

Réf :.....

## **MEMOIRE DE FIN DE CYCLE**

En vue d'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

**Option : Génie des Matériaux**

### *Thème*

# **ETUDE DE LA SPECIATION CHIMIQUE DU CHROME AVEC LES PHASES D'HYDRATATIONS FORMEES DANS DES MATRICES CIMENTAIRES**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> BOUKHALFA Ismahane & M<sup>elle</sup> OUAHAB Ferroudja

Soutenue le : 30 septembre 2020

Devant le jury composé de :

Mr KHIREDINE

Président

Mme HAMMICHE

Examinatrice

Mr HADDAD

Encadreur

Mr MOUSSACEB

Co- Encadreur

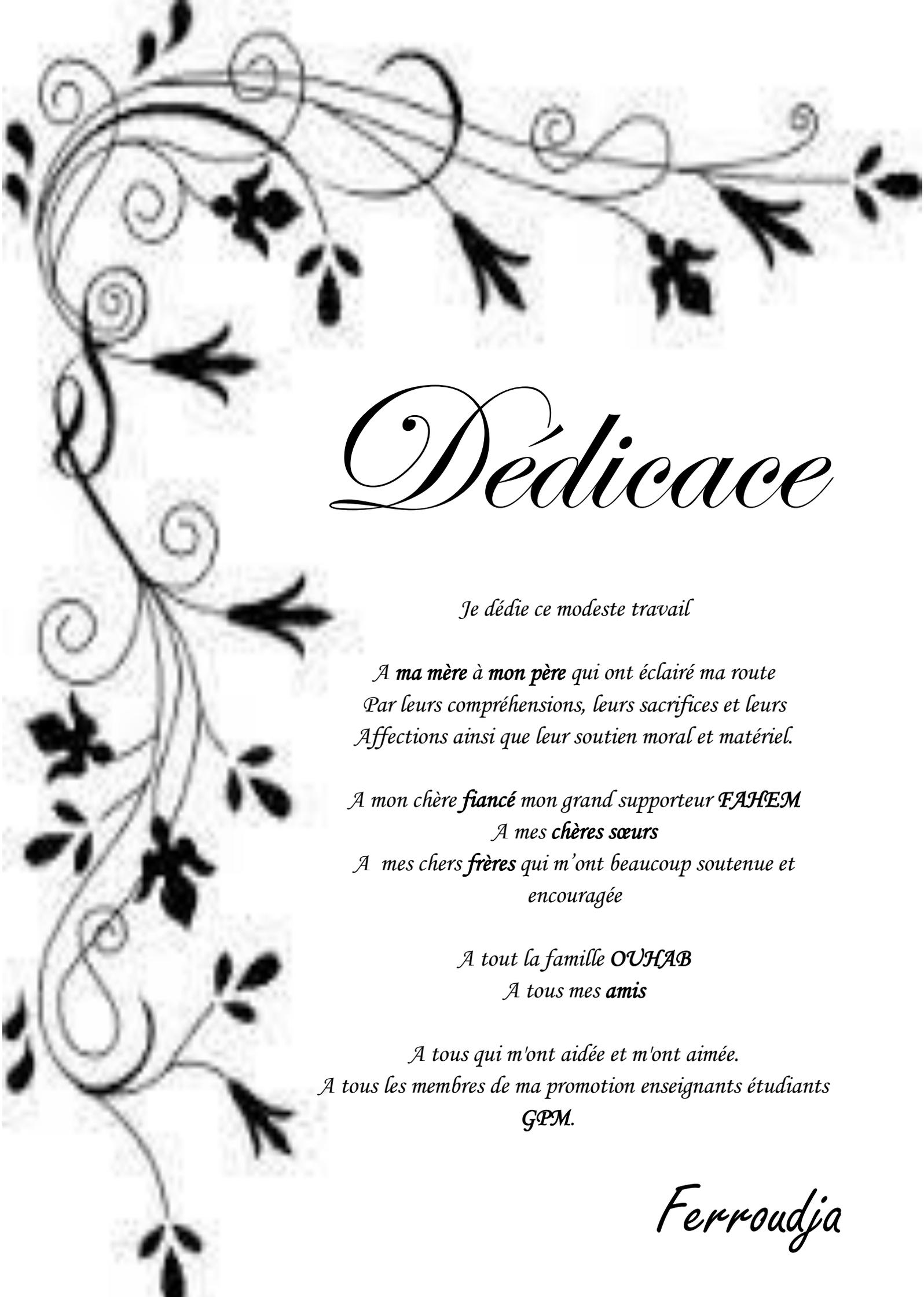
# *Remerciement*

*Nous remercions en premier lieu, Dieu de nous avoir donné la volonté et le courage d'établir ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre gratitude a notre promoteur Mr **HADDAD S** et notre Co promoteur Mr **MOUSSACEB K** qui nous ont encouragé et dirigé durant la réalisation de ce modeste travail.*

*Nous remercions tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré pour examiner et juger notre travail.*

*Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire.*



# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma mère à mon père qui ont éclairé ma route  
Par leurs compréhensions, leurs sacrifices et leurs  
Affections ainsi que leur soutien moral et matériel.*

*A mon chère fiancé mon grand supporteur FAHEM*

*A mes chères sœurs*

*A mes chers frères qui m'ont beaucoup soutenue et  
encouragée*

*A tout la famille OUHAB*

*A tous mes amis*

*A tous qui m'ont aidée et m'ont aimée.*

*A tous les membres de ma promotion enseignants étudiants  
GPM.*

*Ferroudja*



# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes parents pour Leur soutien, Leur confiance et Leur amour inestimable, Leur sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer*

*A mes chères sœurs et mes chers frères pour, Leur présence malgré la distance qui nous Sépare.*

*A toute ma famille ainsi qu'à mes amis.*

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

*Ismahane*

## Liste des abréviations

**TOC** : Teneur en matière organique

**DIB** : Les déchets industriels banals

**E/C** : Rapport d'eau/ciment

**BAP** : Béton autoplacants

**S/S** : Stabilisation/ Solidification

**AFNOR** : Association Française de Normalisation

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**IR** : La spectroscopie infrarouge

**MEB**: Microscope Électronique à Balayage

**EDX**: Energy Dispersive X-ray

**TCLP**: Toxicity Characteristic Leaching Procédure

**L/S** : Rapport liquide/Solide

**D/C** : Rapport de l'eau/ciment

**M(0.4)** : Matériau mortier ayant un rapport E/C=0.4.

**M (0.5)** : Matériau mortier ayant un rapport E/C=0.6.

**BCR** : Unité de Boulonnerie, Coutellerie, Robinetterie et évier.

**EN** : European Normes.

## Liste des figures

<b>Fig. I.1</b> : Déchets domestiques.....	3
<b>Fig. I.2</b> : Déchets hospitaliers.....	4
<b>Fig. I.3</b> : Déchets industriels.....	4
<b>Fig. I.4</b> : Diagramme potentiel-pH du chrome.....	10
<b>Fig. I.5</b> : Echantillon de ciment.....	13
<b>Fig. I.6</b> : Schéma générale sur les constituants du ciment.....	14
<b>Fig. I.7</b> : Schéma de la fabrication du ciment portland.....	15
<b>Fig. I.8</b> : Abattage et transport de calcaire.....	16
<b>Fig. I.9</b> : Concassage et pré homogénéisation.....	17
<b>Fig. I.10</b> : Préchauffage et cuisson de la farine.....	19
<b>Fig. I.11</b> : Stockage broyage de clinker.....	19
<b>Fig. I.12</b> : Contrôle de fabrication et contrôle de qualité.....	20
<b>Fig. I.13</b> : Le béton résulte de la combinaison des ingrédients suivants : le ciment, l'eau, le granulat fin et le gros granulat.....	21
<b>Fig. II.1</b> : Gravier 8/15.....	25
<b>Fig. II.2</b> : Tracé des courbes granulométriques.....	27
<b>Fig. II.3</b> : Détermination des pourcentages de granulats à partir des courbes granulométriques et la courbe de référence.....	29
<b>Fig. II.4</b> : Malaxeur de laboratoire.....	32
<b>Fig. II.5</b> : Moule en acier.....	33
<b>Fig. II.6</b> : Les matrices cimentaires préparés.....	33
<b>Fig. II.7</b> : Concasseur à mâchoires.....	34
<b>Fig. II.8</b> : Broyeur à lames.....	34
<b>Fig. II.9</b> : Le Mortier.....	34
<b>Fig. II.10</b> : Tamiseuse.....	35
<b>Fig. II.11</b> : Schéma de quartage.....	36
<b>Fig. II.12</b> : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons poudre.....	38
<b>Fig. II.13</b> : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	39

<b>Fig.III.1</b> : Diffractogramme de déchet réel par rayon X.....	42
<b>Fig.III.2</b> : Spectre DRX du déchet brut. ....	43
<b>Fig.III.3</b> : Spectre infrarouge du déchet de l'unité BCR. ....	44
<b>Fig.III.4</b> : Spectre Infrarouge du déchet BCR.....	45
<b>Fig. III.5</b> : Micrographie du déchet B.C.R.....	46
<b>Fig. III.6</b> : Micrographie d'un point a du déchet brut.....	46
<b>Fig. III.7</b> : Spectre Infrarouge du déchet après TCLP. ....	47
<b>Fig.III.8</b> : Diffractogrammes de déchet après lixiviation. ....	48
<b>Fig. III.9</b> : Diffractogramme de matériaux S/S. ....	49
<b>Fig. III.10</b> : La concentration du chrome VI en fonction de la résistance à 7 et 28 jours. ....	51
<b>Fig. III.11</b> : La concentration du chrome en fonction de la résistance à 7 et 28 jours. ....	51

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Divers propriétés physiques du chrome.....	9
<b>Tableau I.2:</b> Différent type de ciments selon la norme NF EN 197-1.....	20
<b>Tableau II.1 :</b> Composition chimique de CEM I.....	24
<b>Tableau II.2 :</b> Formulations confectionnées.....	25
<b>Tableau II.3 :</b> L'analyse granulométrique du sable 0/4mm.....	26
<b>Tableau II.4 :</b> L'analyse granulométrique du granulat recyclé 8/15mm.....	26
<b>Tableau II.5 :</b> L'analyse granulométrique du granulat recyclé 15/25mm.....	27
<b>Tableau II.6 :</b> Les valeurs de coefficient A.....	28
<b>Tableau II.7 :</b> Pourcentage des composants de béton pour un mètre cube de volume.....	29
<b>Tableau II.8 :</b> Volume de chaque composant du béton.....	30
<b>Tableau II.9 :</b> Poids des composants du béton pour un mètre cube de volume.....	31
<b>Tableau III.1 :</b> Composition chimique élémentaire de déchet brut de l'unité BCR.....	41
<b>Tableau III.2 :</b> Composition chimique de déchet brut.....	41
<b>Tableau III.3 :</b> Les phases identifiées pour le déchet à des valeurs d'angle de diffraction différentes.....	43
<b>Tableau III.4 :</b> Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet.....	44
<b>Tableau III.5 :</b> Les bandes identifient pour le déchet.....	45
<b>Tableau III.6:</b> Les bandes identifient pour le déchet après TCLP.....	47
<b>Tableaux III.7:</b> Les différentes phases obtenues pour le déchet après lixiviation a différente angle de diffraction.....	48
<b>Tableau.III.8 :</b> Les concentrations de chrome à 7 et 28 jours.....	50
<b>Tableau.III.9 :</b> Taux des métaux lourds relargués par rapport au contenu total.....	51

# Table de matière

**Remerciements**

**Dédicace**

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

**REFERENCES BIBLIGRAPHIQUES**

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Introduction ..... 3

I.1. Les déchets..... 3

I.1.1. Définition ..... 3

I.1.2. Classification des déchets ..... 3

I.1.2.1. Déchet urbains ..... 3

I.1.2.2. Déchets hospitaliers ..... 4

I.1.2.3. Déchet industriels..... 4

I.1.2.3.1. Déchet industriels inertes ..... 5

I.1.2.3.2. Déchet industriels banals ..... 5

I.1.2.3.3. Déchet industriels spéciaux..... 5

I.1.2.4. Les déchets ultimes ..... 5

I.2. Métaux lourds ..... 5

I.2.1. Définition ..... 5

I.2.2. Sources d'émission des métaux lourds ..... 6

I.2.2.1. Sources naturelle ..... 6

I.2.2.2. Sources industrielles ..... 6

I.2.3. Présentation du chrome ..... 6

I.2.3.1. Généralité sur le chrome ..... 6

I.2.3.2. Impacts sur la santé ..... 7

I.2.3.3. Impacts sur l'environnement..... 7

I.2.3.4. Propriétés de chrome..... 8

I.2.3.5. Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement .....	9
I.2.3.4. Toxicité du chrome .....	10
I.3. Stabilisation /Solidification des déchets .....	10
I.3.1. Définitions.....	10
I.3.2. Objectifs de la stabilisation/solidification des déchets .....	11
I.4. Stabilisation a l'aide de liants hydrauliques.....	11
I.4.1. Avantages de la stabilisation et de la solidification au liants hydrauliques- ciment.....	12
I.5. Les ciments .....	13
I.5.1. Définition de ciment .....	13
I.5.2. Matières premières de ciment .....	13
I.5.3. Constituants du ciment.....	13
I.5.4. Les étapes de fabrication des ciments .....	14
I.5.4.1. Extraction des matières premières .....	15
I.5.4.2. Le concassage et le stockage.....	16
I.5.4.3. Le broyage et le séchage .....	17
I.5.4.4. Le préchauffage et la cuisson.....	17
I.5.4.5. Le stockage du clinker, le broyage du ciment.....	19
I.5.4.6. Le stockage et les expéditions.....	19
I.5.4.7. La salle de contrôle et le contrôle qualité .....	19
I.5.5. Catégories des ciments.....	20
I.6. Bétons .....	21
I.6.1. Définition des bétons .....	21
I.6.2. Composition d'un béton.....	21
I.6.2.1. Le ciment .....	21
I.6.2.2. Les granulats .....	21
I.6.2.3. L'eau .....	22
I.6.2.4. Les adjuvants .....	22
I.6.2.5. Les additions minérales.....	23
I.6.3. Formulation des bétons .....	23

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## CHAPITRE II : MATERIAUX ET PROTOCOLES EXPERIMETAUX

Introduction .....	24
II.1. Matériaux utilisés et formulations .....	24
II.1.1. Ciment I ou bien ciment portland .....	24
II.1.2. Eau d'ionisée .....	24
II.1.3. Déchets [(sable+chrome)].....	24
II.1.4. Béton.....	25
I.1.4.1. les graviers .....	25
II.1.4.2. Analyse granulométrique par tamisage .....	26
II.1.4.3. Traçage de la courbe granulométrique .....	27
II.1.5. Formulation est mise en oeuvre des bétons .....	27
II.1.5.1. Méthode de formulation de béton.....	27
II.1.5.2. Traçage de la courbe de référence .....	28
II.1.5.3. Formulation du béton ordinaire .....	30
II.2. Préparation des échantillons .....	31
II.2.1. Préparations des matrices monolithiques et des fractions granulaires .....	32
II.3. Préparation de la poudre à analyser .....	33
II.3.1. Echantillonnage .....	33
II.3.2. Préparation mécanique .....	33
II.3.2.1. Concassage .....	33
II.3.2.2. Broyage.....	34
II.3.2.3. Tamisage.....	34
II.3.2.4. Homogénéisation .....	35
II.3.2.5. Quartage.....	35
II.3.3. Taux d'humidité .....	36
II.3.3.1. Mode opératoire.....	36
II.4. Méthode de caractérisation des matériaux.....	37
II.4.1. Méthodes minéralogiques.....	37
II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	37
I.4.1.3. La spectroscopie infrarouge IR.....	38
II.4.1.4. Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB-EDX) .....	39
II.5. Test de lixiviation .....	39
II.5.1. Procédure de lixiviation caractéristique de toxicité (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (TCLP).....	39

II.5.1.1. Domaine d'application .....	40
II.5.1.2. Principe et théorie .....	40

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Introduction .....	41
III.1. Discussion des résultats.....	41
III 1.1. Caractérisation du déchet de l'unité BCR ou brut.....	41
III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur le déchet.....	42
III.1.3. Analyse Infrarouge (IR) .....	44
III.1.4. Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB).....	46
III.2. Caractérisation du déchet après lixiviation (TCLP).....	47
III.2.1. Analyse infrarouge après TCLP .....	47
III.2.2. Diffraction à rayon X (DRX) de déchet après lixiviation (TCLP).....	48
III.3. Caractérisations des matériaux stabilisées/solidifiées.....	49
III.3.1. Caractérisation de matériau par des rayons X (DRX).....	49
III.3.2. Tests de lixiviation caractérisant la toxicité TCLP .....	50
III.3.2.1. Introduction .....	50
III.3.2.2. Test TCLP 01 .....	50
III.3.2.2.1. Évolution de la conductivité de chrome en fonction du rapport D/C.....	50
III.3.2.3. Test TCLP 02 .....	51
III.3.2.4. Conclusion.....	52

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>53</b>
----------------------------------	-----------

## INTRODUCTION GENERALE

A l'instar des autres pays bien avancés au niveau de la protection de l'environnement et en vue d'une industrialisation croissante, l'Algérie fait son bonhomme de chemin en promulguant des lois qui contraindraient les industries en fonction de leurs activités à s'équiper d'unités de traitement pour diminuer la charge polluante des effluents avant leur déversement dans les cours d'eau ou dans la mer via les réseaux d'assainissements [1, 2].

Le développement de l'industrie fait partie des principales sources de pollution des milieux aquatique par les composés chimique toxiques tels que les polluants organiques (dérivés aromatique, pesticides, hydrocarbures,.....etc.), les nitrates ou encore les métaux lourds (Cr, Pb, Cd, Hg,.....etc.). Le chrome est l'un des métaux les plus exploités dans l'industrie.

L'évaluation des risques pour l'environnement induit par le stockage ou la valorisation de déchets minéraux (ou de matériaux issus du traitement de déchets) a souvent recourt à une étape de modélisation de l'émission des polluants vers l'environnement. L'eau étant le principal vecteur de mobilisation et de dissémination des polluants.

Le chrome est l'un des métaux les plus largement utilisés dans l'industrie car il possède un grand nombre de qualités. Il est utilisé notamment dans l'industrie des aciers inoxydables, dans la tannerie, pour le traitement du bois. Des quantités importantes de chrome ont été rejetées dans l'environnement suite à un non respect ou à l'insuffisance des lois en vigueur, à de la négligence ou à des accidents. La gestion des déchets est peu a peu passée d'une gestion en terme de moyens (incinération, stockage ou traitement physico-chimique) a une gestion moderne d'objectifs (réduction des déchets a la source, réutilisation, recyclage, valorisation, stabilisation/solidification, vitrification).

Le procédés de stabilisation/solidification est une technologie qui permet de traiter des contaminants inorganiques, elle ne vise pas à l'élimination des contaminants, mais plutôt à les confiner chimiquement et physiquement. La facilité de mise en œuvre du procédé s/s par un liant hydraulique et son faible cout justifient qu'il soit actuellement le plus utilisé parmi les différents procédés de stabilisation existants pour le traitement des déchets minéraux ultimes [3].

Ce travail a pour but d'identifier la possibilité de confinement des déchets ultimes, particulièrement le chrome, avec le procédé de s/s par liants hydrauliques. Nous Pour atteindre cet objectif nous sommes organisés notre travail comme suit :

Dans le premier chapitre nous avons fait une revue bibliographique sur les déchets, les ciments et les procédés de stabilisation/solidification des déchets ultimes par liants hydrauliques. Ensuite, nous avons mis l'accent sur les différents matériaux utilisés, les différentes techniques d'analyse et de formulation pour la stabilisation de déchet. Le troisième chapitre sera consacré à la lecture des résultats expérimentaux de recherches scientifiques de différents auteurs ayant déjà prospecté ce domaine. Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale dans laquelle nous synthétiserons les principaux résultats obtenus de cette étude.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] NOREEN M, et al, Measurement of cytotoxicity and heavy metal load in drains water receiving textile effluents and drinking water in vicinity of drains. Measurement, 2017, 109: p. 88-99.

[2] WAWZKIEWICZ M, et al, Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters. Microporous and Mesoporous Materials, 2017. Vol 250 p. 128-147.

[3] Olivier PEYRONNARD. Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation des résidus minéraux, Application aux solidifiés de boues d'hydroxydes métalliques. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.2008.

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour objectif de rappeler quelques notions de base concernant les déchets, les métaux lourds, et les diverses propriétés du chrome ainsi qu'une description détaillée de stabilisation, solidification des déchets et leurs impacts environnementaux. Des généralités sur le ciment et le béton sont aussi présentés.

## I.1. Les déchets

### I.1.1. Définition

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 d'ultimes sont réellement inutilisables et doivent être stockés pour éviter des pollutions de l'environnement [1].

### I.1.2. Classification des déchets

La classification des déchets par la réglementation Algérienne est basée sur la source de production [2]. On peut distinguer les catégories suivantes:

#### I.1.2.1. Déchet urbains

Les déchets urbains sont tous les déchets provenant des ménages (ordures, verre, emballages, plastiques, coton, papier, bois, déchets de cuisine, etc.) ainsi que tous les autres déchets de composition analogue (notamment provenant des industries et de l'artisanat). (Figure I.1).



Figure I.1 : Déchets domestiques.

### I.1.2.2. Déchets hospitaliers

Ce sont les déchets issus des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventif, curatif ou palliatif, dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire. Ils peuvent présenter divers risques (infectieux, chimique et toxique, radioactif, mécanique) qu'il convient de réduire pour protéger les patients, le personnel de soins, les agents chargés de l'élimination des déchets et l'environnement. Ces déchets (figure I.2) sont classés comme des déchets dangereux, et doivent être séparés des autres déchets.



**Figure I.2 :** Déchets hospitaliers.

### I.1.2.3. Déchet industriels

Les déchets industriels (figure I.3) sont des déchets dangereux, inertes ou banals, résultant d'une activité de production artisanale, commerciale, industrielle ou tertiaire, dont l'élimination doit être assumée financièrement par leurs producteurs [3]. Les déchets industriels peuvent être solides, liquides ou gazeux qui sont divisés en deux catégories: les déchets dangereux et les déchets non dangereux.



**Figure I.3 :** Déchets industriels.

**I.1.2.3.1. Déchet industriels inertes**

Ce sont des déchets qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine [4].

**I.1.2.3.2. Déchet industriels banals**

Les déchets industriels banals : non dangereux et non inertes, ils peuvent être assimilés aux ordures ménagères et suivre à ce titre les mêmes circuits de collecte et de traitement dans les centres d'enfouissement technique avec les ordures ménagères [4]. Les DIB sont en général composés de papiers, cartons, plastiques, bois, métaux, verres, matières organiques, végétales ou animales, résultant de l'utilisation d'emballages, de rebuts ou de chutes de fabrication.

**I.1.2.3.3. Déchet industriels spéciaux**

Les déchets industriels spéciaux sont des déchets dont l'élimination nécessite des précautions particulières de protection de l'environnement. Ces déchets sont considérés comme une source menaçant la santé des êtres humains et l'environnement lorsqu'ils sont en contact direct avec l'eau. Les déchets industriels spéciaux font l'objet d'un contrôle administratif renforcé en matière de stockage, transport, prétraitement et élimination.

**I.1.2.4. Les déchets ultimes**

Un déchet ultime est défini comme un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux [5, 6].

**I.2. Métaux lourds****I.2.1. Définition**

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres 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/cm<sup>3</sup> [7].

**I.2.2. Sources d'émission des métaux lourds****I.2.2.1. Sources naturelle**

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Les réserves les plus importantes se retrouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. En règle générale les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes, 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, d'autre part, les sulfates et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement, les métaux changeront de support, 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 de 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 importants [7].

**I.2.2.2. Sources industrielles**

Le plomb, le mercure, le cadmium, l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, le sélénium et le zinc sont les principaux métaux lourds émis dans l'atmosphère par les activités humaines ; seuls les trois premiers font l'objet d'objectifs chiffrés de réduction d'émissions, d'où le choix suivi de leurs émissions pour cet indicateur. Les métaux lourds proviennent de la combustion du charbon, de pétrole, des ordures ménagères et de certains procédés industriels particuliers [8].

Dans notre étude, on s'intéressera particulièrement de métal lourd, Chrome.

**I.2.3. Présentation du chrome****I.2.3.1. Généralité sur le chrome**

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Dans les industries chimiques, ce sont surtout les bichromates qui sont les plus employés. Les sels hexa valents, totalement solubles, sont utilisés en tannerie, dans la peinture et la teinture, les explosifs, la céramique, le traitement du bois de même que par l'industrie papetière. Les sels trivalents sont utilisés comme mordants en teinture, en céramique, en verrerie et en photographie. Cependant, le stockage inadéquat et des structures défectueuses sont à l'origine de graves pollutions industrielles. Le sol étant le plus touché avec 900 tonnes de chrome rejetées par an. Viennent ensuite les eaux de surface qui récupèrent environ 140 tonnes par an et l'atmosphère avec 30 tonnes par an. Le chrome est utilisé à profusion dans l'industrie métallurgique pour la production d'alliages de fer-chrome comme l'acier inoxydable, l'acier rapide, les

alliages de fonte et les alliages non ferreux. Le chrome est aussi utilisé dans la fabrication de briques réfractaires, de revêtements intérieurs de fournaies, de mortiers et de produits mis en forme par moulage, de même que dans les matériaux de revêtement pour fermer les pores et pour joindre les briques dans les fournaies. Un autre usage important du chrome est dans les applications chimiques comme la finition des métaux Cr (VI), le contrôle de la corrosion Cr (III), le tannage Cr (III) et la finition du cuir, le traitement du bois Cr (VI) et la production dépigmentes Cr (VI) et Cr (III) [9].

On le trouve sous les formes +III et +VI, la forme +VI étant la plus toxique pour l'environnement. Son rôle sur la prise du ciment est encore mal cerné (des fois il retarde la prise et des fois il accélère la prise de ciment) [10, 11]. Le chrome peut se substituer à l'aluminium, au calcium ou à la silice dans les hydrates ; dans les C-S-H,  $\text{CrO}_4^{5-}$  il peut se substituer à  $\text{SiO}_4^{4-}$  [12]. Au cours de l'hydratation, le  $\text{Cr}^{3+}$  est oxydé en  $\text{Cr}^{VI+}$  [13]. Pour stabiliser le chrome avec du ciment Portland, il faut donc utiliser des agents réducteurs pour favoriser la forme +III, la forme +VI n'étant pas stabilisée avec du ciment Portland [14]. La présence de chrome augmente la formation d'ettringite [15, 16].

### I.2.3.2. Impacts sur la santé

On sait que le chrome (VI) a diverses consistances sur la santé quand il est composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on respire le chrome (+VI), il peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont [17] :

- Eruption cutanée.
- Estomac dérangé et ulcères.
- Système immunitaire affaibli.
- Problèmes respiratoires.
- Dommages au foie et au rein.
- Altération du matériel génétique.

### I.2.3.3. Impacts sur l'environnement

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous le même effet sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous formes chrome (+III) et chrome (+VI) lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (+III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en Chrome (VI) sont la fabrication de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autres applications du Chrome (+VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome dans l'eau. Lors de la

combustion du charbon, il peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol. La plupart du chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seul une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre. Le chrome (+III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome (+IV) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer le cancer. Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation du chrome. Mais lorsque la quantité du chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par des cultures. En générale, les plantes absorbent uniquement le chrome (+III). C'est peut-être le type essentiel de chrome, mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations s'élevées en chrome, du fait de rejet de produit dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs [18].

#### **I.2.3.4. Propriétés de chrome**

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067nm, Cr (III) = 0,061nm, Cr (VI) = 0,044nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis. Il forme uniquement des liaisons de covalence, et bien que classé dans un groupe de métaux, il a la physionomie typique d'un élément de transition. Sa température de fusion est située à 1875°C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau suivant [19]

État ordinaire	Solide
Rayon de covalence	1,39 ± 0,05 Å
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	Acide
Point de fusion	1 875°C
Point d'ébullition	2 671°C
Énergie de fusion	16,9 kJ mol <sup>-1</sup>
Énergie de vaporisation	344,3 kJ mol <sup>-1</sup>
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85°C
Volume molaire	7,23×10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

**Tableau I.1** : Divers propriétés physiques du chrome.

Le chrome se trouve essentiellement dans les eaux naturelles sous forme d'acide chromique H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> qui se dissocie sous forme ionique (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> et CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) selon les équations suivantes :



#### I.2.3.5. Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement

La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (le potentiel E et pH). Les variations de ces conditions conduiront à des changements d'états d'oxydation des espèces du chrome. (La figure I.4) représente le diagramme de spéciation E-pH généralisé pour le chrome en milieu aqueux. Le chrome peut exister sous les degrés d'oxydation allant de 0 à +VI. Cependant, dans les systèmes environnementaux le Cr<sup>3+</sup> est considéré comme la forme la plus stable [19].

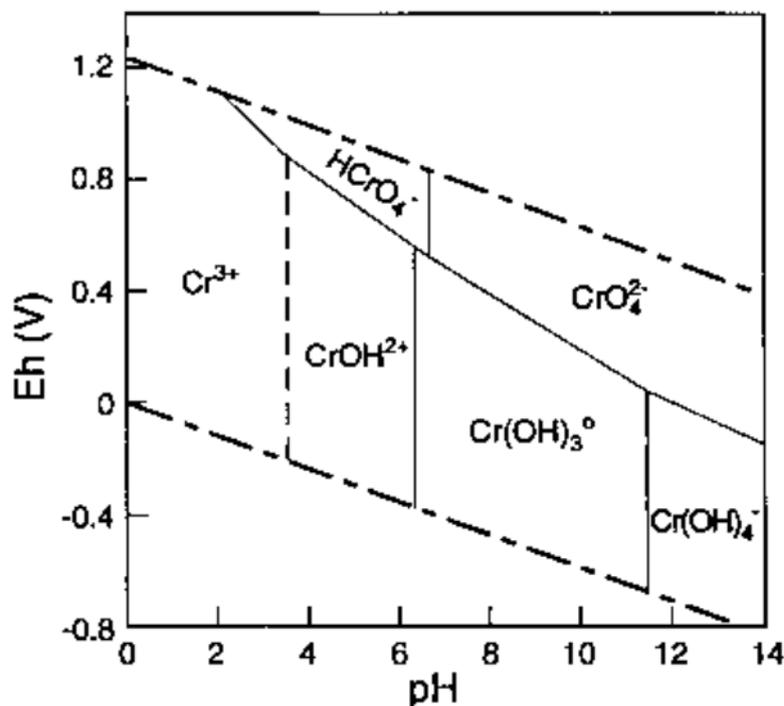


Figure I.4 : Diagramme potentiel-pH du chrome

#### I.2.3.4. Toxicité du chrome

Les formes trivalentes (Cr (III)) et hexavalente (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente diverses conséquences sur la santé, sur la faune et la flore [20, 21]. Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons [22, 23]. Ces maladies résultent souvent de l'ingestion des sels de chrome par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10mg/kg de poids corporel. Les composés hexavalent du chrome sont absorbés plus facilement que les composés trivalents. Les données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85 % et de 5 à 30 % pour les particules inhalables de chrome(VI) et de chrome(III) respectivement [24].

### I.3. Stabilisation /Solidification des déchets

#### I.3.1. Définitions

La solidification et la stabilisation sont des noms génériques appliqués à un grand nombre de techniques reliées par des procédés à la fois chimiques et physiques afin de réduire les impacts potentiels sur l'environnement du dépôt de déchets radioactifs ou dangereux [25, 26].

- **La stabilisation**

Elle se réfère aux techniques qui réduisent chimiquement le potentiel dangereux d'un déchet en convertissant les contaminants sous une forme moins soluble, mobile ou toxique. La nature physique du déchet n'est pas nécessairement modifiée par la stabilisation [25, 26].

- **La solidification**

Elle se réfère aux techniques d'encapsulation du déchet, en formant un matériau solide, et n'implique pas nécessairement une interaction chimique entre les contaminants et les éléments solides. Le produit issu de la solidification peut se trouver sous forme d'un bloc monolithique, d'un matériau de type argileux, de particules granulaires ou sous d'autres formes physiques considérées comme solides [25, 26].

### **I.3.2. Objectifs de la stabilisation/solidification des déchets**

Les procédés de la 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 déchet – environnement ;
- Limiter la solubilité des polluants en cas de contact avec un fluide lixiviant.

Un matériau liant est utilisé pour atteindre les objectifs de stabilisation/solidification. Cependant le terme de stabilisation est plus souvent retenu par les matrices qui interagissent chimiquement avec le déchet en immobilisant ses polluants [25, 26].

Ces procédés de stabilisation/solidification visent donc à améliorer les propriétés physico-chimiques des déchets en vue de faciliter leur stockage.

### **I.4. Stabilisation a l'aide de liants hydrauliques**

Le stockage des déchets constitue un terme Source de pollution. Pour limiter les risques de dissémination, les déchets dangereux doivent être solidifiés ou stabilisés avant leur enfouissement (arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage des déchets dangereux). La stabilisation limite le caractère polluant d'un déchet en réduisant la solubilité des éléments incriminés. La solidification, quant à elle, confère au déchet un caractère solide massif empêchant l'éparpillement par le vent ou par l'eau des particules du déchet. Elle diminue également les risques de pollution en limitant les contacts entre l'eau et le déchet du fait de la faible porosité, et par conséquent, de la faible perméabilité des matrices issues des procédés de solidification.

Les traitements de Stabilisation/solidification ont pour but d'améliorer la rétention des polluants et de conférer au matériau obtenu un certain niveau de durabilité structurale. Leur objectif

n'est donc pas de réaliser un simple enrobage du matériau contaminé dans une matrice inerte, mais un processus physico-chimique complexe pour obtenir la stabilisation et la solidification des polluants.

Les techniques se différencient principalement par la nature organique ou minérale des réactifs employés. Des additifs peuvent éventuellement être ajoutés afin de compléter l'action des liants.

La Stabilisation regroupe plusieurs techniques telles que la vitrification, la fixation physique, la fixation chimique et la solidification qui peuvent ou non être associées. Les quatre techniques de Stabilisation existantes visent [27] l'amélioration de la rétention physicochimique des polluants donc la réduction du transfert de polluants du déchet vers le milieu extérieur ainsi que l'amélioration des propriétés physiques du déchet pour faciliter sa manipulation et son stockage ; Des ajouts peuvent éventuellement être faits.

- La **fixation physique** consiste à encapsuler c'est à dire à enrober les polluants du déchet ;
- La **fixation chimique** permet d'immobiliser les polluants dans une matrice grâce à la formation de liaisons chimiques entre les polluants et les composés de la matrice

(Exemple : complexations d'ions, insolubilisations des cations sous forme de silicates...);

- La **solidification** vise à donner aux déchets une certaine structure physique.

Ces différents procédés de Stabilisation présentent tous certains avantages et inconvénients. Tout d'abord il faut étudier la compatibilité du déchet avec le traitement envisagé et estimer les performances et le coût du traitement [27].

#### **I.4.1. 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 [25, 26].

## I.5. Les ciments

### I.5.1. Définition de ciment

La définition actuelle du ciment selon la norme EN 197-1 est la suivante : « Le ciment est un liant hydraulique fabriqué à partir des matières premières calcaire, marne et gypse. Par liant hydraulique, on entend un produit qui, après gâchage avec de l'eau, durcit aussi bien à l'air que dans l'eau. L'aggloméré de ciment qui en résulte résiste à l'eau et présente une bonne résistance à la compression ».

C'est le principal composant du béton, auquel il confère un certain nombre de propriétés, et notamment sa résistance. Il s'agit d'un matériau de construction de haute qualité, économique, utilisé dans les projets de construction du monde entier [28].



**Figure I.5:** Echantillon de ciment

### I.5.2. Matières premières de ciment

Généralement dans la production de ciment on utilise 4 matières premières

Calcaire : 80% - Argile : 17% - Sable : 2% - Minerai de fer : 1%

Les blocs de matières sont acheminés vers des concasseurs puis stockés dans un hall de stockage [29].

### I.5.3. Constituants du ciment

Les ciments courants ont pour constituant principal le clinker, auquel il peut être ajouté d'autres matériaux (calcaire, laitier de haut fourneau, les cendre volantes, ... etc.) dont le but est de modifier certaines de leurs propriétés et de proposer une gamme de produits capables de résoudre les différents problèmes qui se posent lors de la réalisation de certains ouvrages, soit en raison des conditions environnementales, soit pour des raisons de performances mécaniques.

On distingue des constituants principaux, secondaires et additifs (figure I.6) [30] :

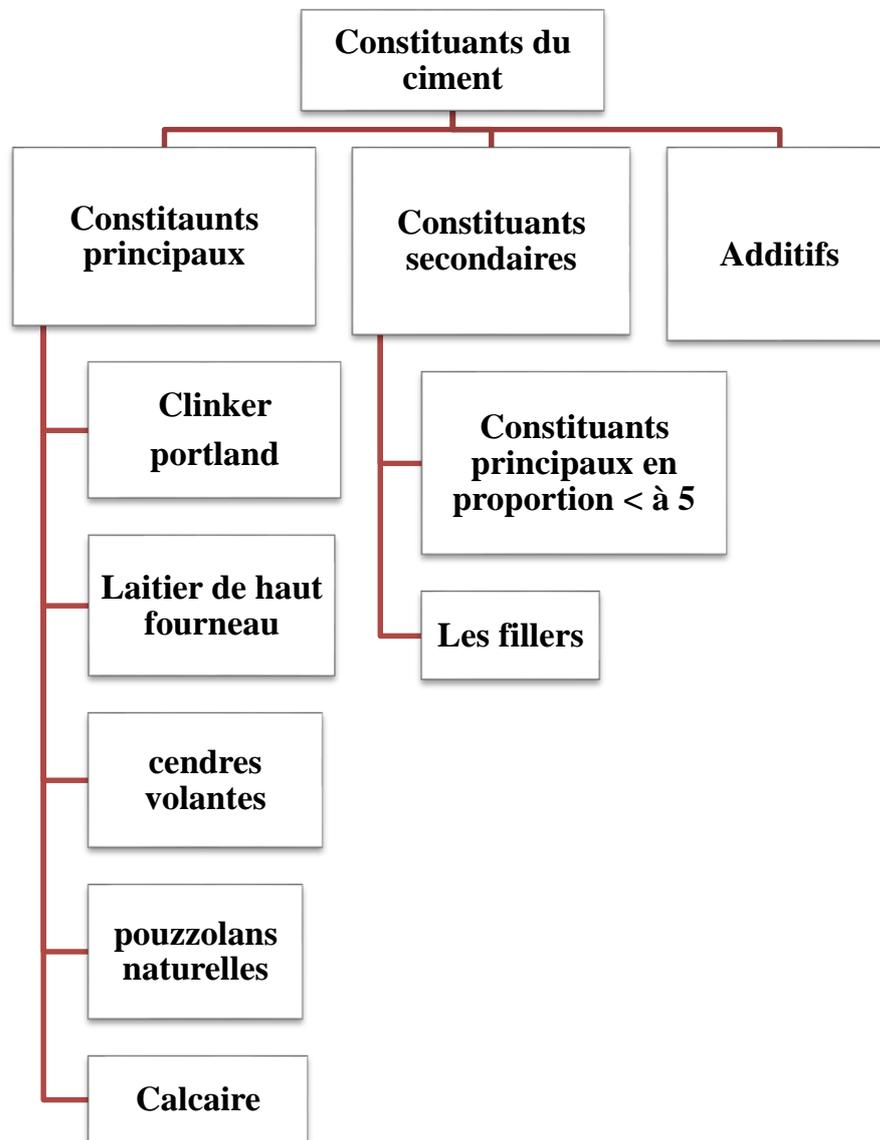


Figure I.6 : Schéma générale sur les constituants du ciment.

#### I.5.4. Les étapes de fabrication des ciments

Il est nécessaire de connaître les principes généraux et les différentes phases du processus de fabrication.

Les matières premières utilisées dans la fabrication du clinker sont le calcaire et l'argile dans des proportions d'ordre de 80 et 20 % respectivement. Le calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) apporte le calcium  $\text{CaO}$ , l'argile apporte la silice  $\text{SiO}_2$ , l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et l'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nécessaires au processus de formation du clinker [31].

La fabrication du ciment comporte les étapes suivantes illustrées dans (la figure I.7).

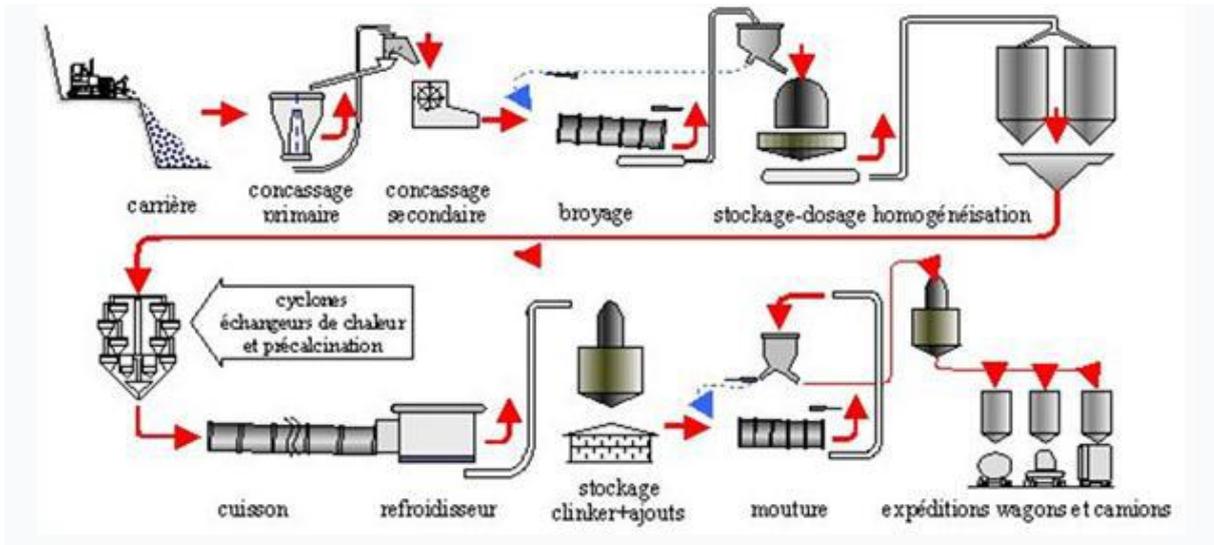


Figure I.7 : Processus de fabrication de ciment

#### I.5.4.1.Extraction des matières premières

Les gisements calcaires et argiles naturels (comme les roches calcaires, les marnes, la craie et l'argile) fournissent les matières premières. La silice, l'oxyde de fer et l'alumine présents dans différents minerais et minéraux peuvent être ajoutés pour assurer une même qualité du mélange indépendamment de la qualité de la matière première. Les cendres de centrales thermiques, les laitiers de hauts fourneaux et autres résidus industriels peuvent également être utilisés comme substituts partiels des matières premières naturelles.

Par abattage à l'explosif ou par ripage au bulldozer, les matières premières sont extraites des parois rocheuses de la carrière à ciel ouvert. Les blocs sont repris par dumpers ou bande transporteuse vers un atelier de concassage et réduits en éléments d'une dimension maximale de 50 mm [32].

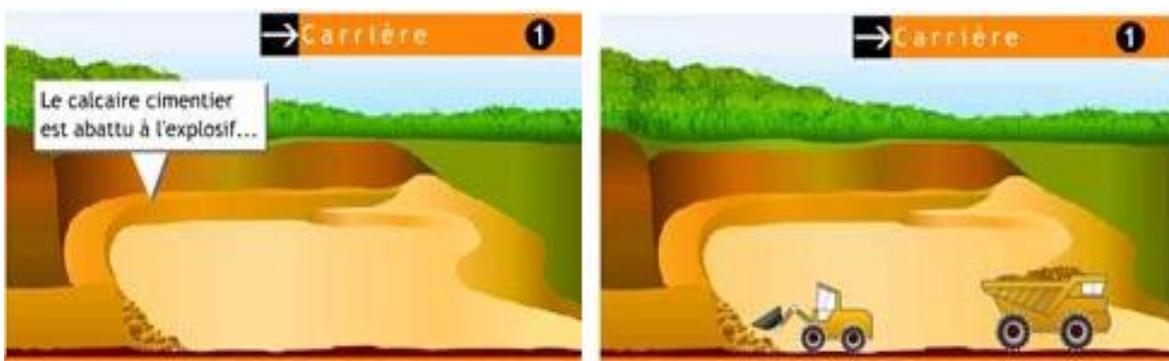


Figure I.8 : Abattage et transport du calcaire.

### I.5.4.2. Le concassage et le stockage

Les matériaux sont réduits par le concasseur à une taille maximum de 80 mm.

La roche est ensuite échantillonnée en continu pour déterminer la quantité des différents ajouts nécessaires (oxyde de fer, alumine, silice) et arriver ainsi à la composition chimique idéale.

Le mélange est ensuite stocké dans un hall de pré homogénéisation où la matière est disposée en couches horizontales superposées puis reprise verticalement.

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 3000 tonnes/jour, ces bâtiments peuvent contenir de 20000 à 40000 tonnes de matériaux.

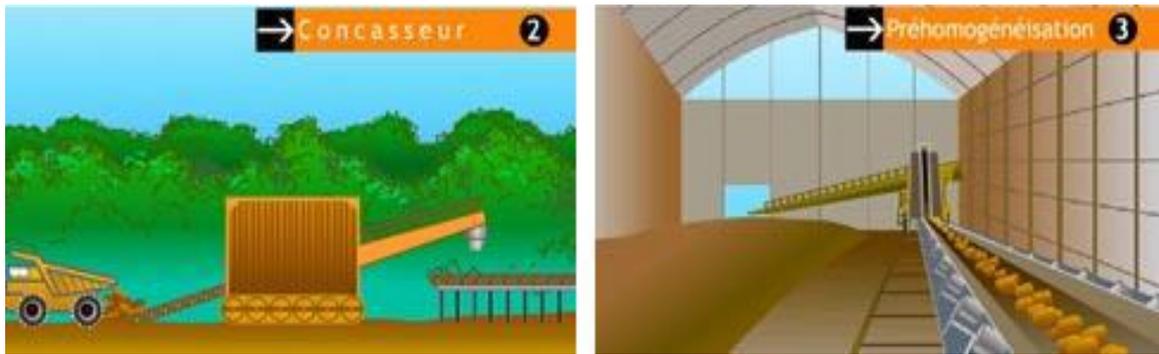
Le pesage et le dosage précis des matériaux introduits dans le broyeur sont importants car ils déterminent la constance de la composition chimique du cru, essentielle pour la stabilité de fonctionnement du four et pour l'obtention d'un ciment de qualité [32].

- **Pour procédés en voie sèche et semi-sèche:** Les matières premières, dans des proportions soigneusement contrôlées, 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.

- **Pour procédés en voie humide ou semi-humide :** Les matières premières contenant plus de 20% d'eau en masse peuvent être broyées avec de l'eau. Le mélange est envoyé dans un délayeur où il est déchiqueté et écrasé par des herses rotatives ce qui le transforme en une pâte. Quand celle-ci est suffisamment fine, elle passe dans des tamis montés dans la paroi du broyeur puis elle est pompée et stockée dans des cuves. Il faut souvent la broyer une nouvelle fois pour obtenir une granulométrie satisfaisante, en particulier si on lui ajoute une autre matière première comme le sable.

En sortant du broyeur, le cru ou la pâte doivent être malaxés et homogénéisés une nouvelle fois pour que le mélange acquière sa rhéologie optimale avant introduction dans les différents types de four. Le cru homogénéisé et stocké dans des silos, sa composition est dans des proportions bien définies [32] :

- carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) : 77 à 83 %.
- silice totale ( $\text{SiO}_2$ ) : 13 à 14 %.
- alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : 2 à 4 %.
- oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) : 1,5 à 3 %.



**Figure I.9 :** Concassage et pré homogénéisation.

#### **I.5.4.3. Le broyage et le séchage**

Les matières premières sont ensuite séchées et broyées très finement. On obtient la farine. Celle-ci sera plus tard introduite dans le four sous forme pulvérulente ou préalablement transformée en granules [32].

#### **I.5.4.4. Le préchauffage et la cuisson**

Chacune des opérations impliquées dans le processus est importante et doit être correcte, faute de quoi le ciment risque de ne pas avoir la qualité exigée pour son emploi. Cependant la cuisson est sans doute l'opération la plus sensible et la plus importante en termes de potentiel d'émissions, de qualité et de coût du produit.

En effet, La farine crue (ou la pâte pour la voie humide) est introduite sous forme pulvérulente dans un préchauffeur à cyclone. Cet échangeur gaz/matière réalise la décarbonatation partielle de la farine crue (25% à 30%) qui doit être prête aux réactions du clinkérisation dans le four.

Le four rotatif est constitué d'un cylindre en acier de chaudière, animé d'une Vitesse réglable lente (0.67 à 2 tr/mn), et présente une inclinaison de 3% dans le sens de l'écoulement de matière. Ce tube appelé aussi virole repose par l'intermédiaire de bandages, au nombre de trois, sur des galets, il est revêtu à l'intérieur de briques réfractaires qui protègent les tôles de température élevées (1850°C pour les gaz et 1450°C pour la matière).

En amont, la matière pénètre à la température de 800°C. En aval les gaz à 1850°C sont injectés à l'aide de la tuyère. Il se produit un échange à contre-courant entre les gaz et la matière.

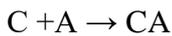
Au fur et à mesure que la matière avance, elle se chauffe et se transforme. Un groupe d'entraînement donne au four le mouvement de rotation nécessaire, à la fois au brassage de la matière et à la descente régulière de celle-ci de la zone amont (zone de décarbonatation) à la zone aval (zone de clinkérisation).

A la sortie, les granules incandescents sont refroidis rapidement au contact de l'air injecté dans des tubes, ce qui permet de leur donner les structures cristallographiques optimales.

Les réactions chimiques réagissant à la formation du clinker sont donc [33, 34] :

#### - Zone de décarbonatation des calcaires et dolomies

**600 à 800 °c** : début de décarbonatation :



**800 à 850 °c** : formation de Bélite  $\text{C}_2\text{S}$  et des combinaisons intermédiaires des aluminés

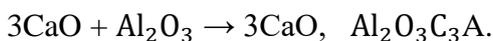
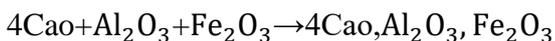
$\text{C}_2\text{A}$ ,  $\text{C}_2\text{A}_7$  et ferrites.

**850 à 900 °c** : formation de  $\text{C}_3\text{A}$ .

#### - Zone de transition

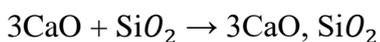
**900 à 1000 °c** :  $\text{CaO}$  libre devient excédentaire.

**1000 à 1250 °c** : formation de  $\text{C}_4\text{AF}$ .



#### - Zone de cuisson

**1250 à 1350 °c** : commencement de formation de l'Alite  $\text{C}_3\text{S}$  (début de clinkérisation)

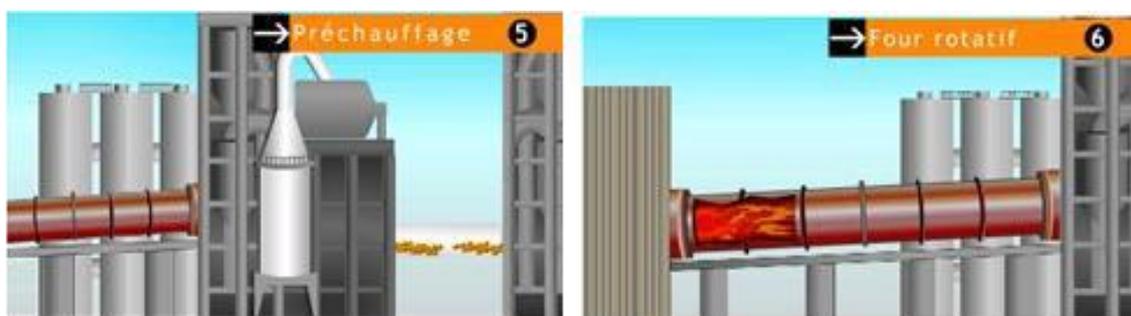


**1350 à 1450 °c** : réaction de formation de l'Alite  $\text{C}_3\text{S}$  et cristallisation de l'Alite et la Bélite (clinkérisation)

#### - Zone de refroidissement

**1450 à 1200 °c** : refroidissement.

**1200 à 80 °c** : refroidissement totale et stabilisation de  $\text{C}_2\text{S}$  « minéraux de bogue ».



**Figure I.10** : Préchauffage et cuisson de la farine.

#### I.5.4.5. Le stockage du clinker, le broyage du ciment

Le clinker refroidi est ensuite stocké sous un hall couvert ou dans des silos.

Le clinker est broyé très finement dans un broyeur à boulets avec d'autres ajouts : cendres de centrales thermiques, laitier de haut-fourneau, gypse, dont les pourcentages déterminent les différents de qualités de ciment [32].

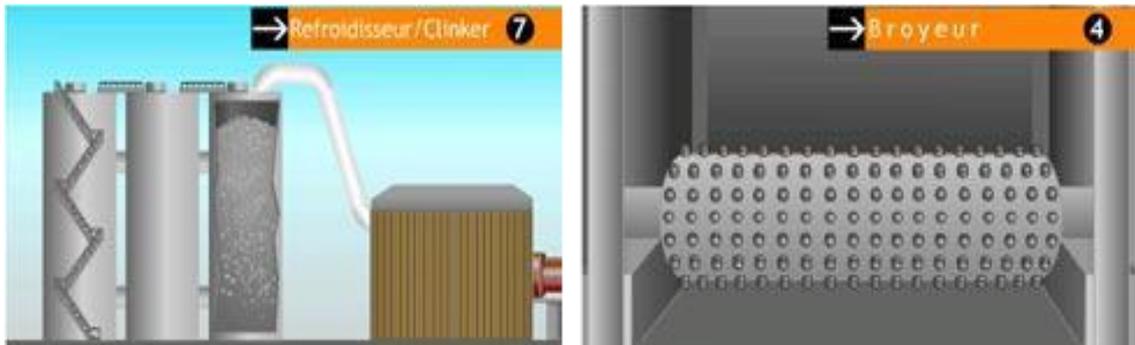


Figure I.11 : Stockage broyage du clinker

#### I.5.4.6. Le stockage et les expéditions

La large gamme de produits obtenus est stockée dans des silos avant d'être expédiée en vrac (par route, fer par voie fluviale) pour 70% de la production ou en sacs pour les 30% restants [32].

#### I.5.4.7. La salle de contrôle et le contrôle qualité

Les pilotes de la salle de contrôle conduisent l'usine depuis leurs écrans où s'affichent toutes les informations [32].

A chacune des étapes de la transformation de la matière, des échantillons sont automatiquement prélevés et analysés de façon très rigoureuse.



Figure I.12 : Contrôle de fabrication et contrôle de qualité.

### I.5.5. Catégories des ciments

Selon les constituants, autres que le gypse, ajoutés ou non au clinker lors des étapes de fabrication, on obtient les différents types de ciments définis par la norme des ciments (NF EN 197-1). Le tableau I.2 présente les cinq types de ciments courants normalisés avec indication, pour chacun d'eux.

Désignation	Types de ciments	Teneur en clinker	Teneur en % de l'un des constituants suivant : laitiers, schistes, pouzzolanes, cendres, calcaires et fumées de silice	Teneur en constituants secondaires
CEM I	Ciment Portland Artificiel	95 à 100%		0 à 5%
CEM II/A	Ciment Portland composé	80 à 94%	- de 6 à 20 % de l'un quelconque des constituants sauf dans le cas où le constituant est des fumées de silices auquel cas la proportion est limitée à 10% (*) ;	0 à 5%
CEM II/B		65 à 79%	- de 21 à 35 % avec les mêmes restrictions que ci-dessus (*).	0 à 5%
CEM III/A	Ciment de hauts fourneaux	35 à 64%	- de 36 à 65% de laitier de hauts fourneaux	0 à 5%
CEM III/B		20 à 35%	- de 66 à 80% de laitier de hauts fourneaux	0 à 5%
CEM III/C		5 à 19%	- de 81 à 95% de laitier de hauts fourneaux	0 à 5%
CEM IV/A	Ciment pouzzolanique	65 à 90%	- de 10 à 35% de pouzzolanes, cendres siliceuses ou fumées de silice, ces dernières étant limitées à 10%	0 à 5%
CEM IV/B		45 à 64%	- de 36 à 55% comme ci-dessus	0 à 5%
CEM V/A	Ciment aux laitiers et aux cendres	40 à 64%	- de 18 à 30% de laitier de haut fourneau et 18 à 30% de cendre siliceuses ou de pouzzolanes	0 à 5%
CEM V/B		20 à 39%	- de 31 à 50% de chacun des 2 constituants comme ci-dessus	0 à 5%

(\*) Le pourcentage de fillers est limité à 5%.

Tableau I.2. Différent type de ciments selon la norme NF EN 197-1[30].

## I.6. Bétons

### I.6.1. Définition des bétons

Le béton est un composite hétérogène multiphasique constitué d'un mélange intime de granulats et de pâte (ciment, eau) [35].

Le granulat se compose normalement de sable et de gravier ou de pierre concassée. La pâte se compose normalement de liants (ciment portland avec ou sans ajouts cimentaires), d'eau et d'air. La pâte, agissant comme une colle, durcit et forme une masse qui, du fait de la réaction chimique du ciment et de l'eau, prend la consistance de la roche, pour former ce qu'on appelle le béton (figure I.13).



**Figure I.13 :** Le béton résulte de la combinaison des ingrédients suivants : le ciment, l'eau, le granulats fin et le gros granulats.

## **I.6.2.Composition d'un béton**

### **I.6.2.1.Le ciment**

Le ciment est un liant hydraulique, car il a la propriété de s'hydrater et de durcir en présence d'eau et parce que cette hydratation transforme la pâte liante, qui a une consistance de départ plus ou moins fluide, en un solide pratiquement insoluble dans l'eau. Ce durcissement est dû à l'hydratation de certains composés minéraux, notamment des silicates et des aluminates de calcium [36].

### **I.6.2.2.Les granulats**

Les granulats sont généralement divisés en deux catégories : les fins et les gros. Les granulats fins sont des sables naturels ou manufacturés dont la taille des particules va jusqu'à 10 mm. Les gros granulats sont constitués de particules retenues sur le tamis de 1,25 mm et pouvant aller jusqu'à 150 mm. La taille maximum du gros granulats la plus couramment utilisée est de 20 mm.

### **I.6.2.3.L'eau**

L'eau de gâchage est nécessaire à l'hydratation du ciment, elle facilite aussi la mise en œuvre du béton ou du mortier (effet lubrifiant). La qualité de l'eau a une influence sur les caractéristiques du béton, les eaux ne doivent contenir ni composés risquant d'attaquer chimiquement le ciment, les granulats ou les armatures, ni particules en suspension dont la quantité pourrait modifier ses qualités originelles. Il convient donc d'y apporter une grande attention surtout lors de l'emploi d'eau de rejet ou de lavage [36].

#### I.6.2.4. Les adjuvants

Les adjuvants sont des produits chimiques, incorporés au béton frais en faibles quantités, permettant d'améliorer certaines de ses propriétés. Leur efficacité est liée à l'homogénéité de leur répartition dans le béton. Les principaux adjuvants [37, 38] sont :

- **Les fluidifiants (ou réducteur d'eau) :** Ces produits jouent un double rôle. Ils sont utilisés pour fluidifier le béton et permettre le maintien du rapport E/C (Eau/Ciment) constant (fixé pour une résistance souhaitée). Ils permettent aussi, dans certains cas, de réduire le rapport E/C pour avoir une meilleure résistance tout en ayant la même fluidité du béton [39].
- **Les retardateurs de prise du ciment :** dans le cas du bétonnage en temps chaud ou bien d'éléments massifs, il est conseillé d'utiliser un retardateur de prise pour freiner les réactions d'hydratation et aussi réduire la chaleur au cœur du béton, de manière à ce que les propriétés du béton soient préservées et le béton ne fissure pas. Ils sont aussi employés pour éviter toute discontinuité lors de reprises de bétonnage.
- **Les accélérateurs de prise du ciment :** pour le bétonnage en temps froid, il est conseillé d'utiliser les accélérateurs de prise pour, dans ce cas, provoquer les réactions d'hydratation et accélérer le durcissement du béton freiné par la température ambiante. Les accélérateurs de prise permettent de réduire les délais de chantier, car ils permettent d'obtenir les résistances prévues pour 28 jours à des âges avancés.
- **Les entraîneurs d'air :** ils permettent d'entraîner, à l'intérieur du béton, des microbulles d'air parfaitement réparties qui serviront d'espace d'expansion dans le béton durci. Ces microbulles permettent d'améliorer la durabilité du béton soumis à l'action du gel et du dégel. Ils améliorent la résistance du béton sous l'action des incendies.

#### I.6.2.5. Les additions minérales

Il existe deux catégories de fines minérales :

- **Les fines actives :** à caractère pouzzolanique; ce sont des particules de faibles diamètres qui, ajoutées en quantités de l'ordre de 10 % du poids de ciment, améliorent notablement les performances de résistances et de durabilité du béton grâce à leurs propriétés pouzzolaniques (cendres volantes, fumée de silice, laitier...) [40, 41].
- **Les fines inertes :** comme les fillers calcaires ; l'objectif dans leur utilisation est d'améliorer la compacité du béton et donc sa résistance. Elles sont également utilisées pour améliorer la consistance des bétons notamment dans le cas des bétons auto plaçant qui nécessitent une forte

teneur en fines pour assurer au BAP un compromis entre une bonne fluidité apportée par les fluidifiants et une bonne viscosité que l'on essaye d'avoir par l'introduction des fillers [40, 41].

### **I.6.3. Formulation des bétons**

Le choix des proportions de chacun des constituants d'un béton afin d'obtenir les propriétés désirées et de mise en œuvre souhaitées s'appelle la formulation.

La diversité des bétons actuels, aux propriétés extrêmement variables, ne permet pas d'imaginer un principe de formulation commun. Généralement, la formulation sera orientée vers les propriétés principales demandées au matériau et adaptée en fonction des propriétés secondaires recherchées [42]

Parmi les méthodes utiliser pour la formulation des bétons :

- Méthode de Bolomey.
- Méthode de Faury.
- Méthode de Valette.
- Méthode de JOISEL.
- Méthode de VALETTE.

**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] Méhu J, Bazin C, Grelier-Volatie L (2004) : Classification réglementaire et éco compatibilité des déchets. Les techniques de l'ingénieur Doc. G 2 030.
- [3] Damien A (2004) : Guide du traitement des déchets. Dunod, Paris.
- [4] Koller E (2009) : Traitement des pollutions industrielles Eau. Air. Déchets. Sols. Boues.
- [5] Article L. 541-2-1 du code l'environnement, sur [legifrance.gouv.fr](http://legifrance.gouv.fr) (consulté le 11 décembre 2017).
- [6] Définition – Déchet ultime sur [actu-environnement.com](http://actu-environnement.com) (consulté le 11 décembre 2017).
- [7] CONNER, J. Chemical fixation and Solidification/Stabilization Of hazardouswastes. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.p692.
- [8]AFNOR. Liants hydrauliques : définition, classification et spécification des ciments. NF p15-301, Paris : AFNOR ?1981 ? PP 1-11.
- [9]M. IKHLASS MARZOUK TRIF, Etude de l'élimination du chrome (VI) par, adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, thèse de doctorat Université Paris-Est, 2012. Français.
- [10] Moussaceb K, Belebchouche Ch, Aït-Mokhtar A (2013) : Modélisation et évaluation des performances du procédé de Stabilisation/Solidification (S/S) du Cr (VI) par le test TCLP. Proceedings of the International Symposium on Materials and Sustainable Development, Boumerdes.
- [11] Wang S, Vipulanandan C (2000) : Solidification/stabilisation of Cr (VI) withcement: Leachability and XRD analyses. Cement and Concrete Research 30 :385-389.
- [12] Ivey DG, Heimann RB, Neuwirth M, Shumborski S, Conrad D, Mikula RJ, Lam WW (1990): Electron microscopy of heavymetal waste in cement matrices. Journal of Materials Science 25 :5055-5062.

- [13] Trezza MA, Scian AN (2007): Wastewith chrome in the Portland cement clinker production. *Journal of HazardousMaterials* 147 :188-196.
- [14] Zamorani E, Sheikh IA, Serrini G (1988): Physicalpropertymeasurements and leachingbehaviour of chromium compound solidified in a cement matrix. *Waste management* 8 :239-245.
- [15] Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T, Mbonimpa M (2006) : Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *Vertig O 7* : Article numéro 2.
- [16] Malviya R, Chaudhary R (2006): Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: à review. *Journal of Hazardous Materials B137* :267–276.
- [17]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-Ménaïel Boumerdès, mémoire de master, université de bejaia, 2016.
- [18]KADEM D, Evaluation et comportement des métaux lourds (cd – cr- cu- ni-pb et zn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (el-Hajar-Annaba –Algérie). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux, thèse, université Mentouri de CONSTANTINE ,07/2005, page 11, 12, 1315,17,21.
- [19] CHEBALLAH K, Récupération du chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques, thèse de doctorat, Université Mouloud mammeri, 2017.
- [20] A. K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza Tavera, S. Avudainayagam, *Environment International*, 31 (2005)739-753.
- [21] H. Horitsu, Satoushi Futo, Yoshimi Miyazawa, Shusuke Ogai, Keiichi Kawai, *Agric.Biol. Chern.*, 51 (9) (1987) 2417-2420.
- [22]A. Leonard, R. R. Lauwerys, *Hazard Assessment of Chemicals*, Volume 7(1980) 1990-340.
- [23] E. Otabbong, *Plant and Soil*, 123(1990)89-93.
- [24] D. G. Barceloux, *ClinicalToxicology*, 37(2) (1999)173-194.

- [25] WILES, C.C. A review of solidification/stabilization technology. Journal of Hazardous Materials, 1987, N° 14, p. 5-21.
- [26] CONNER, J.R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. p 692.
- [27] Faschan, A., Tittlebaum, M.E., Cartledge, F.K., and Portier, R. The Use of Organoclays to Reduce Organic Waste Volatilization during Solidification. Hazardous Waste and Hazardous Materials, 1992, Vol. 9, n°4, p. 345-354.
- [28] Site web: <https://www.vicat.fr/nos-solutions/nos-expertises/ciment>.
- [29] M. Venuat, La pratique des ciments, mortiers et bétons. Tome 1 « Caractéristiques de liants et des bétons, mise en œuvre des coulis et mortiers ». Edition 2 ; Collection Moniteur p 277 ; 1989.
- [30] AFNOR (2000) Ciments -partie 1 : Composition, spécifications et critères et conformité des ciments courants EN 197-1.
- [31] Mr DJENNADI R, Influence de la composition des déchets métallifère, minier et industriel stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation sur la dégradation chimico-mécanique des matrices cimentaires, mémoire magister, université de bejaia, 2015.
- [32] Articles, les ciments, Technique de l'ingénieur, Réf : TBA 1010, 01, déc, 2004.
- [33] France. Ministère des travaux publics. Commission des Méthodes d'Essai des Matériaux de Construction ; Commission des Méthodes d'Essai des Matériaux de Construction: Première session, Partie 1 ; édition Imprimerie Nationale, p273. 1894.
- [34] Nabila BOUALLA ; « Etude de l'influence de l'ajout de la pouzzolane sur les caractéristiques physico- chimiques des ciments » ; Université des sciences et de la technologie d'Oran - Licence 2011.
- [35] Gunning .J.G," concrete technology: level 4 ", Longman technician series, Const& civil engineering, england, 1983.
- [36] Rissel Khelifa.M, " Effet de l'attaque sulfatique externe sur la durabilité des bétons autoplaçants", thèse de doctorat, 2009.

[37] Aitcin.P.C, " l'emploi des fluidifiants dans les BHP, les bétons à ultra hautes performances", Presses de l'ENPC, 1992.

[38] Paillere.A.M, "Les adjuvants", Le béton hydraulique, Presses de ENPC, 1982.

[39] Kantro.D.L, "Influence des super plastifiants réducteurs d'eau sur les propriétés de la pâte de ciment – un slump test miniature", Cement Concrete and Aggregate, Vol. 2, 1980.

[40] Kara-Ali.R, "Influence des additions minérales sur le besoin en eau et les résistances mécaniques des mélanges cimentaires", Thèse Doctorat, Université Cergy Pontoise, décembre2002.

[41] Neville.A.M, "Propriétés des bétons", Edition Eyrolles, 2000.

[42] CODINA M, Les bétons bas PH Formulation, Caractérisation et étude à long terme; Doctorat INSA Toulouse 2007.

## CHAPITRE II : MATERIAUX ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Le but de ce chapitre est de présenter les différentes techniques d'analyse utilisée dans notre étude. Parmi ces techniques d'analyses utilisées, on cite essentiellement, DRX, IR, MEB. Les techniques des formulations utilisées pour la stabilisation de ce déchet ainsi que le test de lixiviation TCLP est utilisé pour évaluer l'efficacité du procédé de stabilisation/solidification du déchet.

### II.1. Matériaux utilisés et formulations

#### II.1.1. Ciment I ou bien ciment portland

Les ciments portland sont des liants hydrauliques composés principalement de silicates de calcium hydrauliques qui font prise et durcissent en vertu d'une réaction chimique avec l'eau appelée hydratation. Lorsqu'on ajoute la pâte (ciment, air et eau) aux granulats (sable et gravier, pierre concassée ou autre matériau granulaire), elle agit comme une colle et lie ensemble les granulats pour former une masse semblable à de la pierre, le béton, le matériau le plus polyvalent et le plus répandu qui existe.

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>
massique (%)	20.50	5.10	3.40	63.90	0.8	3.40	0.75	0.34	0.05
<b>Masse volumique = 3100 Kg/m<sup>3</sup></b>									

**Tableau II.1** : Composition chimique de CEM I.

#### II.1.2. Eau d'ionisée

L'eau utilisée pour la confection des bétons est une eau déminéralisée, afin d'éviter l'ajout d'autres contaminants à nos formulations tels que les métaux lourds.

#### II.1.3. Déchets [(sable+chrome)]

Le chrome et le cuivre sont les éléments métalliques présents dans certains déchets industriels tels que ceux générés lors des traitements de surface comme le chromage [1].

Le sable utilisé est un sable normalisé, sa fraction 0/4.

Ciment I (g)	Eau distillée(g)	e/c	Déchet			Total (g)	Observation
			Sable (g)	Cr (g)	Taux (%)		
450	225	0.5	1350	0	0	2025	3 éprouvettes
450	225	0.5	1336.5	13.5	1	2025	3 éprouvettes
450	225	0.5	1316.25	33.75	2.5	2025	3 éprouvettes
450	225	0.5	1282.5	67.5	5	2025	3 éprouvettes
450	225	0.5	1215	135	10	2025	3 éprouvettes

**Tableau II.2 :**Formulations confectionnées.

### II.1.4.Béton

La conception d'un béton de qualité, du point de vue consistance et résistance, nécessite une détermination de sa composition, donc une analyse granulométrique sera primordiale pour l'identification des différents granulats qui constituent le béton.

Étuve ( $105\pm 5^\circ\text{C}$ ) est tamisé à travers une série de tamis qui correspond à chaque type de granulat [2].

#### I.1.4.1.les graviers

Deux classes granulaires de graviers sont employées dans ce travail; la fraction 8/15 et la fraction 15/25 [2].



**Fig. II.1 :** Gravier 8/15.

### II.1.4.2. Analyse granulométrique par tamisage

L'analyse granulométrique des granulats a été déterminée selon la norme NF p18-560, et réalisée par voie sèche. L'échantillon M ( $200D < M < 600D$ , préalablement séché dans une étuve ( $105 \pm 5^\circ\text{C}$ )) est tamisé à travers une série de tamis qui correspond à chaque type de granulat.

- Série de tamis pour sables concassés est : 8 ; 5 ; 2.5 ; 1.25 ; 0.63 ; 0.4 ; 0.16 ; 0.08 mm.
- Série de tamis pour graviers classe 8/15 est : 16 ; 12.5 ; 10 ; 8 ; 6.3 ; 5 mm.
- Série de tamis pour graviers classe 15/25 est : 31.5 ; 25 ; 20 ; 16 ; 12.5 ; 10 mm.

Les analyses granulométriques des matériaux utilisés dans cette étude sont présentées dans ce qui suit :

Ouverture de tamis en [mm]	Masse de refus cumulé en [g]	Masse de refus cumulé en [%]	Masse de tamisât cumulé en [%]
8	0	0	100
5	0	0	100
2.5	147	1.78	98.22
1.25	980	13.43	86.57
0.63	1505	31.33	68.67
0.315	1840	53.21	46.79
0.16	1957	76.48	23.52
0.08	1979	100	0

**Tableau II.3 :** L'analyse granulométrique du sable 0/4mm.

Ouverture de tamis en [mm]	Masse de refus cumulé en [g]	Masse de refus cumulé en [%]	Masse de tamisât cumulé en [%]
16	35	0.58	99.42
12.5	214	4.11	95.89
10	823	17.68	82.32
8	1306	39.21	60.79
6.3	1790	68.72	31.28
5	1898	100	0

**Tableau II.4 :** L'analyse granulométrique du granulat recyclé 8/15mm.

Ouverture de tamis en [mm]	Masse de refus cumulé en [g]	Masse de refus cumulé en [%]	Masse de tamisât cumulé en [%]
31.5	0	0	100
25	241	2.30	97.7
20	1481	16.43	83.57
16	2787	43.01	56.99
12.5	2978	71.42	28.58
10	2996	100	0

Tableau II.5 : L'analyse granulométrique du granulat recyclé 15/25mm.

### II.1.4.3. Tracé de la courbe granulométrique

Le tracé des courbes granulométriques des différents granulats est représenté dans (la figure II.2). Il illustre l'évolution du tamisât cumulé en fonction des dimensions des tamis.

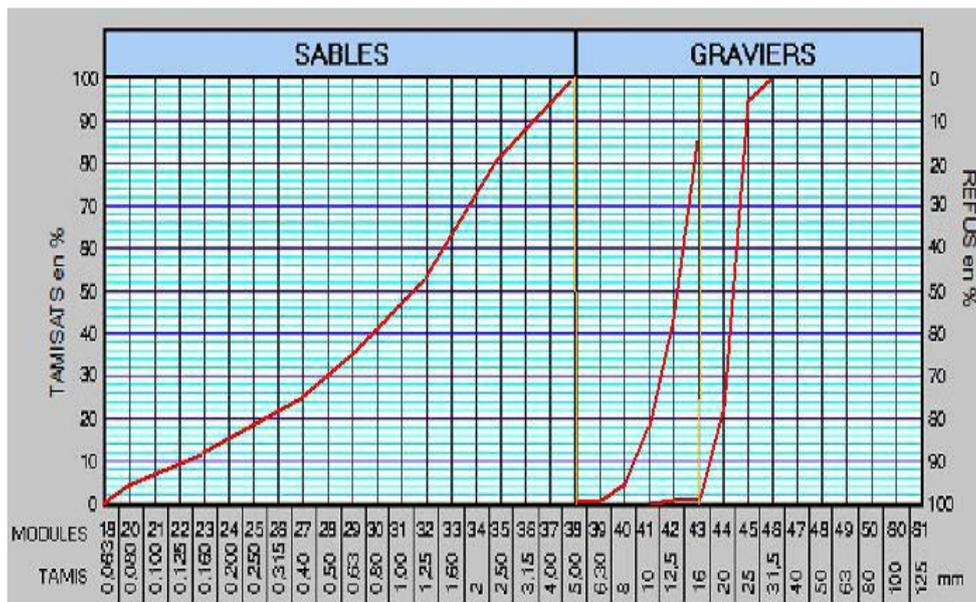


Fig. II.2. Tracé des courbes granulométriques.

## II.1.5. Formulation est mise en œuvre des bétons

### II.1.5.1. Méthode de formulation de béton

#### a. Méthode de Faury :

Suite à une étude générale du béton et en s'appuyant sur les travaux antérieurs de Caquot, Faury propose en 1942, une loi de granulation du type "continu" inspiré de la théorie de Caquot relative à la compacité d'un granulat de dimension uniforme qui correspond à un serrage moyen. La loi de granulation qui en découle est une loi fonction de  $\sqrt[5]{d}$  ce qui

induit une courbe granulométrique idéale pour un béton à compacité maximale graduée en  $\sqrt[5]{d}$ . Faury distingue les grains fins et moyens inférieurs à  $D_{max}/2$  des gros grains supérieurs à  $D_{max}/2$ . La courbe granulométrique de référence est composée de deux droites dont l'abscisse du point de rencontre (point de brisure) est fixé à  $D_{max}/2$  et son ordonnée Y est donnée par :

$$Y = A + 17 \sqrt[5]{D_{max}} + \frac{B}{R/D_{max} - 0.75} \dots \dots \dots \text{Eq.II.1}$$

Donnée par :

A : dépend de la consistance du béton et de la forme des gravillons et des sables, A=19 à 32 le facteur A traduit la maniabilité, A est donnée dans le tableau.

Moyen de mise en place du béton	Sable roulé /Gravier roulé	Sable roulé/ Gravier concassé	Sable concassé/ Gravier concassé
Mise en place par piquage	28 et plus	30 et plus	32 et plus
Vibration moyenne	24-25	27-28	28-29
Vibration poussée	23-24	23-25	23-24
Vibration puissante	19-20	19-21	19-22

**Tableau II.6 :** Les valeurs de coefficient A.

B est le coefficient de serrage, il varie de 1 à 2 selon que le béton soit ferme ou mou (serrage énergétique B=1, serrage courant B=1.5). B=1.5 parce que le serrage utilisé est courant.

R c'est le rayon du moule.  $R = V_b/S$ , avec  $V_b$  = volume de l'éprouvette et S = surface latérale et surface de face inférieure.

**II.1.5.2. Traçage de la courbe de référence**

Elle se définit par trois points (A, B et C) qui sont déterminés de la manière suivante:

✓ **Point A :** X=0.065 Et Y=0

✓ **Point B :** X= $D_{max}/2$  Et  $Y = A + 17 \sqrt[5]{D_{max}} + \frac{B}{\left(\frac{R}{D_{max}} - 0.75\right)}$

Avec :  $D_{max}=25 \Rightarrow X=25/2=12.5 \text{ mm}$  ; A= 29. B= 1.5 (le serrage utilisé est courant).

$$R = ? \Rightarrow R = \frac{V_b}{S_c}$$

Avec :  $V_b$  : volume de l'éprouvette Donc  $V_b = s \cdot h$ .

$$V_b = \pi r^2 \cdot h = 3.14 \cdot (0.16 / 2)^2 \cdot 0.32 = 0.0064 \text{ m}^3$$

Et  $S_c$  : surface latérale et surface de la face inférieure de l'éprouvette ;

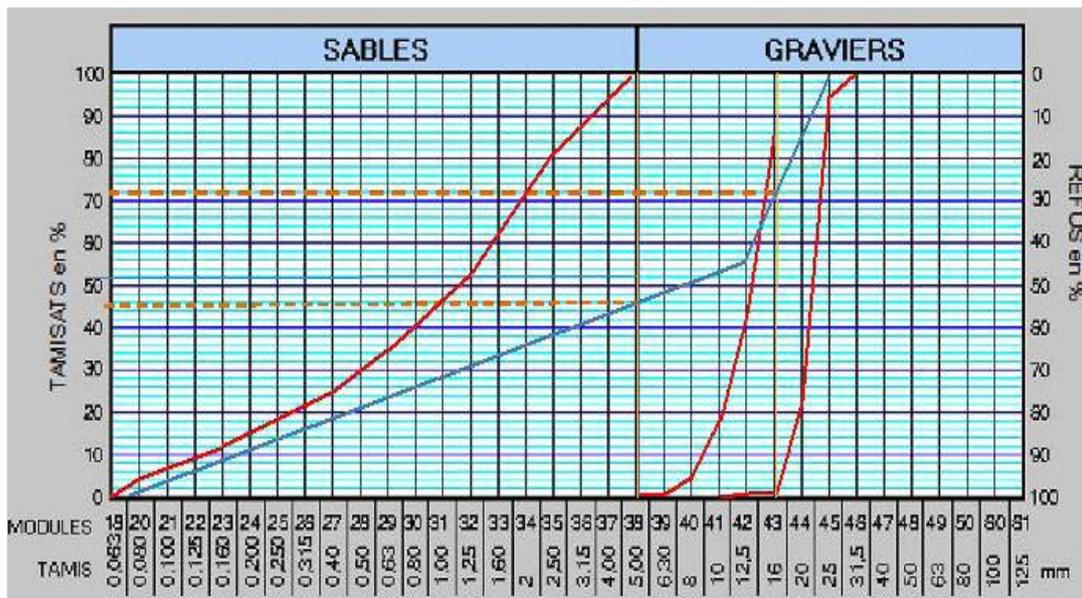
$$\text{Donc } S_c = 2\pi r \cdot h + \pi r^2 = 2 \cdot 3.14 \cdot (0.16/2) \cdot 0.32 + 3.14 \cdot (0.16/2)^2 = 0.18 \text{ m}^2$$

On trouve  $R = \frac{0.0064}{0.18} = 0.0355 \text{ m}$ .

$$\text{Et } Y = 29 + 17 \cdot \sqrt[5]{25} + \frac{1.5}{\left(\frac{0.0355 \cdot 1000}{25} - 0.75\right)} = 29 + 17 \cdot 1.90 + (1.5/0.67) = 63.53\%.$$

✓ **Point C** :  $X = D_{\max} = 25 \text{ mm}$  Et  $Y = 100\%$

Après avoir déterminé les trois points, le trace, la courbe de référence qui est constituée de deux segments sur (la figure II.2) où sont portées les courbes granulométriques des granulats. De l'analyse granulométrique et de la courbe de référence, les dosages des granulats tirés entrant dans la composition du béton illustrés en (figure II.3).



**Fig. II.3.** Détermination des pourcentages de granulats à partir des courbes granulométriques et la courbe de référence.

D'après la courbe de référence les pourcentages des constituants utilisés sont les suivants :

Granulat	Sable	Granulat 8/15	Granulat 15/25
Pourcentage (%)	46	28	26

**Tableau II.7 :** Pourcentage des composants de béton pour un mètre cube de volume.

**II.1.5.3. Formulation du béton ordinaire**

Le béton à confectionner est un béton ordinaire de rapport E/C=0.5

$$E = C * 0.5 = 425 * 0.5 = 212.5 \text{ kg(L)}$$

Le volume du béton est de :

$$V_b = V_s + V_{gr} + V_g + V_e + V_c \dots \dots \dots \text{Eq.II.2.}$$

Avec :  $V_b$  : Volume de béton.

$V_s$  : volume de sable.

$V_g$  : Volume de granulat 8/15mm.

$V_{gr}$  : Volume de granulat 15/25.

$V_e$  : Volume d'eau.

$$V_c : \text{volume du ciment. On a : } 1\text{m}^3 \text{ de béton} = \frac{M_s}{d_s} + \frac{M_{gr}}{d_{gr}} + \frac{M_g}{d_g} + \frac{M_e}{d_e} + \frac{M_c}{d_c}$$

Avec :

- $d$  : la densité du matériau.
- $M$  : la masse du matériau.

$$1\text{m}^3 \text{ de béton} = \frac{M_s}{d_s} + \frac{M_{gr}}{d_{gr}} + \frac{M_g}{d_g} + \frac{212.5}{1000} + \frac{425}{3100} \Rightarrow$$

$$V_{\text{granulats}} = \frac{M_s}{d_s} + \frac{M_{gr}}{d_{gr}} + \frac{M_g}{d_g} = 1 - (0.2125 + 0.137) = 1 - 0.3495 = 0.6504 \text{ m}^3$$

Donc :  $V_{\text{granulats}}$  à 100% = 0.6504  $\Rightarrow$  0.6504  $\rightarrow$  100%

$$V_s \rightarrow = 46\% \Rightarrow V_s = 0.299\text{m}^3 ; V_g \rightarrow = 28\% \Rightarrow V_g = 0.182 ; V_{gr} \rightarrow = 26\% \Rightarrow V_{gr} = 0.169\text{m}^3$$

Exemple de calcul	Vt		100%
	Vi		A%
	Vi=(Vt* A%)/100		
	Volume	Volume calculé en m <sup>3</sup>	Pourcentage
Volume total des granulats	Vt	0.650	100%
Volume de sable	Vs	0.299	46%
Volume de granulat 8 /15	Vg	0.182	28%
Volume de granulat 15/25	Vgr	0.169	26%

**Tableau II.8 :** Volume de chaque composant du béton.

Les masses de chaque type de granulats utilisant la formule suivante :

$$\Rightarrow M_s = V_s \cdot d_s = 0.299 \cdot 2500 = \mathbf{747.5 \text{ kg}} ; \quad M_g = V_g \cdot d_g = 0.182 \cdot 2500 = \mathbf{455 \text{ kg}} ;$$

$$M_{gr} = V_{gr} \cdot d_{gr} = 0.162 \cdot 2500 = \mathbf{422.5 \text{ kg}}$$

Donc la densité théorique est de :  $S+C+G_{gr}+G_g+E=2262.5 \text{ kg/m}^3$

Désignation	Formules de calcul	Masse volumique en $\text{Kg/m}^3$	Masse en Kg
Sable	$M_s = V_s \cdot d_s$	$2262.5 \text{ Kg/m}^3$	$747.5 \text{ Kg}$
Gravier 8/15	$M_g = V_g \cdot d_g$	$2262.5 \text{ kg/m}^3$	$455 \text{ Kg}$
Gravier 15/25	$M_{gr} = V_{gr} \cdot d_{gr}$	$2262.5 \text{ Kg/m}^3$	$422.5 \text{ Kg}$

**Tableau II.9 :** Poids des composants du béton pour un mètre cube de volume.

La quantité nécessaire pour fabriquer une éprouvette : Volume de l'éprouvette  $\Rightarrow$

$$V_b = S \cdot h = \pi \cdot r^2 \cdot h = 3.14 \cdot (0.16/2)^2 \cdot 0.32 = 0.0064 \text{ m}^3$$

$$1 \text{ m}^3 \rightarrow 2262.5 \text{ kg/m}^3$$

$$0.0064 \text{ m}^3 \rightarrow M_{epr} = 14.48 \text{ kg}$$

Alors pour 3 éprouvettes ils trouvent :  $14.48 \cdot 3 = 43.44 \text{ kg}$ .

La quantité utilisée pour une éprouvette :

$$\text{Masse de sable : } 1 \text{ m}^3 \rightarrow 747.5 \quad \text{Masse du g 8/15 : } 1 \text{ m}^3 \rightarrow 455 \text{ kg}$$

$$0.0064 \text{ m}^3 \rightarrow \mathbf{M_{sép} = 4.78 \text{ kg}} \quad 0.0064 \text{ m}^3 \rightarrow \mathbf{M_{gép} = 2.91 \text{ kg}}$$

$$\text{Masse du gr 15/25 : } 1 \text{ m}^3 \rightarrow 422.5 \text{ kg}$$

$$0.0064 \text{ m}^3 \rightarrow \mathbf{M_{grép} = 2.70}$$

## II.2. 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 du lapate 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 » [3].

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 ( $\text{CaCO}_3$ ) 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 ( $4*4*16\text{ cm}^3$ ) 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.

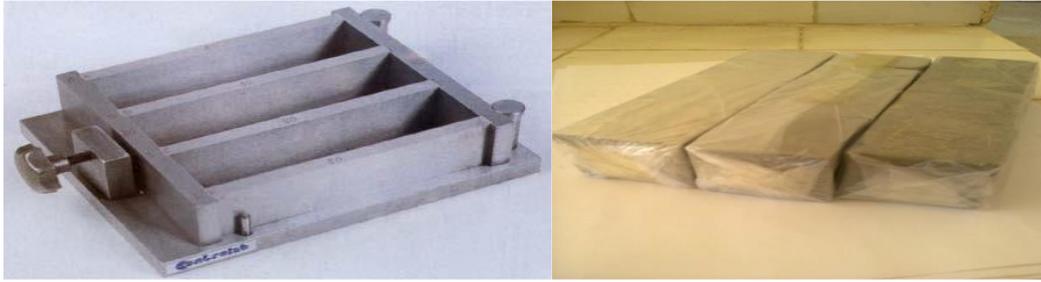
Chaque matériau est préparé dans un malaxeur par Gachet. Le ciment et le déchet sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène. Il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour raciner le fond de récipient à l'aide d'une spatule afin que l'hydratation se produise de façon homogène. Après le malaxage, la pâte de ciment est versée dans son moule. Les moules obtenus ont été stockés à l'abri de l'air à température ambiante ( $20 \pm 3\text{ °C}$ ) pendant 28 jours et on a fait des tests à 7 et 28 jours.



**Fig. II.4 :** Malaxeur de laboratoire.

### **II.2.1. Préparations des matrices monolithiques et des fractions granulaires**

Après la période de prise (7 et 28 jours), les échantillons sont préparés en vue de la réalisation des tests de lixiviations dynamiques sur les matrices cimentaires ( $4*4*16\text{ cm}^3$ ) et sur des blocs monolithiques ( $4*4*4\text{ cm}^3$ ) et des tests des caractérisations physico-chimiques du matériau sur granulométrie inférieure à 1 mm.



**Fig. II.5 :** Moule en acier.**Fig. II.6 :** Les matrices cimentaires préparés.

### ➤ 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.3.Préparation de la poudre a analyser

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

### II.3.1.Echantillonnage

L'échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance, de matériau ou de produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l'ensemble pour les besoins de l'analyse. L'échantillonnage ayant en général un but bien précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs de l'étude.

### II.3.2.Préparation mécanique

Avant de procéder à une analyse quelconque d'un échantillon solide, nous lui faisons subir un traitement mécanique qui est la phase la plus délicate pour préparer un échantillon représentatif. Pour atteindre ce but, nous réaliserons les opérations suivantes :

#### II.3.2.1.Concassage

Cette méthode sert à réduire les dimensions des blocs de matière première à une granulométrie de l'ordre de quelques millimètres. Pour réaliser cette réduction nous avons utilisé le concasseur à mâchoires FRITSCH de type 01.302, N01097, VOLT 220 qui est représenté dans (la figure II.7).



**Fig. II.7 :** Concasseur à mâchoires.

### II.3.2.2. Broyage

C'est une opération qui consiste à réduire les dimensions des grains de la matière première à une granularité assez fine, atteignant quelques micromètres. L'opération de broyage est réalisée soit manuellement avec un mortier soit à l'aide d'un broyeur à lames.



**Fig. II.8 :** Broyeur à lames.

**Fig. II.9 :** Le Mortier.

### II.3.2.3. Tamisage

Le tamisage permet de séparer les matériaux en fractions granulaires définies par la cote de la maille carrée du tamis. En pratique, la détermination de la distribution granulométrique se fait par classement dimensionnel à travers une série de tamis AFNOR, d'ouvertures de mailles décroissantes. Notre tamisage est réalisé à l'aide de tamis de (100 $\mu$ m) et une tamiseuse qui est représenté dans (la figure II.10) [4].



Fig. II.10 : Tamiseuse.

### II.3.2.4. Homogénéisation

C'est un procédé mécanique qui consiste à mélanger l'échantillon de manière à le rendre homogène.

### II.3.2.5. 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 RECHARDSE donnée par la relation suivante

$$Q \geq Kd^2 \dots \dots \dots \text{Eq.II.3.}$$

$$m \leq Q_i / k d^2$$

$$m = 2n \text{ avec } n = \ln m / \ln 2$$

Q : poids de l'échantillon à préparer dans l'étape considérée.

m : masse ; n : nombre de quartage.

K : coefficient de la préparation de la minéralisation, il dépend de la nature de l'échantillon.

Mais en général nous prenons  $K > 0.1$  pour un échantillon hétérogène ( $k=0,5$ ) et  $k=0,1$  pour un échantillon homogène.

d : diamètre de plus gros grain.

#### ➤ Représentativité de l'échantillon

Soit : la représentativité d'un échantillon est déterminée par la loi de RECHARDSE

$$Q = p \text{ et } Kd^2 = p'$$

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

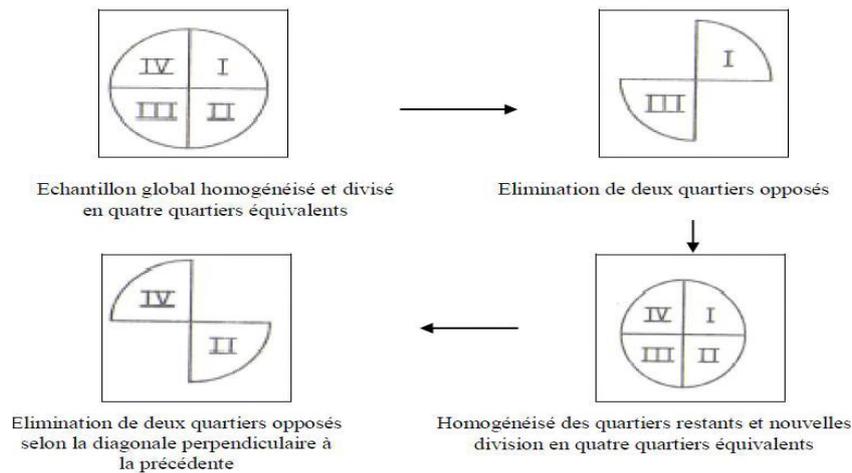


Fig. II.11 : Schéma de quartage.

### II.3.3. Taux d’humidité

Le taux d’humidité est le poids en eau contenu dans un échantillon rapporté à sa masse sèche. Sa détermination permet de calculer la masse sèche de l’échantillon et de supprimer l’étape de séchage des échantillons soumis aux tests de lixiviation qui peut induire des transformations physico-chimiques à savoir : la carbonatation, oxydation, transformation de phase...). Le principe de la détermination de l’humidité consiste à sécher, en parallèle à l’étuve (1030C±3) [5].

#### II.3.3.1. Mode opératoire

Une masse  $m_0$  a été préparé (pates de ciment sans et avec déchet) dans des creusés et ils l’ont met dans l’étuve pendant 24h, puis ils ont récupéré, les échantillons et ont déterminé leurs masse finale  $m_f$  à l’aide d’une balance. Le taux d’humidité est déterminé dans l’équation II suivante.

$$H(\%) = (m_0 - m_f / m_0) * 100 \dots \dots \dots \text{Eq.II.4.}$$

## II.4. Méthode de caractérisation des matériaux

### II.4.1. Méthodes minéralogiques

#### II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

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 et de les quantifier. Actuellement la diffraction des rayons x intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopiques.

Les rayons x sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Rongten 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[6].

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

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \dots \dots \dots \text{Eq.II.5.}$$

Avec :  $\theta$  : angle entre le faisceau incident et le plans diffractant,  $d$  : distance interréticulaire entre les plans diffractant,  $\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident et  $n$  : l'ordre de la diffraction,  $d_{hkl}$  : espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin

#### ➤ Principe

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique ( $0,1 \text{ \AA} \ll \lambda < 10 \text{ \AA}$ ) de 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. Pour un angle d'incidence  $\Theta$ , l'angle mesure par le déplacement du compteur sera donc de  $2\Theta$ .

Le traitement des diffractogramme ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches d'une base de données faisant correspondre les distances inter réticulaires  $d$  aux angles  $2\Theta$  enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique 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.

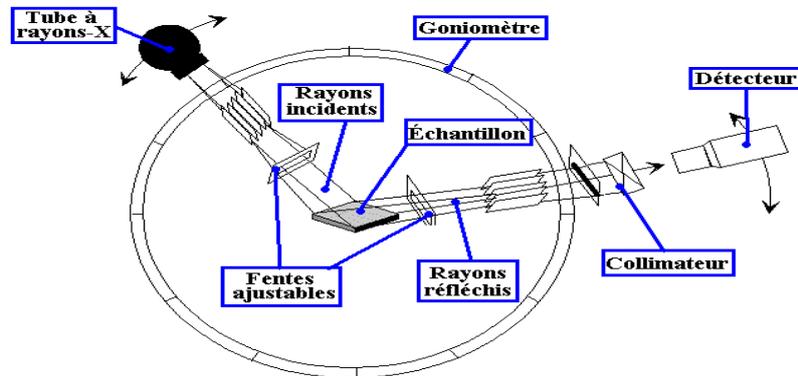


Fig. II.12 : Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons poudre [7].

#### I.4.1.3. La spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons [8]. Elle est une méthode d'analyse physico-chimique qui étudie les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration [9].

Effectivement c'est dans ce contexte que nous avons opté pour cette technique afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés physiques des couches élaborées avec les variations des conditions de dépôt considérées. Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme 400-4000 cm<sup>-1</sup> [10].

La spectroscopie infrarouge se caractérise par des excitations vibrationnelles et rotationnelles à chacune des régions spécifiques du spectre électromagnétique. La molécule absorbe ainsi de l'énergie par ses vibrations de valence (stretching) ou de déformations angulaires (bending) ou autres. Les vibrations des liens de valence sont caractérisées par une variation de la distance entre les atomes considérés. Les vibrations de déformations angulaires se caractérisent par une variation de la position des atomes par rapport à l'axe de la liaison initiale. Ces vibrations peuvent donner des effets de cisaillement, de rotation, de balancement et de torsion [11].

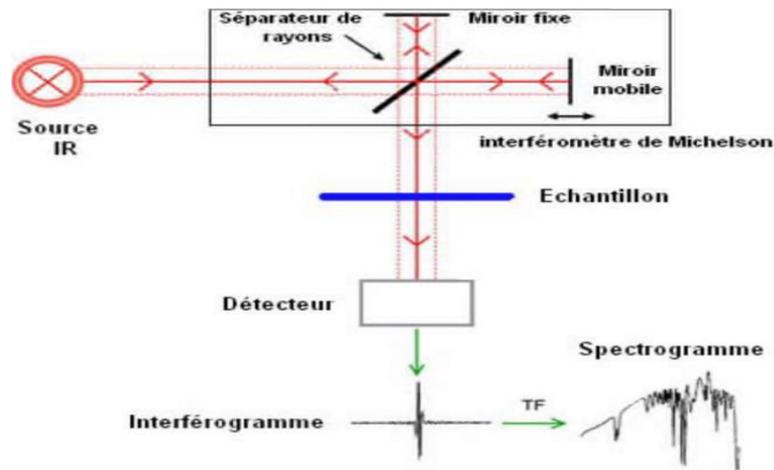


Fig. II.13 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [12].

#### II.4.1.4. Analyse au Microscope Electronique à Balayage (MEB-EDX)

Le Microscope Electronique à Balayage produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nm et une très grande profondeur de champ. Il permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray)

##### ➤ Principe

Un faisceau électronique très fin (sonde) balaie point par point et ligne après ligne la surface de l'objet. Diverses interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent différents signaux dont certaines (électroniques) sont utilisés pour construire des images et d'autres (RX) pour la microanalyse chimique.

## II.5. Test de lixiviation

### II.5.1. Procédure de lixiviation caractéristique de toxicité

#### (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) (TCLP)

De façon générale, la lixiviation d'un solide correspond à diffusion d'un ou plusieurs Éléments/composés solubles par l'eau ou par un solvant spécifique. D'un point de vue environnemental, l'impact des déchets, est principalement liée à leur capacité à relarguer, lors d'un entrainement par l'eau, un certain nombre d'éléments et notamment des sels solubles et des métaux lourds. L'Étude au laboratoire du comportement plus ou moins à long terme, des déchets se fait donc par l'intermédiaire d'essais de lixiviation à l'eau, afin de déterminer le degré de dissolution des certains constituants. Les méthodes d'évaluation de l'impact sur l'environnement des déchets consistent à les altérer en phase aqueuse, dans des conditions

physico-chimiques plus ou moins sévères (activité des éléments, PH, etc.). Les essais de lixiviation classiques sont réalisés par contact du solide avec l'eau, à température ambiante, en milieu ouvert ou fermé, sous agitation ou non. A l'issue de cette extraction solide- liquide, les teneurs du lixiviat en éléments polluants ( $Pb^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Cl^-$ ... etc.) sont déterminées [13].

#### **II.5.1.1. Domaine d'application**

Ces essais sont utilisés pour déterminer la mobilité d'analytes inorganiques présents dans des résidus solides.

#### **II.5.1.2.Principe et théorie**

Le test TCLP vise à caractériser le comportement du déchet en cours du temps, nous mettons en contact le déchet avec solution de lixiviation de volume fixe.

Pour les échantillons contenant moins de 0,5 % de solides en suspension, l'échantillon est filtré et le liquide est considéré comme le lixiviat. Pour les échantillons contenant plus de 0,5 % de solides en suspension, le liquide est séparé du solide dans une première étape. Par la suite, le solide est mis en contact avec une solution de lixiviation. La solution de lixiviation utilisée dépend du type de lixiviation demandé. Finalement, la solution est filtrée et le dosage est effectué sur le liquide obtenu.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Trifi. I.M., Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1149.
- [2] Mr DJENNADI R, Influence de la composition des déchets métallifère, minier et industriel stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation sur la dégradation chimico-mécanique des matrices cimentaires, mémoire magister, université de bejaia, 2015.
- [3] PAPADAKIS, M. and VENUAT, M. Réaction d'hydratation. In : Fabrication et utilisation des liants hydrauliques, 2ème Edition, chapitre 9, 1966, pp.187-205.
- [4] Dr .KARIM MOUSSACEB, optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, application aux cimenteries Algériennes, laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés Thèse Doctorat, université de Bejaia 2007.
- [5] J.RODIER, « Analyse des eaux naturelles eaux résiduaires eaux de mer »,7éméEDITION, DUNOD, 1984.
- [6] Agence Française de Normalisation Qualité des sols: Sols, sédiments, boues deStation d'épuration. Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cr,Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acides n°X31-151, 1993, p. 7-7.
- [7] Nabila BOUALLA ; « Etude de l'influence de l'ajout de la pouzzolane sur les caractéristiques physico- chimiques des ciments » ; Université des sciences et de la technologie d'Oran - Licence 2011.
- [8] L.Y. Maystre et al, Déchets urbains, nature et caractérisation, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1994. 220 p.
- [9] Christian MUN, « Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave ». Thèse de doctorat. Université de PARIS-XI -U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY.2007.
- [10] SARI hassiba, « Contribution à l'étude de la qualité physico-chimique et bactériologique de l'eau de la source Attar –Tlemcen ». Mémoire de magister.

[11] Anne-line AUZENDE. « Techniques Analytiques en Sciences de la Terre. Quelques techniques de la Minéralogie ». Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée.

[12] CHOUMANE FATIMA ZOHRA. "Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses", Thèse. Université de Tlemcen. Algérie.

[13] APICHAT.I MYIM. "Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques", thèse, école doctorale de chimie de Lyon- France, 2000.

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'objectif essentiel de cette étude est de montrer l'efficacité des procédés stabilisation/solidification pour le confinement des métaux lourds, particulièrement le chrome. Dans ce chapitre, nous présenterons une revue de la littérature des résultats expérimentaux de recherches scientifiques effectuées dans le domaine de la stabilisation/solidification de déchets par liants hydrauliques. Ceci permettra certainement de comprendre les influences sur le phénomène de relargage dans les matrices cimentaires.

### III.1. Discussion des résultats

#### III 1.1. Caractérisation du déchet de l'unité BCR ou brut

##### Teste.01

Les résultats obtenus par BELEBCHOUCHE C (2014), sur le déchet brut BCR sont consignés dans le tableau III.1 [1].

Elément	Fe <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
Concentration (mg/l)	1.079	622.3	289.9	53.01	0.079
Concentration (mg/kg)	0.616	355.2	165.5	30.26	0.045

**Tableau III.1 :** Composition chimique élémentaire de déchet brut de l'unité BCR.

Les résultats enregistrés dans le tableau III.1 montrent que les concentrations moyennes des métaux lourds dangereux sont importantes et dépassent de très loin la norme exigée (NF X31-21) par la réglementation en vigueur.

##### Teste.02

Les résultats suivants ont été obtenus par LACHI A (2012), sont inscrits dans le tableau III.2 [2].

Eléments	Pb	Ni	Cu	Cr	Cr <sup>+6</sup>
Composition massique pour 1g de déchet sec en mg/kg	9855	15420	87.3	11816.4	126.24

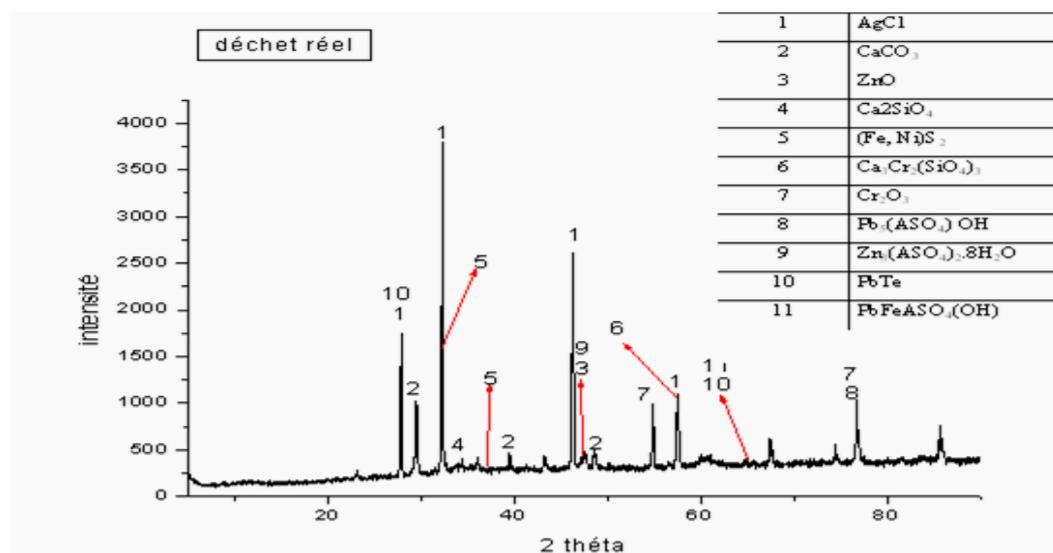
**Tableau III.2 :** Composition chimique de déchet brut.

Les concentrations du chrome et de chrome VI obtenues pour le cas du déchet brut sont très importantes, en terme de quantité, ces valeurs dépassent largement les normes pour l'admission d'un déchet au centre de stockage. Certains contaminants peuvent être lessivés à partir des déchets et peut être libérée à l'environnement après leur élimination [2].

### III.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur le déchet

#### Teste.01

Les résultats ont été obtenus par LACHI A (2012) sont indiquées dans Le Diffractogramme suivant [2].



**Fig.III.1 :** Diffractogramme de déchet réel par rayon X.

Le spectrogramme obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence de plusieurs phases contenant les éléments chimiques tels que le chrome, le plomb et le nickel.

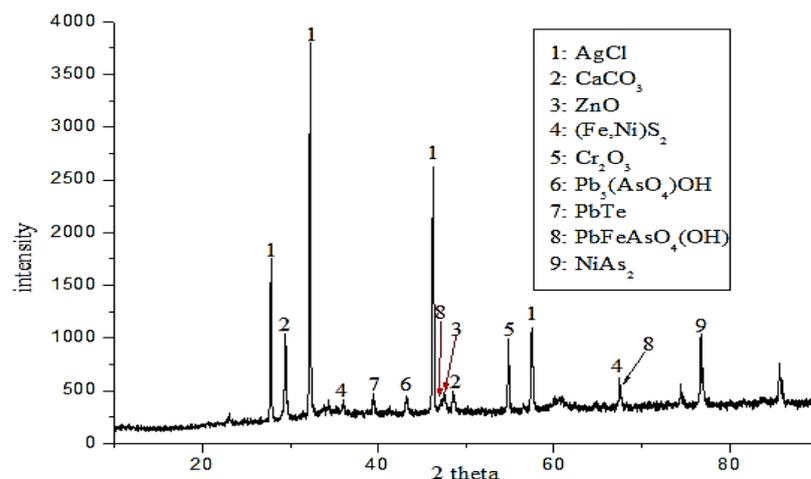
Les phases identifiées pour le déchet à des valeurs d'angle de diffraction différentes.

	Phase	2thêtas(θ)
1	AgCl	27,831-32,244-46,234-57,480
2	CaCO <sub>3</sub>	29,400-48,505-39,409
3	ZnO	47,569
4	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	34,331
5	(Fe, Ni)S <sub>2</sub>	32,173-36,041
6	Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	57,441
7	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,865
8	Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) OH	76,824
9	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	47,569
10	PbTe	27,858-64,779
11	PbFeAsO <sub>4</sub> (OH)	64,779

**Tableau III.3:** Les phases identifiées pour le déchet à des valeurs d'angle de diffraction différentes.

### Teste.02

A partir de diffractogrammes obtenus par Mr DJENNADI R (2015) sur le déchet brut illustré sur la figure.III.2. Nous constatant que tout le spectre obtenu présente une série de pic de diffraction bien définie qui correspond à des phases bien cristallisées, contenue les éléments chimique tels que Le chrome, le plomb et le nickel [3].



**Fig.III.2 :** Spectre DRX du déchet brut.

En comparant les résultats des deux tests de l'analyseDRX, on constate que les phases minéralogiques globalement possèdent les mêmes résultats.

### III.1.3. Analyse Infrarouge (IR)

#### Teste .01

Les résultats d'analyse IR du déchet brut obtenus par BENCHIZIA L et MADOU I (2016) sont illustrés dans la figure suivante [4].

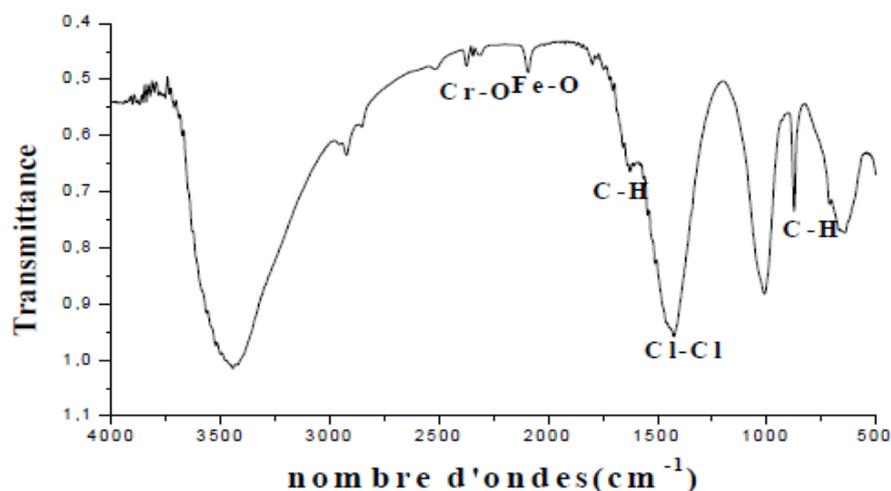


Fig.III.3 : Spectre infrarouge du déchet de l'unité BCR.

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation de déchet de l'unité BCR.

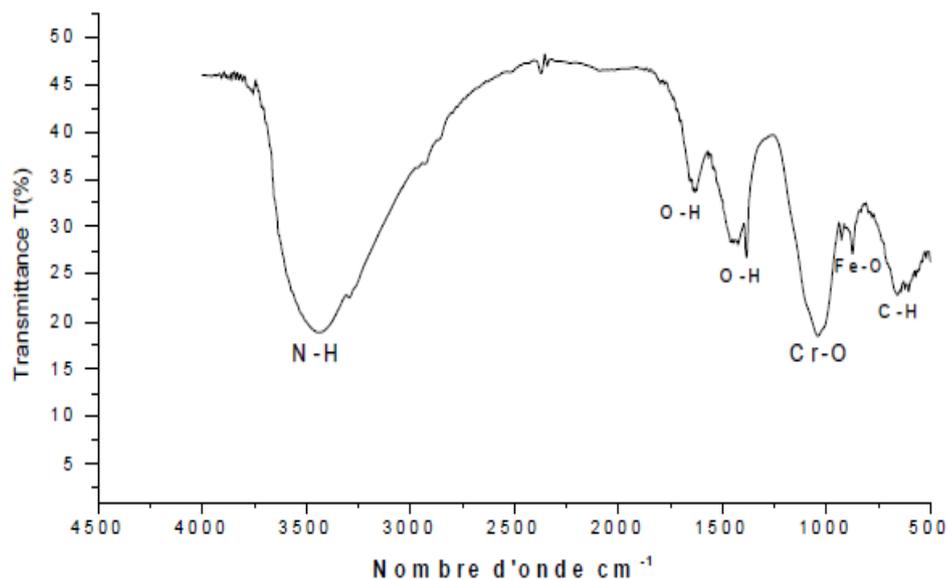
Nombre d'onde Cm <sup>-1</sup>	Identification des bandes
700 ou 1600	C-H
1600	C-Cl
2400	Cr-O
2000	Fe-O

Tableau III.4 : Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet.

D'après les spectres IR, nous observons la présence des bandes correspondant à la vibration de la liaison C-H. Des bandes larges de type Métal-Oxygène (M-O) ont été observées comme Cr-O et Fe-O, ceci reflète la présence des métaux lourds et confirme les résultats de DRX.

## Teste.02

Les résultats suivant ont été obtenus par KHOUANFetLEBDIRI Z (2016) sur le déchet brut sont consignés dans la figure III.4 [5].



**Fig.III.4** : Spectre Infrarouge du déchet BCR.

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )
O-H	1456
	1644
C-H	2341
	651
N-H	3428
Fe-O	873
Cr-O	1040

**Tableau III.5** :Les bandes identifiant pour le déchet.

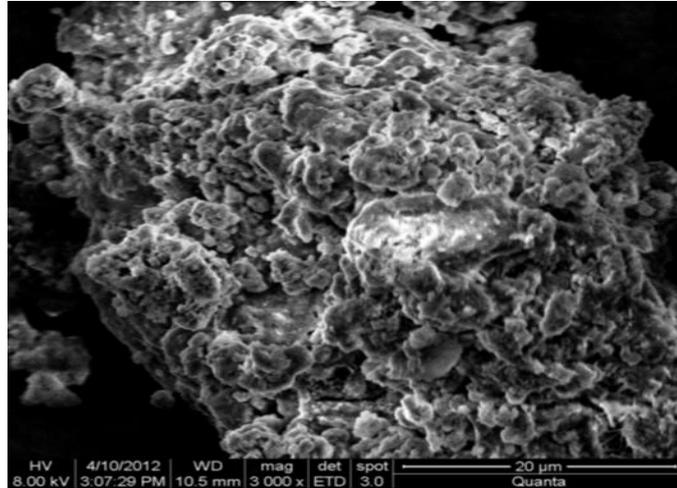
D'après les résultats portés dans le tableau ci-dessus, on constate que notre déchet contient les groupements fonctionnels suivant : C-O, C-H, O-H qui appartiennent au charbon actif, des bandes larges de type Métal-Oxygène et on a trouvé aussi N-H qui appartient à la composition de notre déchet.

Nous remarquons une similitude dans les deux tests de l'analyse IR faites par les deux auteurs.

### III.1.4. Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB)

#### Teste.01

Les résultats obtenus par KACI Eet AMOKRANE H (2012) sont illustrés sur la figure suivante [6].

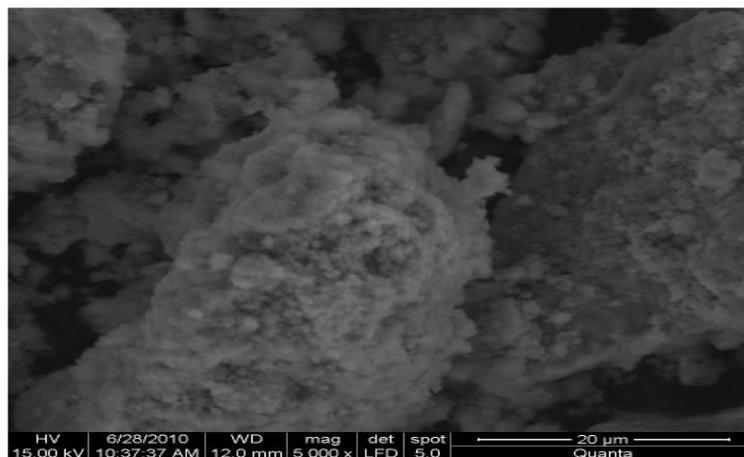


**Fig. III.5 :** Micrographie du déchet B.C.R.

La micrographie obtenue pour le déchet brut par MEB représentée sur la figure III.5 montre une surface hétérogène cristallisée sous forme de grains de couleur nuance blanchâtre et grisâtre, qui reflète la présence de différents métaux lourds en grande proportion.

#### Teste.02

La micrographie obtenue par KHOUAN FetLEBDIRI Z est présentée sur la figure suivante [5].



**Fig. III.6:** Micrographie d'un point du déchet brut.

Comme le montre la figure III.5 le déchet présente une morphologie hétérogène et unecouleur de nuance blanchâtre et grisâtre qui reflète la présence de différents métaux lourds dans ce dernier.

Les résultats des deux auteurs sur le déchet brut sont les mêmes et confirment la présence des métaux lourds en grand proportion.

### III.2.Caractérisation du déchet après lixiviation (TCLP)

#### III.2.1.Analyse infrarouge après TCLP

L'analyse par spectromètre IR révèle différentes bandes de vibration. Les résultats obtenus par KHOUAN Fet LEBDIRI Z (2016), sont illustrés sur la figure III.6 et le tableau III.7 [5].

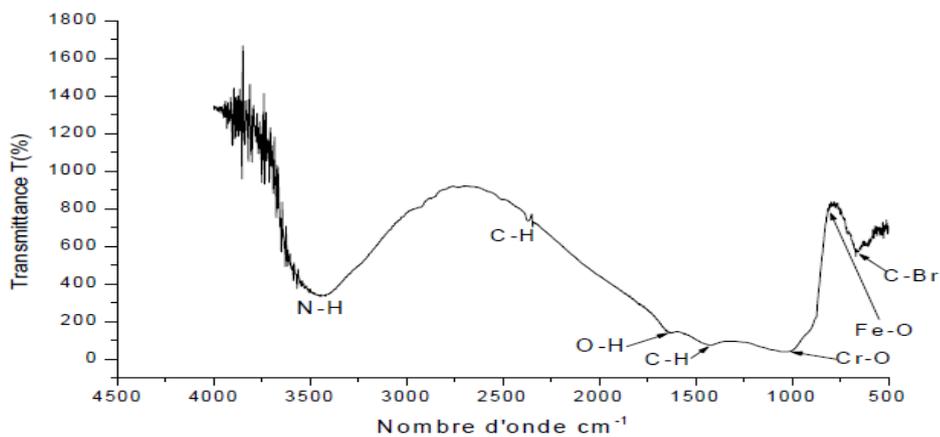


Fig. III.7 : Spectre Infrarouge du déchet après TCLP.

Fonction	Bande d'absorption (cm <sup>-1</sup> )
C-H	1429
	2375
N-H	3456
Cr-O	1010
C-Br	678
O-H	1644
Fe-O	872

Tableau III.6: Les bandes identifiées pour le déchet après TCLP.

Par comparaison aux diffractogrammes obtenus avant et après lixiviation de déchet, on distingue une différence nette dans les intensités des pics caractéristiques de différentes phases

minéralogiques de déchets et qui est dû au changement de phases et à leur disparition. A travers ces caractérisations (chimiques et minéralogiques) du déchet réel, on conclut que ce dernier présente un potentiel polluant très important. A cet effet, le recours au procédé de stabilisation/solidification est inévitable du fait que la technologie actuelle ne permet pas la valorisation de ces déchets ultimes.

### III.2.2. Diffraction à rayon X (DRX) de déchet après lixiviation (TCLP)

L'analyse minéralogique de déchet après lixiviation réalisée par diffraction à rayon X a donné les résultats qui ont obtenus par LACHI A (2012) sont illustrés par les figures III.8 et regroupés dans le tableau III.8 [2].

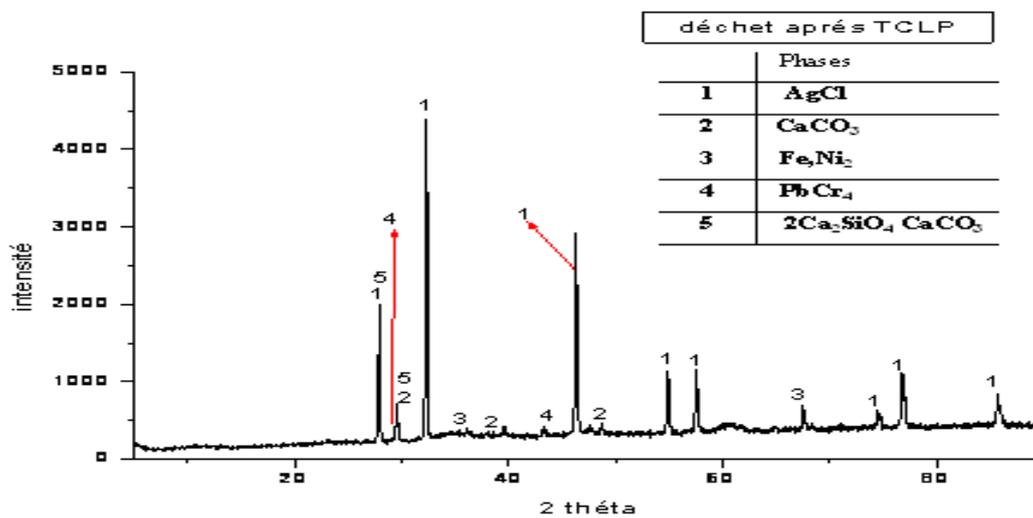


Fig.III.8 :Diffractogramme de déchet après lixiviation.

	Phases	2 θ (°)
1	AgCl	27,831-32,244-46,234-54,830-57,840-85,706
2	CaCO <sub>3</sub>	29,455-39,420-48,580
3	(Fe,Ni)S <sub>2</sub>	36,041-67,307
4	PbCrO <sub>4</sub>	29,455-43,254
5	2Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> CaCO <sub>3</sub>	29,455

Tableau III.7: Les différentes phases obtenues pour le déchet après lixiviation à différents angles de diffraction.

Par comparaison aux diffractogrammes obtenus avant et après lixiviation de déchet, on distingue une différence nette dans les intensités des pics caractéristiques de différentes phases minéralogiques de déchets et qui est dû au changement de phases et à leur disparition.

### III.3. Caractérisations des matériaux stabilisées/solidifiées

#### III.3.1. Caractérisation de matériau par des rayons X (DRX)

Les résultats suivants obtenus par CHABANE L épouse A (2019) est présentée sur la figure III.8 pour le rapport E/C=0.6 et D/C=20% [7].

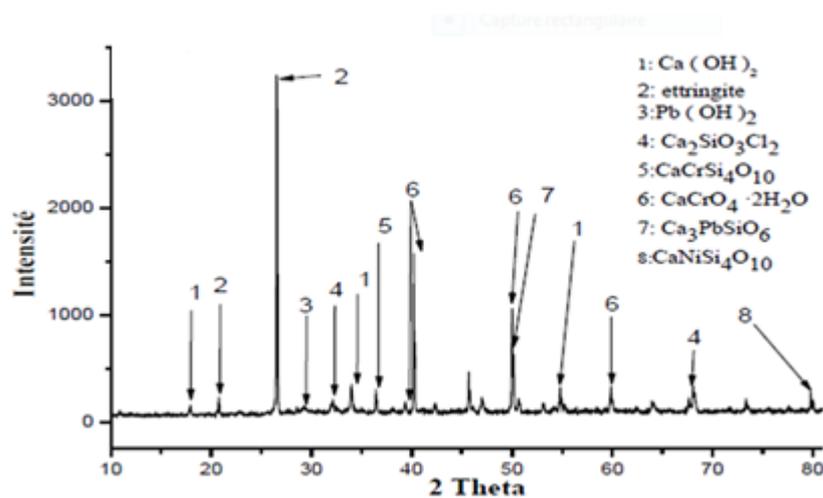


Fig. III.9 :Diffractogramme de matériaux S/S.et $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$

Le diffractogramme de matériaux S/S contenant le déchet identifiée des nouvelles phases minéralogiques, le plomb a été substitué au calcium dans la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$  donnant ainsi  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , le chrome et le nickel ont été identifiés dans les autres phases minéralogiques tels que  $\text{CaNiSi}_4\text{O}_{10}$ , ce qui traduit la rétention des métaux lourds dans les matériaux S/S.

Plusieurs études ont montré que les métaux lourds peuvent se fixer dans la structure cristalline comme des phases métalliques hydrates, des hydroxydes et comme des composés de calcium métal et ils peuvent être aussi immobilisés par un piégeage physique dans les C.S.H.

### III.3.2. Tests de lixiviation caractérisant la toxicité TCLP

#### III.3.2.1. Introduction

Les résultats suivants pour le test TCLP ont été obtenus par les auteurs qui suivent:

- **Test 01** : selon E. KACI et H. AMOKRANE (2012)[6].
- **Test 02** : selon C. BELBECHOUCHE, K. MOUSSASEB et A. TAHAKOURT (2014) [1].

#### III.3.2.2. Test TCLP 01

Pour caractériser quantitativement la mobilité des polluants, un ensemble de tests de lixiviation a été appliqué sur l'impact des déchets et des matériaux qui les incorporent sur l'environnement. Une lixiviation sur matériaux broyés a été faite par le test TCLP. Les résultats obtenus présentent l'évolution de PH et de la conductivité en fonction du rapport D/C et l'évolution des concentrations du  $Cr^{6+}$  en fonction du rapport D/C et en fonction du pourcentage retenu des métaux lourds.

##### III.3.2.2.1. Évolution de la conductivité de chrome en fonction du rapport D/C

Le tableau suivant présente des concentrations de chrome à 7 et 28 jours dans les extraits de TCLP des matériaux s/s, pour les différents rapports déchet /ciment (D/C).

Désignation	Concentration de $Cr^{6+}$ à 7 jours (mg/kg)	Concentration de $Cr^{6+}$ à 28 jours (mg/kg)
M (10%)	28.1	13.94
M (20%)	29	12.42
M (25%)	26.86	12.8
M (30%)	24.48	13.5
M (45%)	28.66	14.28

**Tableau.III.8** :les concentrations de chrome à 7 et 28 jours.

À partir de la figure III.10, III.11 et le tableau III.8 on constate que les concentrations à 28 jours sont moins élevées par rapport à celles déterminées à 7 jours, cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance mécanique qui entraîne la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées par la s/s.

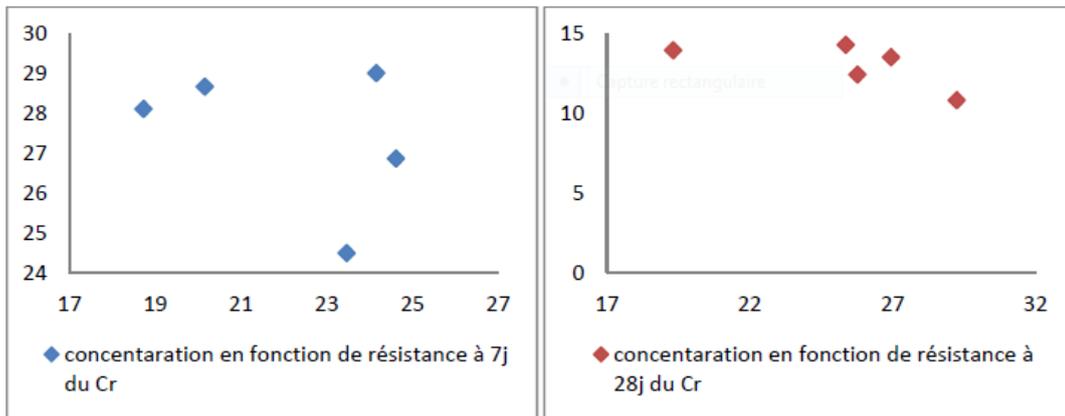


Fig. III.10 : La concentration du chrome VI en fonction de la résistance à 7 et 28 jours.

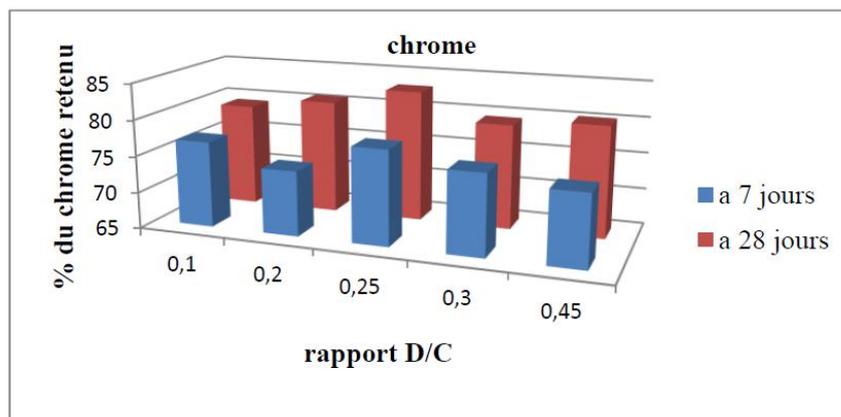


Fig. III.11 : le pourcentage de chrome retenu en fonction de rapport D/C.

### III.3.2.3. Test TCLP 02

Le test a été réalisé sur les matrices cimentaires âgée de 28 jours pour suivre le relargage des métaux lourds dans les matériaux stabilisés/solidifiés, ce qui représente le tableau suivant [8].

Désignation	[pb <sup>2+</sup> ](%)	[Cr <sup>3+</sup> ](%)	[cr <sup>6+</sup> ](%)	[Ni <sup>2+</sup> ](%)
M(0 %)	-	-	-	-
M(10 %)	6.19	2.83	0.96	22.45
M(20 %)	6.32	2.52	0.90	21.63
M(25 %)	6.05	2.18	0.81	17.93
M(30 %)	6.54	2.74	0.90	22.09
M(45 %)	6.81	2.98	1.62	23.42

Tableau.III.9 : Taux des métaux lourds relargués par rapport au contenu total.

D'après le tableau ci-dessus on constate que La quantité des métaux lourds dans les matériaux stabilisés/solidifiés a été diminuée par rapport aux contenus des éléments relargués à partir de déchet brut.

#### **III.3.2.4.Conclusion**

Les résultats précédant des deux tests TCLP montrent l'efficacité de traitement stabilisation /solidification par la réduction de la quantité des métaux lourds relarguée vers les lixiviats particulièrement le chrome. On constate que le matériau M(25 %) présente un meilleur pourcentage en métaux lourds piégés. D'après le test .01 Il est bien claire que L'augmentation de la résistance mécanique,entraîne la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées par la s/s.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Cherif BELBECHOUCHE, Karime MOUSSASEB, Abdelkader TAHAKOURT. Evaluation de l'efficacité du traitement par stabilisation/Solidification des rejets industriels de l'unité Boulonnerie, coutellerie, Robinetterie et Evier(BCR)-Algérie. Article. Université de Bejaia .2014.
- [2] LACHI A, Caractérisation physico-chimique des déchets industriels stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques-pats à ciment, mémoire de master, université de bejaia, 2012.
- [3] Mr DJENNADI R, Influence de la composition des déchets métallifère, minier et industriel stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation sur la dégradation chimico-mécanique des matrices cimentaires, mémoire magister, université de bejaia, 2015.
- [4] BENHIZIA L, MADOU I, Stabilisation/solidification d'un déchet réel par un liant hydraulique avec l'ajout d'un géopolymère synthétisé, mémoire de master, université de bejaia, 2016.
- [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-Ménaïel Boumerdès, mémoire de master, université de bejaia, 2016.
- [6] KACI E, AMOKRANE H, Caractérisation physico-chimique des déchets de l'unité de BCR stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques, mémoire de master, université de bejaia, 2012.
- [7] CHAABANE Loubna épouse ASSALI. Caractérisation de mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les matrices cimentaires, thèse université de Bejaia, 2019.
- [8] CONNER, J. Chemical fixation and Solidification/Stabilization Of hazardous wastes. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.p692.

## CONCLUSION GENERALE

Notre travail consiste à l'application du procédé de Stabilisation/Solidification des métaux lourds, particulièrement le chrome, dans les matrices cimentaires par liants hydrauliques. L'examen des résultats de recherches scientifiques réalisées dans ce domaine nous a permis de faire les conclusions suivantes.

L'analyse minéralogique par DRX, IR et MEB sur le déchet BCR montrent la présence des métaux lourds sous différents phases.

L'analyse des matériaux par DRX nous a permis d'identifier les principales phases du ciment hydraté (Portlandite, C-S-H et ettringite), ainsi que l'apparition des métaux lourds sous forme des phases complexes ( $\text{CaCrSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaNiSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{CaCrO}_4$ ), pour les matériaux s/s. L'identification des spectres obtenus a montré la formation des phases d'hydratation pour l'ensemble de ces matériaux et l'apparition de nouvelles phases minéralogiques dans les matériaux s/s contenant le déchet, ce qui signifie que ce dernier a été piégé au sein de ces matrices cimentaires.

Les résultats obtenus par le test TCLP montrent que les taux de rétention des métaux lourds sont très élevés ; la formulation M (25 %) présente un meilleur taux de rétention des métaux lourds particulièrement le chrome.

Suite à cette étude, on peut dire que cette méthode de stabilisation/solidification de déchets minéraux ultimes est efficace ; particulièrement dans le traitement des déchets à base de chrome.

## **Résumé**

La problématique de dégradation des matériaux cimentaires contenant des polluants dangereux par une attaque externe demeure d'actualité dans le domaine du stockage des déchets ultimes, puisque les eaux souterraines sont susceptibles d'être en contact avec ces matériaux et engendrent la lixiviation des espèces toxiques vers l'environnement.

L'objectif de ce travail est l'évaluation de la performance du procédé de stabilisation/solidification pour le traitement des déchets inorganique particulièrement le : chrome. D'autre part pour s'arrêter sur l'efficacité des matériaux utilisés dans la mise en œuvre de la s/s.

La caractérisation par IR permet d'identifier les groupements fonctionnels tel que le quartz, le gel C-S-H. D'autre part le test de lixiviation TCLP pour quantifier le caractère polluants du déchet incorporé dans les pâtes à ciment révèle que ce dernier est piégé à l'intérieur des phases formées par s/s.

**Mots clés** : Déchets ultimes, Stabilisation/Solidification, Le chrome, Lixiviation, TCLP.

## **Abstract**

The problem of degradation of cementations materials containing dangerous pollutants by an external attack remains topical in the field of ultimate waste storage, since groundwater is likely to be in contact with these materials and cause the leaching of toxic species towards the environment.

The objective of this work is to evaluate the performance of the stabilization / solidification process for the treatment of inorganic waste, particularly: chromium. On the other hand to focus on the efficiency of the materials used in the implementation of the s / s.

The characterization by IR makes it possible to identify the functional groups such as quartz, the CSH gel. On the other hand, the TCLP leaching test to quantify the polluting nature of the waste incorporated in the cement pastes reveals that the latter is trapped inside the phases formed by s / s.

**Keywords**: Ultimate waste, Stabilization / Solidification, Chromium, Leaching, TCLP.