste à réduire les tailles des grains de la matière première à une granularité assez fine pour atteindre les dimensions de l'ordre de micromètres. Cette opération est réalisée grâce à un broyeur à mortier.

4. **Tamissage** : Le tamissage est basé sur la répartition des grains d'un échantillon à l'aide d'une série de tamis de norme AFNOR de classes dimensionnelles différentes à travers des ouvertures de mailles plus réduites. Ces ouvertures sont formées par des mailles carrées faites dans des toiles métalliques.



Figure II.7 : Tamiseuse.

5. **Homogénéisation** : C'est un procédé mécanique qui consiste à mélanger l'échantillon de manière à le rendre homogène.
6. **Quartage** : La matière finement broyée est mise en forme d'un cercle partagé en quatre parties égales, dont nous prenons les deux parties opposées. C'est une opération de réduction de poids de l'échantillon souhaité pour l'analyse. Sa réalisation, nécessite application de la loi de Richards donnée par la relation (figure II.8)

$$Q \geq Kd^2 \dots\dots\dots \text{II.08.}$$

Q : poids de l'échantillon.

K : coefficient de la répartition de l'échantillon

d : diamètre de plus gros grain.

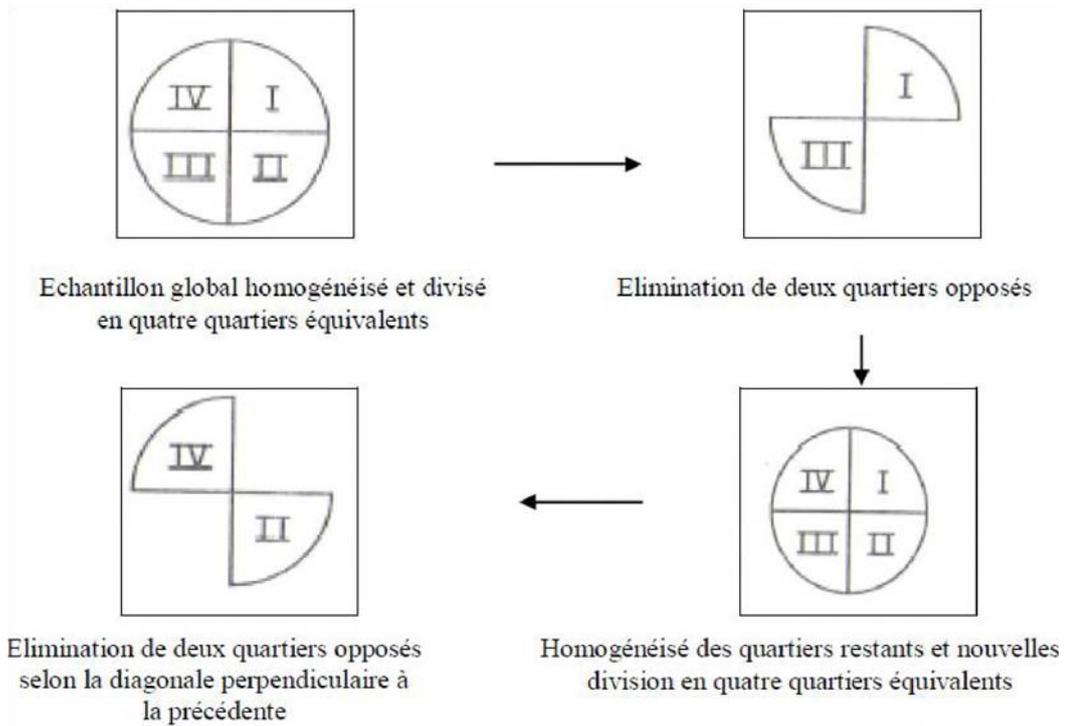


Figure II.8 : Schéma de quartage.

a) **Représentativité de l'échantillon**

Soit : la représentativité d'un échantillon est déterminée par la loi de richards [3] :

$$Q = p$$

$$Kd = p'$$

$Q \geq Kd^2 \Rightarrow p \geq p'$ la loi de richards est vérifiée donc l'échantillon est représentatif.

b) **Réduction sans broyage**

$$Q \geq Kd^2 \Rightarrow m \leq Q / Kd^2 \text{ et } m = 2^n \Rightarrow \ln m = n \ln 2 \Rightarrow n = \ln m / \ln 2.$$

n : le nombre de quartage qui vérifie $(m=2^n) \leq Q / Kd^2$.

II.2.2 Détermination du temps de début et de fin de prise des matériaux S/S

Il est nécessaire de connaître le début et la fin de prise des pâtes de ciment (des liants hydrauliques) afin de pouvoir évaluer le temps disponible pour la mise en place correcte des mortier et

des bétons qui seront ensuite confectionnés. Les essais se font à l'aide de l'aiguille de Vicat qui donne deux repères pratiques : Le début de prise et la fin de prise.

II.2.2.1 Principe

La méthode de détermination du temps de début et de fin de prise « Vicat » a été utilisée pour caractériser l'influence de l'ajout des RFB sur l'hydratation des mortiers modifiés. L'essai consiste à suivre l'évolution de la consistance d'une pâte normalisée en fonction du temps.

II.2.2.2 Mode opératoire

L'appareil utilisé est l'appareil de Vicat équipé d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre et un moule tronconique ($h=40$ mm, $d_1=70$ mm et $d_2=80$ mm). Quand sous l'effet d'une charge de 300 g l'aiguille s'arrête à une distance $d=4 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ du fond du moule, on considère que la prise du matériau a commencé, et cet instant est appelé le « début de prise ». Le temps de « fin de prise » est atteint lorsque l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0,5 mm. Trois essais simultanés à l'aiguille Vicat ont été réalisés sur chaque matériau S/S.

II.3 Méthodes physiques d'analyses

II.3.1 Analyse par diffraction des rayonnements X (DRX)

II.3.1.1 Principe et mode opératoire

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés. Elle s'applique sur des poudres ou des échantillons massifs pour déterminer la nature des phases minérales cristallines. Actuellement la diffraction des rayons X intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopique. Les rayons X sont indissociable de quelques grands noms de la physique tel Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale[4].

La condition de la réflexion est donnée par l'équation de Bragg.

$$n\lambda = 2d.\sin\theta$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

d: Distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

n: L'ordre de diffraction.

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle à la longueur d'onde $1,54051 \text{ \AA}$, produit par une anticathode de cuivre, à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X diffractés au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de l'échantillon dont l'angle d'incidence égale 2θ mesurée par le déplacement du compteur (figure II.9). Cela a pour conséquence la production d'un spectre continu sur lequel se détachent les raies caractéristiques de l'échantillon analysé.

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi quantitatives, en considérant que l'intensité d'une raie est proportionnelle à la quantité de la substance correspondant dans l'échantillon. Cependant, les substances mal cristallisées ou amorphes ne pourront pas être observées par cette technique

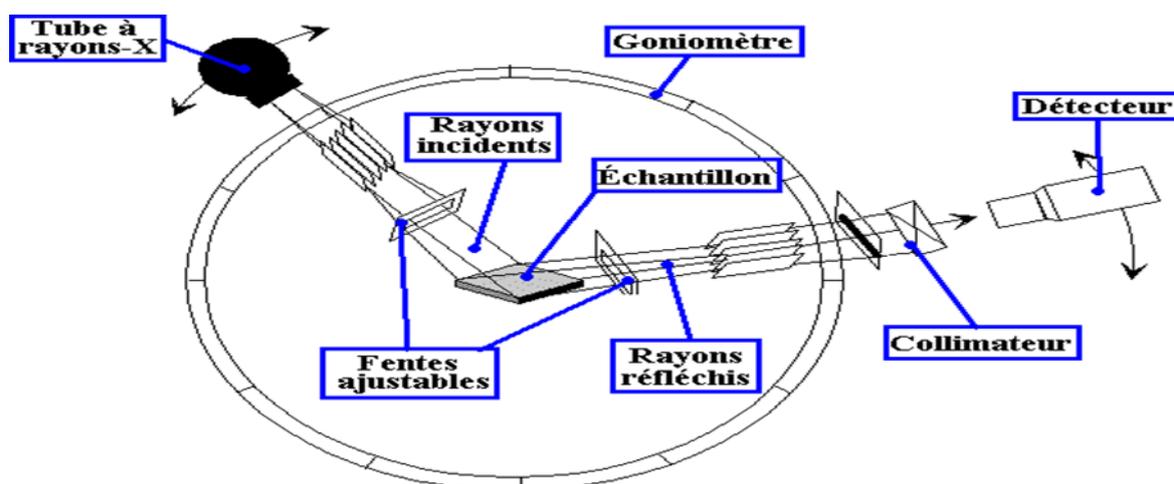


Figure II.9 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons poudre [4].

II.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le principe du balayage consiste à explorer par lignes successives et point par point, la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface de l'échantillon. Le MEB permet d'obtenir une image réfléchie (agrandi jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails, comme l'effet profondeur, impossible à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites [5].

II.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température qui peut aller de 20 à 1000 °C en présence de gaz inerte (Azote).

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. L'étude thermique a été réalisée sur un appareil SETARAM TG-DTA 92, sous un flux d'azote dans un intervalle de température compris entre 20 et 1000 °C, avec une vitesse de montée 20 °C/min.

II.3.3.1 Principe

L'appareillage est constitué principalement d'une thermobalance, connecté par un circuit électrique à une unité d'acquisition de données assistée par ordinateur, qui permet d'enregistrer et de tracer des thermogrammes d'un échantillon solide préalablement broyé sous forme de poudre fine. Ces courbes représentatives Poids / Température, sont sous l'aspect de plusieurs paliers (ou le poids est constant malgré la variation de la température). Chacun d'eux correspond à une perte en poids due à l'évaporation d'éléments plus ou moins volatils, tels que l'eau d'hydratation (à 100 °C), l'eau de constitution (à partir de 200 °C), les matières organiques (200 °C – 500 °C) et à des changements de structures tel que la décarbonatation et de phases. La perte en poids Δm , est donnée par la relation suivante [6]:

$$\Delta m \text{ (mg)} = M_0 - m$$

M_0 : poids en mg de l'échantillon avant l'analyse.

m : poids en mg de l'échantillon après l'analyse.



Figure II.10 : Thermobalance SETARAM [6].

II.3.4 Analyse par Infra-Rouge (IR)

La technique Infra-Rouge (IR) vient compléter l'analyse par diffraction des rayons X dans l'étude des matériaux mal cristallisés. Cette méthode d'analyse est non destructive pour l'échantillon. Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert par Frédéric Wilhem Herschel en 1800. La première hypothèse sur l'existence d'une relation entre le spectre IR et la structure chimique appartient à Abney et Festing qui, en 1881, ont montré que les différents groupes fonctionnels se caractérisent par des bandes en infrarouge, de sorte que l'apparition de certaines bandes dans le spectre correspond nécessairement à la présence de certains groupes fonctionnels dans la molécule.

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse exploitée surtout dans l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule organique. Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, nous constatons pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations et de rotation caractéristique des différentes liaisons chimiques.

Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit.

Le plus souvent pour des comparaisons des spectres des produits avec des témoins.

II.3.4.1 Intérêt d'un spectre Infra-Rouge (IR)

L'intérêt principal d'une étude d'une molécule organique par IR est :

1. **L'analyse qualitative** : Les spectres infrarouges peuvent identifier des substances pures, ou détecter et identifier des impuretés, le spectre d'absorption IR d'un composé pur consiste en une sorte d'empreinte digitale de ce corps ainsi pour identifier une substance pure, il suffit d'établir son spectre IR et de le comparer à ceux des divers composés possibles.
2. **L'analyse quantitative** : Pour calculer la concentration de la substance à analyser ou à étudier, nous utilisons la loi de BEER LAMBERT.

$$\text{Log } I_0/I = \xi \cdot C \cdot L$$

Avec:

I_0/I : L'absorbance.

L: L'épaisseur de la cellule à échantillon (cm).

ξ : Coefficient d'extinction ($\text{mole}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

D'après la loi de BEER LAMBERT, nous constatons que l'intensité du pic est proportionnelle à la concentration de la substance à étudier c'est-à-dire, plus la concentration est grande plus l'intensité du pic augmente, plus la concentration est faible plus l'intensité de pic diminue.

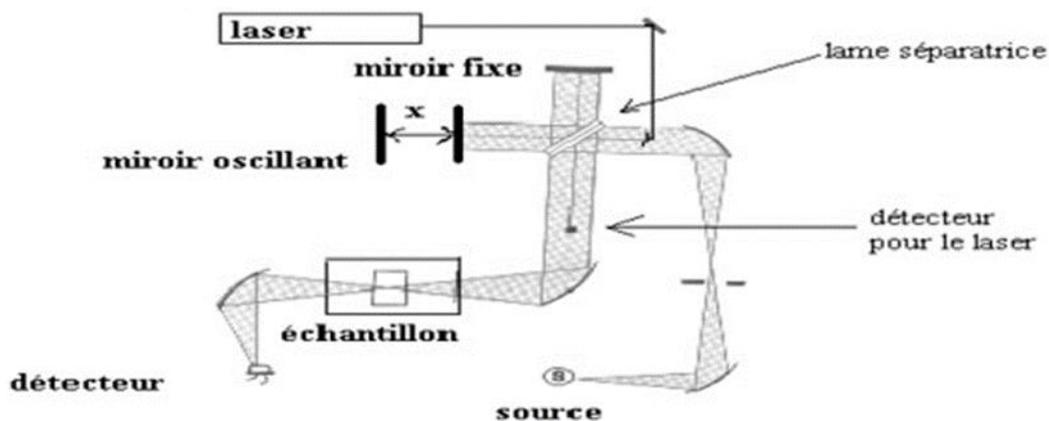


Figure II.11 : Schéma du principe de la spectroscopie IR.

II.4 Méthodes chimiques d'analyses

II.4.1 Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique SAA

Les concentrations des espèces suivies (notamment les métaux lourds) dans les solutions sont mesurées par la SAAF sur un appareil de type Aurora AI 1200. Lorsqu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse sous forme de rayonnement γ .

Lors de procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyse dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée. Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption.

La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'acétylène en présence d'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers de faisceau de la lampe à cathode creuse afin de déterminer leurs concentrations.

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe. Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui déloge des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

Cette absorption est proportionnelle à la concentration en métaux contenue dans l'échantillon suivant la loi de Beer Lambert [7].

$$A = \xi l C = \log I_0$$

Avec :

- A : Absorbance ;
- ξ : Constante caractéristique, dépend de l'atome absorbant en (l /mole.cm) ;
- l : La longueur de la flamme ;

- C : Concentration de solution en élément absorbant ;
- I_0 : Puissance incidente ;
- I : La puissance absorbée.

II.4.2 Comportement des matériaux S/S vis-à-vis des tests de lixiviations

II.4.2.1 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

La méthode TCLP a été développée par le « Resource Conser Act » (RCRA) en 1984 et l'agence de protection environnementale (EPA) américaine comme méthode de détermination de la mobilité des substances organiques et inorganiques présentes dans les liquides, les solides les boues ou les déchets multiphasique. Cette méthode est connue pour sa sévérité en raison de la nature du lixiviant.

II.4.2.1.1 Principe

Le test TCLP vise à caractériser le comportement des échantillons des RFB au cours du temps, nous mettons en contact une quantité de l'échantillon à analyser avec la solution de lixiviation.

II.4.2.1.2 Protocole expérimental

La démarche consiste à mettre en agitation 10 g de l'échantillon à analyser granulométrie inférieure à 1mm dans une solution de lixiviation, le lixiviant est un mélange de 64,3 ml de la soude 1 N et 5,7 ml d'acide acétique 1 N, ajusté avec l'eau distillée jusqu'à 1l de solution. Le pH de la solution de lixiviation est de $4,93 \pm 0,05$, pendant 18 heures, le lixiviat est ensuite filtré à travers un papier filtre de $0,45 \mu\text{m}$, et finalement on détermine la composition du lixiviat, les analyses effectuées sur lixiviat sont récapitulées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Différents analyse physico-chimique des lixiviats obtenus après le test TCLP.

Paramètre	Matériel et réactifs
Dosage des chlorures	Méthode de mohr.
Dosage des sulfates et du chrome (VI)	Spectroscopie UV. Visible.
Dosage du zinc, nickel, cadmium, et du plomb	Spectrophotométrie d'adsorption atomique (SAA)

II.4.2.2 Test de l'influence du pH (IpH)

Ce test a pour but la détermination de la solubilisation des espèces chimiques en fonction du pH, ainsi que la capacité du matériau de neutraliser les solutions acides ou basiques auxquelles il est soumis [8].

II.4.2.2.1 Principe

Le matériau est fragmenté et mis en contact pendant un certain laps de temps avec des solutions acides ou basiques pour un rapport Liquide/Solide (L/S) fixé. Les paramètres expérimentaux sont choisis afin d'atteindre un état stationnaire dans les transferts de masse en fin de période de lixiviation pour des valeurs de pH stabilisées.

II.4.2.2.2 Protocole expérimental

Le test consiste en une mise en contact en parallèle de divers échantillons d'un matériau avec des solutions acides ou basiques de concentrations différentes. La solution de lixiviation est l'eau déminéralisée qui nous permettra d'obtenir le pH naturel du matériau. Les solutions acides sont préparées avec de l'acide nitrique (HNO_3) 1 M et les solutions basiques avec de la soude (NaOH) 0,1 N. Une titration acido-basique s'effectue sur une masse de 10 g de matériau broyé et tamiser à 1 mm après 28 de cure. Initialement, on introduit de l'eau déminéralisée dans un rapport L/S=10 (ml/g) de matériau sec. La totalité du test se fait sous agitation continue dans un récipient fermé pendant 7 jours. Après une période de 48 heures, le pH de la solution de lixiviation est mesuré.

II.4.2.3 Test de l'Eau des Pores (EP)

On distingue plusieurs méthodes de caractérisation de l'eau des pores. L'une consiste en l'extraction de cette eau des pores du matériau et de l'analyser.

II.4.2.3.1 Principe

Le test consiste en une mise en contact de matériau finement broyé et de volumes décroissants d'eau déminéralisée. L'analyse physico-chimique des éluats nous permet de déterminer les tendances d'évolution des paramètres du matériau étudié pour des rapports Liquide/Solide décroissants [9].

II.4.2.3.2 Protocole expérimental

La méthode de caractérisation de l'eau des pores consiste en une mise en contact en parallèle de divers échantillons de matériau (matériau broyé et tamiser à une granulométrie <1 mm) avec de l'eau

déminéralisée pour différents rapports L/S. Des échantillons en poudre sont mis en contact avec des quantités différentes d'eau déminéralisée.

On maintient le test sous agitation pendant une période de 7 jours, les éluats obtenus sont filtrés. Les lixiviats ont alors été filtrés sur une membrane filtrante en acétate de cellulose de porosité égale à 0,45 μm et analysés.

II.4.2.4 Test de Lixiviation sur Monolithe (TLM)

La dynamique du comportement à la lixiviation des matériaux S/S a été étudiée grâce à un essai de lixiviation séquentielle sur monolithe. Ces tests de lixiviation effectués sur les blocs monolithiques sont conformes à la procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques proposée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise et l'Energie (ADEME) [10]. Ce type d'essai peut être réalisé sur matériau granulaire en suspension ou sur bloc massif ou sur matériau granulaire compacté. Les matériaux sont soumis à des renouvellements successifs du fluide d'extraction sous ou sans agitation pour appréhender le comportement à long terme des polluants [11].

II.4.2.4.1 Principe

Pour le test TLM, un bloc monolithique de dimensions connues est mis en contact avec une solution de lixiviation de volume fixe. Le lixiviant est renouvelé à des durées de contact choisies de manière à pouvoir déterminer l'intensité et la dynamique de relargage de certains éléments par l'analyse des lixiviats obtenus.

II.4.2.4.2 Protocole expérimental

Une fois l'échéance de cure atteinte 28 jours, les échantillons sont démoulés. Ils sont tronçonnés en cubes, surfacés et dépoussiérés pour avoir de dimensions finales de 4*4*4 cm^3 . Dans une éprouvette de 1000 ml contenant un volume de solution lixiviante correspondant à dix fois la surface latérale de l'échantillon ($L/S=10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$), on place le cube du matériau F5 %, suspendu à l'aide d'un fil. Les monolithes sont immergés dans deux milieux différents le premier est un milieu neutre constitué uniquement d'eau déminéralisé et le second est un milieu sulfaté (0,352 M de Na_2SO_4). On ferme les éprouvettes afin d'éviter toute pénétration d'air qui pourrait provoquer un phénomène de carbonatation. L'éprouvette est ensuite placée sur une plaque agitatrice à une vitesse de 150 tr/min. Les expériences ont été réalisées à température ambiante ($23 \pm 3^\circ\text{C}$). Le renouvellement de la solution lixiviante est effectué au bout de 6 heures, 18 heures, 1 j, 2 j, 5 j, 7 j, 28 j soit au total une durée de 64 jours à l'échelle

laboratoire qui est équivalente à 96 ans de lixiviation naturelle. Les lixiviats ont alors été filtrés sur une membrane filtrante en acétate de cellulose de porosité égale à 0,45 μm et analysés.

II.4.3 Analyse par Fluorescence X (FX)

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier.

Cette fluorescence, perpendiculaire au faisceau primaire, se diffracte alors sur un cristal analyseur selon la loi de Bragg : Ce mode d'analyse non destructif, réalisable dans la pratique pour tous les éléments à partir du bore ($Z=5$). Cette étape est donc nécessaire afin de quantifier les éléments contenus dans chaque échantillon du matériau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : VIOLAINE, Minjo. Thèse N°[7-2007], Modification de la composition de déchets métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liant hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation, le mars 2007, p 65.
- [2] : PEYRONNARD, Olivier, Apport méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiâtes de boues d'hydroxydes métalliques, Thèse, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Années 2008, page 62, 63,75.
- [3] : D.MERABET et All, Homogénéisation et calcul de mélange des matières premières à ciments, projets de recherche J0601/01/05/1996 et AC39704, Laboratoire de technologie des matériaux, université de Bejaia, 2003.
- [4] : Agence Française de Normalisation Qualité des sols : Sols, sédiments, boues de station d'épuration. Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acide n°X31-151, 1993, p.7-7.
- [5] : RUSTE, J. (2009) Microanalyse X par sonde électronique-Principe et instrumentation. Les techniques de l'ingénieur Doc. P 885.
- [6] : Bhatti, J.I. A Review of the application of thermal analysis to cement-admixture systeme Thermochemica Acta , 1991, V°02, 313 p.
- [7] : M.TARDAT-HENRY, J.PAUL-BEAUDRY, Chimie des eaux, Edition Le Griffon d'argile, livre, 1984, Page 45.
- [8] : Arrêté du 18 décembre 1992. Relatif au Stockage de Certains Déchets Industriels Spéciaux Ultimes et Stabilisés pour les Installation Existantes. Code Permanent Environnement et Nuisances, feuillets 96, 1994, pp. 1894-1989B.
- [9] : PLANEL, D. (2002) Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation des bétons. Dissertation, thèse de doctorat, université de Nantes
- [10] : WANG, DX. ABRIAK, N. ZENTAR, R. (2012) Stabilization / solidification of dredged marine sediments for road construction. Environmental Technology 33:95-101

[11] : LEONARD, SA. STEGMMAN, JA. (2010) Solidification/ stabilization of petroleum drill cuttings: leaching studies. Journal of Hazardous Materials 174:484-491

CHPITRE III
REVUE DE LA LITTERATURE SUR LES
RESULTATS

Chapitre III

Revue de la littérature sur les résultats

Introduction

Dans ce chapitre les performances des procédés de traitement des déchets ultimes par liants hydraulique seront comparées. Une comparaison sur l'étude de stabilisation/solidification des déchets par liants hydrauliques a été réalisée sur les travaux de recherche des tests suivants.

III.1. Discussion des résultats

III.1.1. Caractérisation du déchet brut de l'unité BCR-ALGERIE

III.1.1.1. Mise en solution par attaque acide

Il s'agit d'une mise en solution par attaque d'un échantillon (déchet réel) par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (méthode dite à l'eau régale) selon la norme NF X 31-151 [1]. Cette dernière, permet de suivre le dosage des éléments à savoir : Pb, Ni, Cr, Cu, et par Cr^{+6} spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition chimique de déchet brut [1].

Eléments	Zn ²⁺	Fe ²⁺	SO ⁴⁻	PO ⁴⁻	Pb ²⁺	Ni ^{2°}
Concentrations en (mg/kg)	9,8	86,53	307	2,25	165,5	355,2

Les concentrations obtenues montrent que ce dernier contient de fortes teneurs en nickel, plomb et chrome. Les concentrations sont de l'ordre de 355,2 mg/kg pour le nickel, 165,5 mg/kg pour le plomb et 9,8 mg/kg pour le chrome. Ces concentrations dépassent largement les normes exigées par la réglementation qui sont de 50 mg/kg pour le nickel et le plomb et de 5 mg/kg pour le chrome [2].

III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayonnements X (DRX)

Les résultats de diffraction de spectre DRX du déchet étudié par CHAABANE.L [3], et aussi par BELLACHE.D [4] sont représentés sur la figure III.1

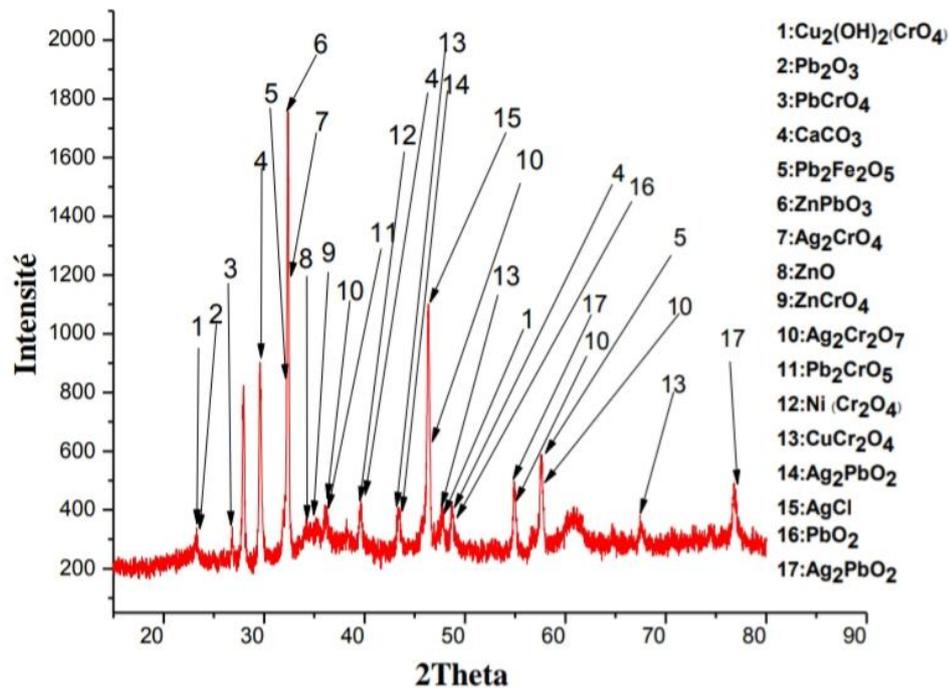


Figure III.1 : Diffractogramme X du déchet brut de l'unité BCR [3] [4].

III.1.1.2.1. Etude comparative

Le diffractogramme obtenu, présenté sur la figure III.1, révèle la présence de métaux lourds au sein des phases minéralogiques identifiées sous forme d'oxydes, et la présence de phases cristallines complexes contenant les éléments chimiques telles que le Nickel, le Plomb, le Chrome et le Zinc.

III.1.1.2.2. Conclusion

Le spectrogramme obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence de plusieurs phases (mentionnée sur le spectrogramme) contenant les éléments chimiques tels que le nickel, le plomb et le chrome. On peut classer le déchet de l'unité BCR étudié parmi les déchets ultimes à l'heure actuel.

III.1.1.3. Analyse par Infra-Rouge (IR)

Les résultats montrent les différentes bandes de vibrations obtenues identifiées pour le déchet sont présentées dans figure III.2 et le tableau III.2 étudié par KHOUAN. F, LEBDIRI. Z [5], et aussi étudié par: LACHI.H [6] Sur la figure III.3 et le tableau III.3.

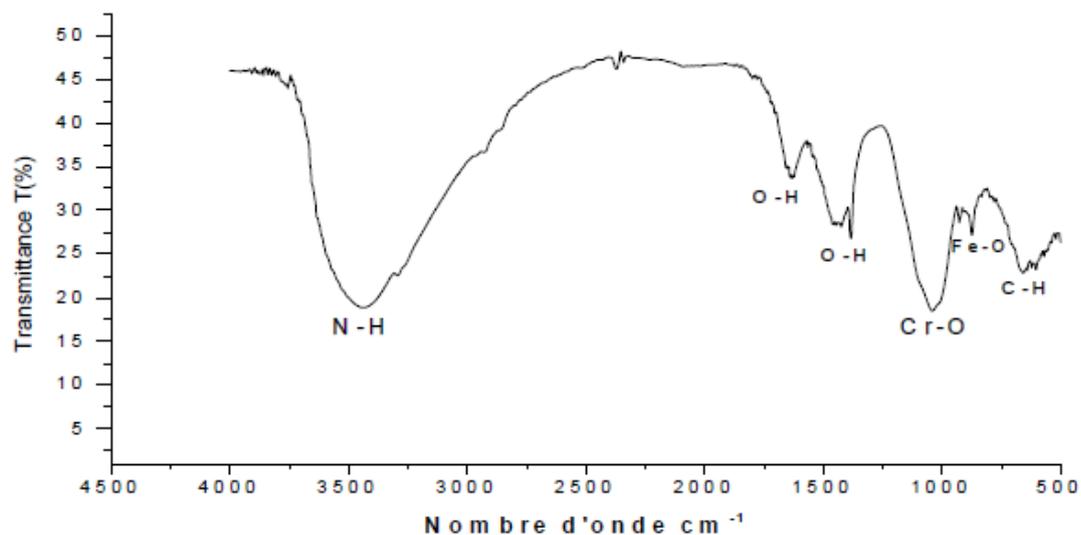


Figure III.2 : Spectre Infrarouge du déchet réel [5].

Tableau III.2 : Les bandes identifiées pour le déchet [5].

Fonction	Bande d'absorption (cm^{-1})
O-H	1456
	1644
C-H	2341
	651
N-H	3428
Fe-O	873
Cr-O	1040

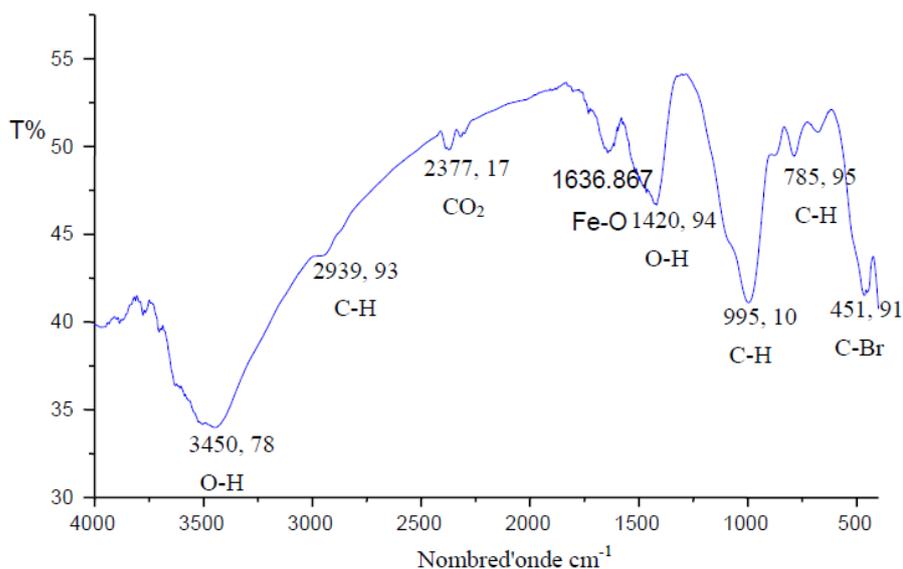


Figure- III.3 : Spectre infrarouge de déchet [6].

Tableau III.3 : Les bandes identifiées par IR du déchet [6].

Fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹
Fe-O	1636.86
C-H	995.1
	785.95
CO ₂	2377.17
C-Br	451.91
O-H	1420.94
	3450.48

III.1.1.3.1. Etude comparative

Les résultats indiquent que le déchet réel, récupéré de l'unité BCR, ne contient pas des matières organiques, étant donné que ces boues hydroxydes sont issues des processus chimiques et électrochimiques, essentiellement des procédés destinés au traitement de surfaces tel que le Nickelage, l'Argentage, etc. Ces derniers ne nécessitent pas l'utilisation de matières organiques.

III.1.1.3.2. Conclusion

A travers cette caractérisation (chimique et minéralogique) du déchet brut de l'unité BCR, on conclut que ce déchet est classé comme un déchet dangereux et ultime dû à la présence des métaux

lourds en grande proportion. A cet effet, le déchet de l'unité B.C.R. doit subir un traitement de Stabilisation/Solidification par les liants hydrauliques afin de diminuer son caractère polluant nocif.

III.1.1.4. Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB)

La Micrographie et spectre EDX d'une vue globale du déchet brut sont représentés sur la figures III.4 est étudié par CHAABANE.L [3] et BELLACHE.D [4].

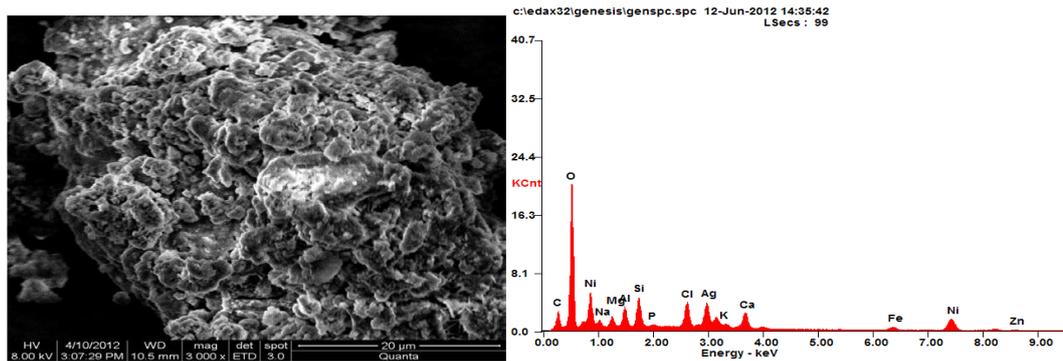


Figure III.4 : Micrographie et spectre EDX d'une vue globale du déchet brut [3] [4].

III.1.1.4.1. Etude comparative

La micrographie obtenue pour le déchet brut par MEB figure III.4 montre une surface hétérogène sous forme de grains de nuance blanchâtres et grisâtres et le spectre EDX obtenus confirme la présence des métaux lourds en grande proportion. L'interprétation du spectre EDX révèle la présence des éléments majeurs à savoir le Ni, le C et le O qui présentent un pourcentage important puisque l'oxygène se trouve dans le plomb sous forme PbO , dans l'argile sous forme AgO et dans Cr_2O_3 comme il est démontré dans la DRX en quantité importante puis par ordre décroissant de pourcentage massique d'autres éléments tel que : Cl, Na, K, Zn.

III.1.1.4.2. Conclusion

Les résultats obtenus par les deux études confirment la toxicité du déchet et la nécessité de son traitement.

III.2. Caractérisation des matériaux stabilisés / solidifiés par liants hydrauliques

III.2.1. Matériaux mortiers

III.2.1.1. Test de lixiviation TCLP

Le test de toxicité (TCLP) a été utilisé en vue de quantifier la lixiviation des métaux lourds à partir des matériaux S/S mortiers. Pour se faire, on utilise les résultats obtenus pour les deux mortiers comme le montre la figure III.5 et le tableau III.4 réalisés respectivement par CHAABANE.L [3].

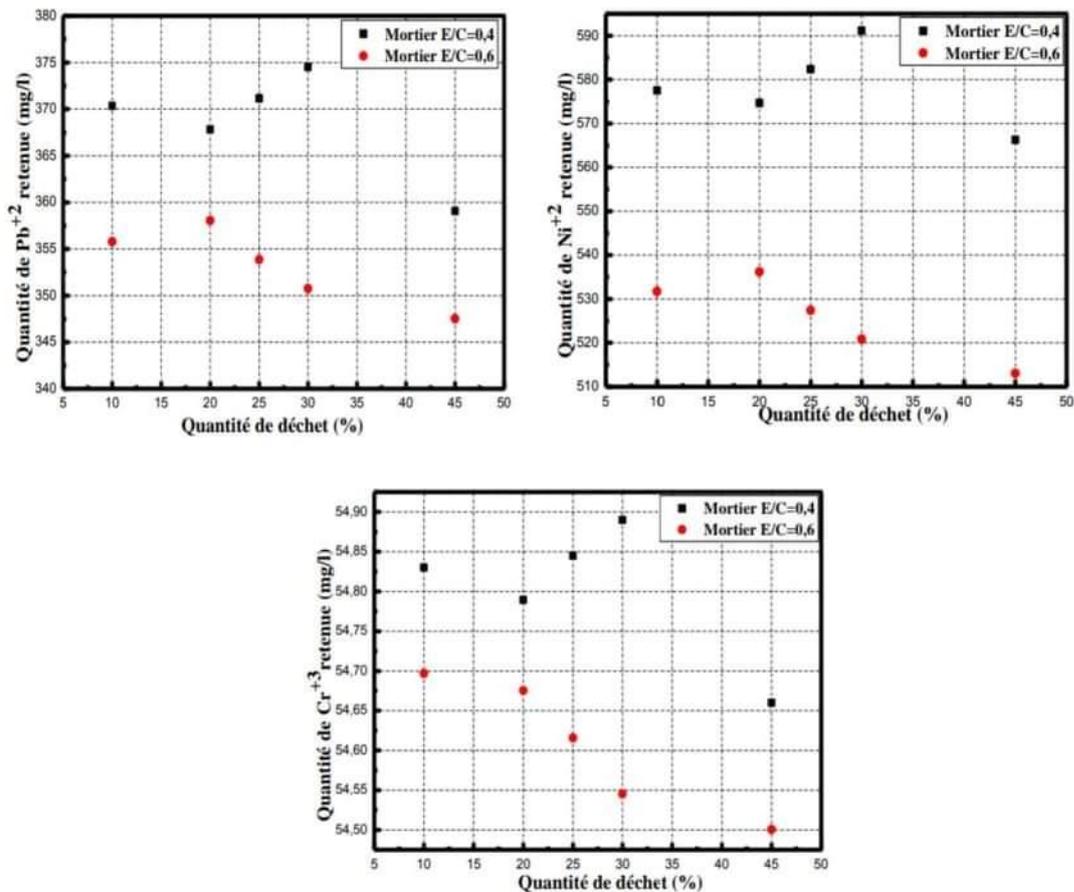


Figure III.5: Evolution des quantités des espèces chimiques retenues, pour les deux matériaux S/S mortiers.

Tableau III.4 : Quantification des métaux retenus dans les matériaux mortiers S/S.

Elément	Quantité retenue (%)					
	Pb ²⁺		Ni ²⁺		Cr ³⁺	
Déchet(%)	M(0,4)	M(0,6)	M(0,4)	M(0,6)	M(0,4)	M(0,6)
0	0	0	0	0	0	0
10	96,64	92,84	84,11	77,67	98,96	98,37
20	95,98	93,43	83,94	78,32	98,89	98,69
25	96,85	92,34	85,06	77,04	98,99	98,58
30	97,73	91,53	86,35	76,08	99,08	98,45
45	93,7	90,69	82,71	74,94	98,67	98,37

III.2.1.1.1. Etude comparative

Le tableau III.4 montre que les concentrations des métaux lourds dans les matériaux S/S ont été réduites par rapport aux concentrations relarguées à partir du déchet brut (test d'attaque acide). Le procédé de stabilisation/solidification appliqué à ce déchet a réduit considérablement le relargage des métaux lourds vers l'environnement. Les matériaux M(0,4) et M(0,6) présentent les meilleurs taux de rétention des métaux. Le matériau M(O,4) présente des taux de l'ordre de 97,73 %, 86,35 % et de 99,08 % respectivement pour le Pb²⁺, Ni²⁺ et le Cr³⁺; et le matériau M(O,6) donne des taux de l'ordre de 93,43 %, 78,32 % et de 98,69 % pour le Pb²⁺, Ni²⁺ et le Cr³⁺.

Les résultats illustrés sur le tableau III.4 montrent que les quantités de métaux lourds retenues par le matériau M(0,4) sont supérieures à celles retenues par le matériau M(0,6). Ceci est due à la grande porosité du matériau formulé avec un rapport E/C=0,6. Il est connu que la porosité joue un rôle primordial sur la perméabilité.

III.2.1.1.2. Conclusion

D'après les résultats obtenus, on conclue que les deux matériaux peuvent immobilisés les métaux lourds contenus dans le déchet sous une lixiviation dynamique. Cependant, le matériau préparé dans un rapport E/C = 0, 4 est meilleur.

III.2.1.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM)

Le test de lixiviation sur monolithe a été conduit dans deux milieux, à savoir ; le milieu neutre et le milieu sulfaté et cela pour les deux matériaux mortiers S/S. Les résultats étudié par CHABANE.L [3] sont représentés sur la figure III.6 et la figure III.7

1) Matériau mortier E/C = 0,4

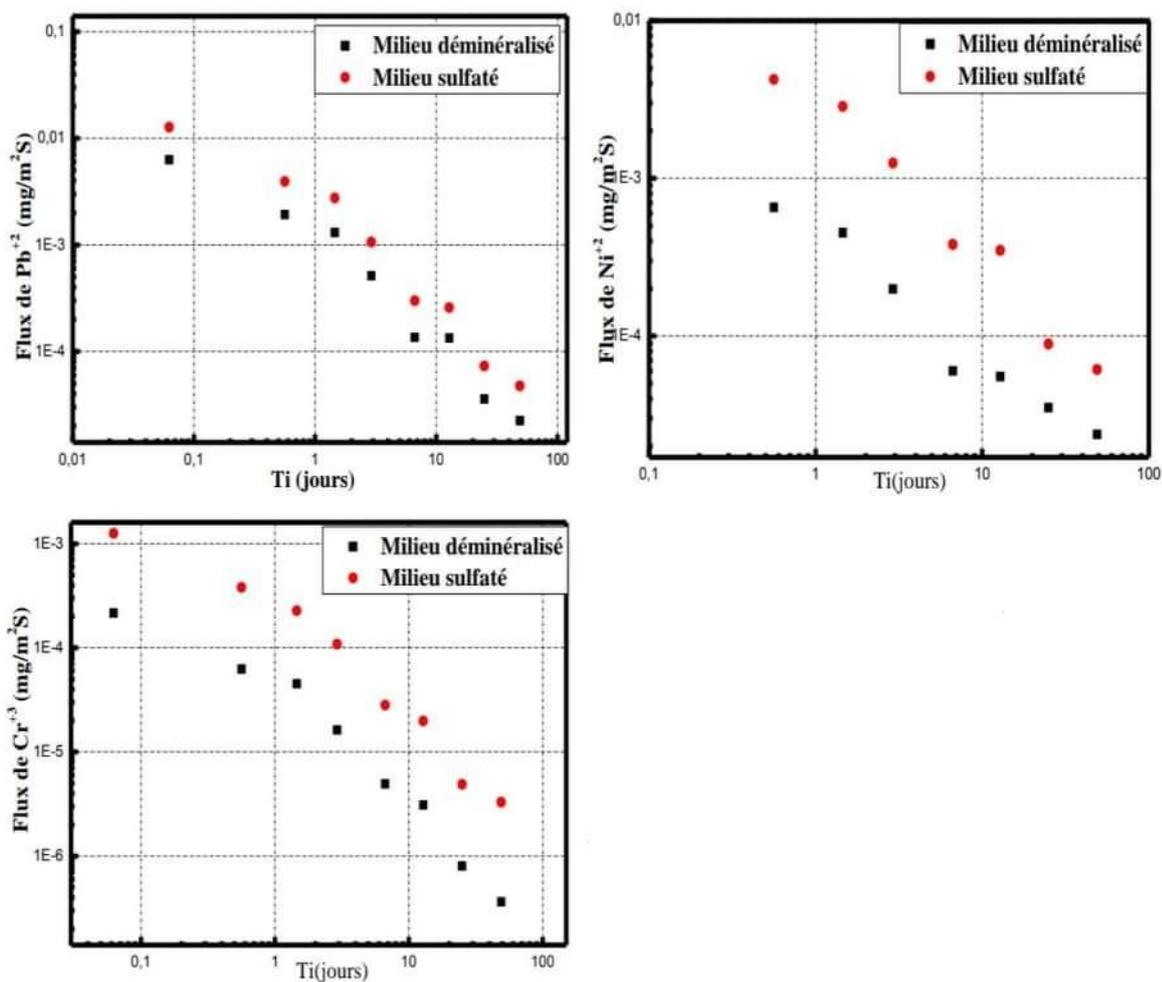


Figure III.6 : Evolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre et le milieu sulfaté pour le matériau mortier S/S, M (0,4), selon le test TLM.

2) Matériau mortier E/C =0,6

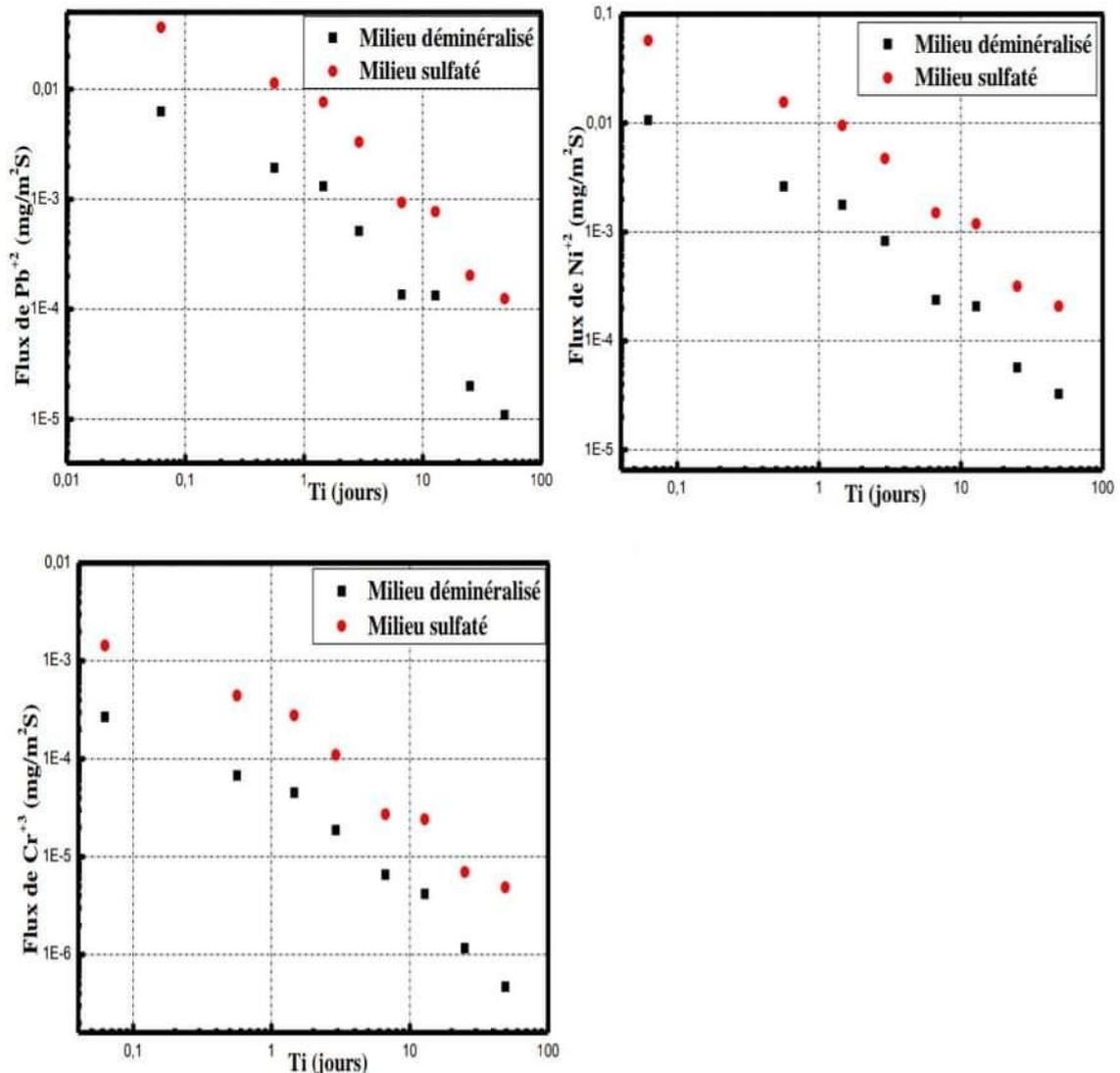


Figure III.7 : Evolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre et le milieu sulfaté pour le matériau mortier S/S, M(0,6), selon le test TLM.

III.2.1.2.1 Etude comparative

Une comparaison entre les flux des espèces chimiques relarguées tels que le plomb, le nickel et le chrome dans les deux milieux est illustrée sur le tableau III.5 et ce pour le test de lixiviation sur monolithe. Les résultats obtenus montrent que l'attaque aux sulfates est plus agressive par rapport au milieu neutre. Ceci est dû à la pénétration des sulfates dans la matrice cimentaire. La présence des sulfates permet, cependant, la précipitation d'importantes quantités d'ettringite et du gypse et par conséquent une défaillance de l'échantillon. La précipitation de l'ettringite engendre une augmentation

de la porosité, qui provoque une dissolution importante des hydrates et donc un relargage important des métaux lourds vers les lixiviats.

Tableau III.5 : Comparaison des flux de métaux relargués dans les deux milieux lors du test TLM pour les matériaux S/S mortiers.

Eléments	Flux relargués (mmol /m ² s)		Rapports des flux : sulfaté/déminéralisé	Observation
	Milieu neutre	Milieu sulfaté		
Pb⁺²	3,76253*10 ⁻⁸	2,29423*10 ⁻⁷	06,10	Les flux relargués dans le milieu sulfaté sont supérieurs à ceux relargués dans le milieu neutre mais toujours faible par rapport au contenu initial.
Ni⁺²	1,42574*10 ⁻⁷	1,04343*10 ⁻⁶	07,31	
Cr⁺³	6,99586*10 ⁻⁹	6,35192*10 ⁻⁸	09,08	

III.2.1.2.2. Conclusion

Les deux formulations assurent l'immobilisation des métaux lourds contenus dans le déchet sous une lixiviation dynamique, sauf que le matériau mortier S/S formulé avec un rapport E/C=0,4 et contenant 30 % en déchet retient mieux les métaux lourds que le matériau ayant un rapport E/C=0,6 et contenant 20 % en déchet et cela pour les deux milieux.

III.2.1.3. Résistance mécanique

Les résultats montrant le comportement mécanique des matériaux S/S mortiers, sont présentées dans figure III.8 par les deux diagrammes respectivement étudié par CHABANE.L [3].

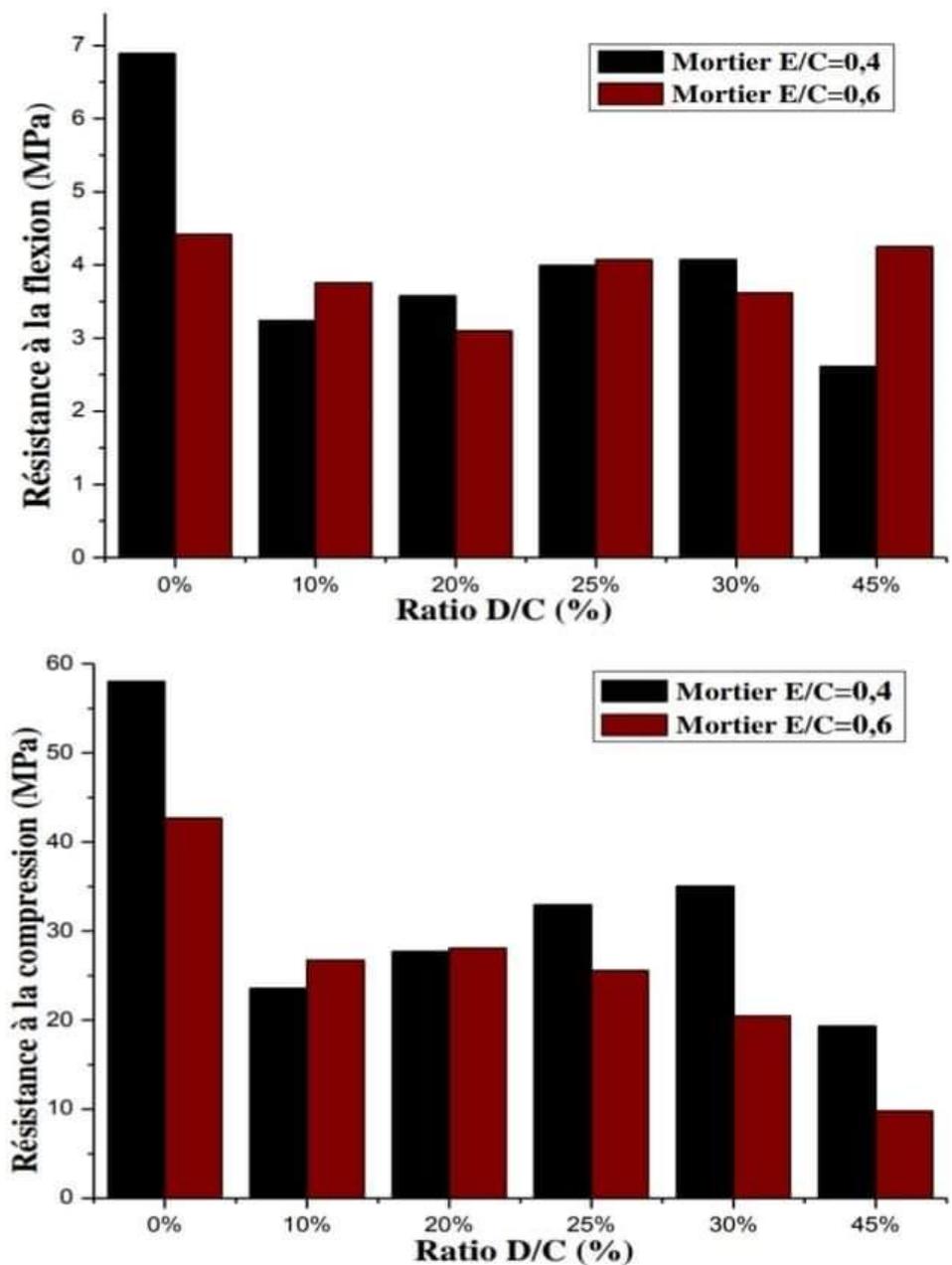


Figure III.8 : Comportement mécanique des matériaux S/S mortiers.

III.2.1.3.1. Etude comparative

Les résultats illustrés sur la figure III.8 montrent que le matériau mortier formulé avec un rapport E/C =0,4 et contenant 30 % en déchet et le matériau formulé pour un rapport E/C=0,6 par ajout de 20 % en quantité de déchet ont les meilleures résistances mécaniques ; elles sont de l’ordre de 35,02 MPa et 28,09 MPa respectivement.

III.2.1.3.2. Conclusion

Les résistances mécaniques des matériaux S/S formulés sans déchet sont supérieures aux résistances mécaniques des matériaux S/S contenant différentes quantités de déchet. L'ajout du déchet aux matériaux S/S a modifié les résistances mécaniques puisque ce dernier contient des métaux lourds qui influencent les réactions d'hydratations du ciment. La résistance mécanique est un paramètre très important pour les matériaux, ainsi il est important d'étudier l'influence des métaux lourds sur cette dernière. Les résistances mécaniques des matériaux S/S, pour les deux rapports E/C, augmentent avec l'augmentation de la quantité de déchet incorporée lors des formulations jusqu'à atteindre un maximum et par la suite on constate une chute de résistance malgré l'augmentation des quantités du déchet ajoutées. Ceci peut être expliqué par la présence d'une quantité importante de métaux lourds qui est proportionnelle à la quantité de déchet ajoutée à la formulation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : MEHU, J. ET PERRODIN, Y. Etude comparative et critique des normes et procédures Retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés.128p, Villeurbanne (Fr) 1991.
- [2] : Afnor (2012). Caractérisation du déchet -Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification NF X31-21.
- [3] : CHAABANE. L Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les matrices cimentaires. Thèse doctorat, génie chimique. Université Abderrahmane Mira-Bejaia 2018-2019.
- [4] : BELLACHE. D Stabilisation/Solidification et valorisation des déchets ultimes organiques et inorganiques, application aux résidus pétroliers de fonds de bacs. Thèse doctorat, génie chimique. Université Abderrahmane Mira-Bejaia 2018-2019.
- [5] : KHOUAN. F, LEBDIRI. Z, Caractérisation et utilisation de poussières de four de ciment CKD dans la Stabilisation/Solidification des déchets de l'unité B.C.R Bordj-Ménaiel Boumerdès. Mémoire de fin d'étude (master II) ; Mines et géologie Valorisation des Ressources Minérales. Université Abderrahmane Mira – Bejaia : 2015-2016.
- [6] : LACHI. H Caractérisation physico-chimique des déchets industriels stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques-pats à ciment. Mémoire de fin d'étude (master II) ; Génie des procédés. Université Abderrahmane Mira – Bejaia : 2011-2012.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre étude s'inscrit dans la perspective d'étendre l'impact de l'application du procédé de Stabilisation/Solidification par liant hydrauliques au traitement du déchet contenant des métaux en trace (plomb, chrome et nickel) sur la cinétique de relargage de ces métaux

Pour pouvoir se prononcer sur les performances des procédés de traitement des déchets ultimes par liants hydrauliques une étude comparative sur les résultats des travaux de recherche déjà réalisées dans ce sens a été effectué.

La comparaison des résultats obtenus par DRX montre la présence des métaux lourds dans des différentes phases dans le déchet brut et les matériaux obtenus par le procédé S/S. Il a été observé par le MEB (microscopie électronique à balayage) la présence d'une quantité importante de métaux lourds dans le déchet brut.

Par les résultats d'infrarouge on conclut que ce déchet est classé comme un déchet dangereux et ultime dû à la présence des métaux lourds en grande proportion. A cet effet, le déchet de l'unité B.C.R. doit subir un traitement de Stabilisation/Solidification par les liants hydrauliques afin de diminuer son caractère polluant nocif.

Les résultats des flux de relargage des métaux lourds à travers les matériaux S/S mortiers, obtenus lors du test TLM montrent que les deux formulations assurent l'immobilisation des métaux lourds contenus dans le déchet sous une lixiviation dynamique.

La comparaison des résultats obtenus pour la S/S par les liants hydrauliques ont montré que la meilleure formulation pour le traitement de ce déchet est le matériau type mortier ayant un rapport E/C=0,4.

Les résistances mécaniques des matériaux S/S formulés sans déchet sont supérieures à celles des matériaux S/S contenant différentes quantités de déchet. L'ajout du déchet aux matériaux S/S a modifié les résistances mécaniques puisque ce dernier contient des métaux lourds qui influencent les réactions d'hydratations du ciment. Ceci peut être expliqué par la présence d'une quantité importante de métaux lourds qui est proportionnelle à la quantité de déchet ajoutée à la formulation. Cependant, le nombre de substitutions des éléments dans les phases responsables de la résistance des matériaux augmente (exp : substitution de Ca^{2+} par Ni^{2+} , Zn^{2+} ...etc), et engendre la formation de plusieurs phases indésirables telles que $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$...etc, retardant ainsi la cristallisation des phases qui augmentent la résistance mécanique.

Résumé

Pour les déchets industriels spéciaux minéraux la stratégie de traitement la plus utilisée aujourd'hui est la Stabilisation/Solidification (s/s) à l'aide des liants hydrauliques. Ces déchets peuvent représenter une source de pollution dans le milieu de stockage ou de valorisation.

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude théorique afin de comprendre le procédé de stabilisation/solidification des déchets ultimes. Il s'agit d'explicitier l'influence des métaux lourds (nickel, chrome, plomb) sur les caractéristiques de la matrice cimentaire. Pour ce faire, nous avons fourni la synthèse des principaux résultats des recherches scientifiques qui ont été préparées et rédigées lors de ces dernières années. L'ensemble de ces résultats confirment la rétention des métaux lourds par les matériaux S/S et donc confirment l'efficacité du procédé de stabilisation/solidification pour le traitement du déchet ultime.

Abstract

For special industrial mineral waste, the most widely used treatment strategy today is Stabilization / Solidification (s / s) using hydraulic binders. This waste can represent a source of pollution in the storage or recovery environment.

In this work, we carried out a theoretical study in order to understand the process of stabilization / solidification of ultimate waste. This is to clarify the influence of heavy metals (nickel, chromium, lead) on the characteristics of the cement matrix. To do this, we have provided a summary of the main results of scientific research in recent years. All these results confirm the retention of heavy metals by the S / S materials and therefore confirm the effectiveness of the stabilization / solidification process for the treatment of the ultimate waste.