



Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et géologie

Memoire de Fin d' Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par

Kraa Nadjat

Laidi Amel

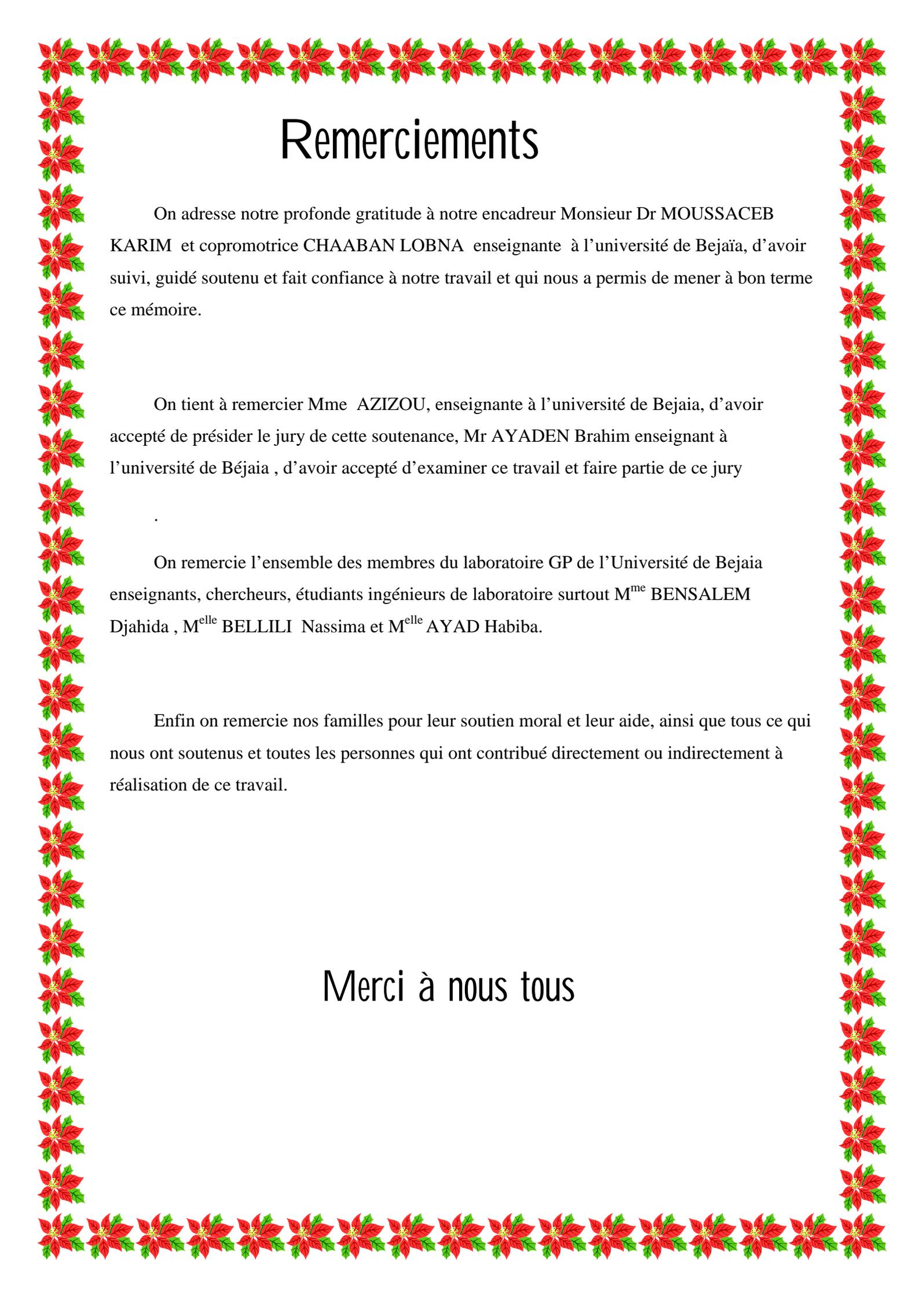
Thème

*Stabilisation/solidification d'un déchet réel par
un liant hydraulique et une matrice
géopolymère*

Soutenu le 02 / 06 /2016 devant le jury composé de:

PRESIDENTE: M ^{me} AZIZOU	<i>M.A.A</i>	<i>U.A.M.B</i>
Promoteur : Dr. MOUSSACEB.K	<i>M.A.A</i>	<i>U.A.M.B</i>
Copromotrice : CHAABAN.L		
Examineur: Mr. AYADEN .B	<i>M.A.A</i>	<i>U.A.M.B</i>

Année Universitaire: 2015-2016



Remerciements

On adresse notre profonde gratitude à notre encadreur Monsieur Dr MOUSSACEB KARIM et copromotrice CHAABAN LOBNA enseignante à l'université de Bejaïa, d'avoir suivi, guidé soutenu et fait confiance à notre travail et qui nous a permis de mener à bon terme ce mémoire.

On tient à remercier Mme AZIZOU, enseignante à l'université de Bejaia, d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance, Mr AYADEN Brahim enseignant à l'université de Béjaia , d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie de ce jury

On remercie l'ensemble des membres du laboratoire GP de l'Université de Bejaia enseignants, chercheurs, étudiants ingénieurs de laboratoire surtout M^{me} BENSALÉM Djahida , M^{elle} BELLILI Nassima et M^{elle} AYAD Habiba.

Enfin on remercie nos familles pour leur soutien moral et leur aide, ainsi que tous ce qui nous ont soutenus et toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à réalisation de ce travail.

Merci à nous tous

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents :

Ma mère BAKhta,

qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père Ahmed,

qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères

Khaled, sa femme Fatima et sa petite fille Jana, Farid sa femme Fahima et sa petite fille Nour Alhouda, Sadam et Hichem.

et mes sœurs

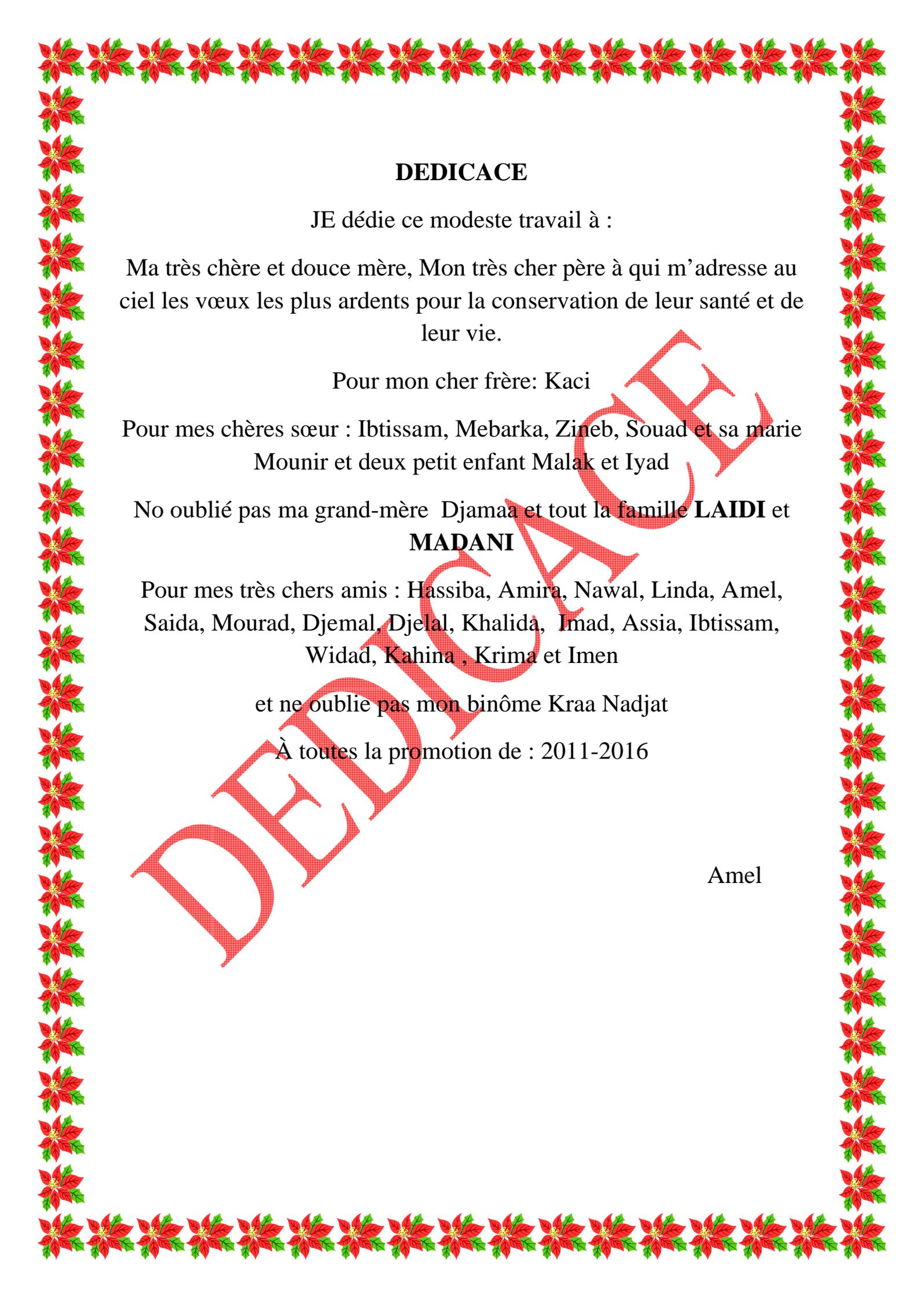
Horaia et ses filles Hadil, Chahed, Hanin et Fareh et son époux, Luiza et ses filles Selsabil et Assil son époux, Habiba, Nadia, Yasmin et Romaisa qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Mes oncles surtout Rabie et sa femme Souad et son fils Iyad et mes tantes et toute la famille KRAA et AZZA

Et à toutes mes chères amis surtout Amel et Karim

Mes professeurs qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis

nadjat



DEDICACE

JE dédie ce modeste travail à :

Ma très chère et douce mère, Mon très cher père à qui m'adresse au ciel les vœux les plus ardents pour la conservation de leur santé et de leur vie.

Pour mon cher frère: Kaci

Pour mes chères sœur : Ibtissam, Mebarka, Zineb, Souad et sa marie Mounir et deux petit enfant Malak et Iyad

No oublié pas ma grand-mère Djamaa et tout la famille **LAIDI** et **MADANI**

Pour mes très chers amis : Hassiba, Amira, Nawal, Linda, Amel, Saida, Mourad, Djemal, Djelal, Khalida, Imad, Assia, Ibtissam, Widad, Kahina , Krima et Imen

et ne oublie pas mon binôme Kraa Nadjat

À toutes la promotion de : 2011-2016

Amel

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure I.1.** Les étapes de fabrication des ciments.....8
- Figure I.2.** Schéma du procédé de fabrication du ciment portland.....13

CHAPITRE II

- Figure II.1.** Représente structure phyllosilicate17
- Figure II.02.** Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$19
- Figure. II.03.** Tétraèdres AlO_2 et SiO_422
- Figure II.04.** Géopolymère poly (sialate-siloxo) résultant d'une géosynthèse.....23
- Figure II.05.** Classes des différents géopolymère en fonction du rapport molaire Si/A.....23
- Figure II.06.** Structure des géopolymère proposée par Barbosa et al (2000).....24
- Figure II.07.** Mécanisme général de la géopolymérisation selon Duxson et al.....28
- Figure. II.08.** Représente les différentes applications des géopolymère29

CHAPITRE III

- Figure III.1.** Piégeage mécanique de déchet.....32

CHAPITRE IV

- FigureIV.1.** Le malaxeur utilisé dans la préparation des matrices cimentaires.....47
- FigureIV.2.** Le moule utilisé dans la préparation des matrices cimentaires.....47
- FigureIV.3.** L'appareil de la résistance mécanique.....47
- Figure.IV.4.** Concasseur à mâchoire49
- FigureIV.5.** Tamiseur.....49
- FigureIV.6.** Schéma du quartage de kaolin à étudier.....50

FigureIV.7. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.....	52
FigureIV.8. Schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau.....	53
FigureIV.9. Schéma de l'appareil SAA.....	54

CHAPITRE V

Figure.V.1. Diffractogramme X du Métakaolin(KT2).....	67
Figure.V.2. Spectre Infrarouge du MetaKaolin à 103 °C.....	67
FigureV.3. Micrographie du kaolin (a)et du méta kaolin(b).....	68
Figure V.4. Diffractogramme X du liant hydraulique, le ciment CPA.....	69
Figure .V.5. Spectre Infrarouge du ciment(CPA) à 103 °C.....	69
Figure .V.6. Diffractogramme X du déchet brut (BCR).....	70
Figure .V.7. Spectre Infrarouge du déchet séché à 103 °C.....	71
Figure.V.8. micrographie du déchet.....	71
Figure.V.9. Spectre Infrarouge du résidu du test TCLP de déchet séché à 103 °C.....	72
Figure.V.10. Evolution de la résistance mécanique à la compression et à la flexion des matériaux S/S géopolymère en fonction pourcentage du déchet.....	75
figure V.11. Diffractogramme X du géopolymère 10%.....	76
figure V.12. Diffractogramme X du géopolymère 0%.....	76
Figure .V.13. Spectre Infrarouge du géopolymere 10% séché à 103 °C.....	76
Figure .V.14. Spectre Infrarouge du géopolymere 0% séché à 103 °C.....	76
Figure V.15. micrographie des géopolymère S/S ; (a)géopolymère sans déchet et (b) géopolymère à 10% en déchet.....	77
Figure.V.16. Evolution de la concentration du [Pb] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	78

Figure V.17. Evolution de la concentration du [Ca] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	79
Figure.V.18. Evolution de la concentration du [Cu] relarguée par les matériaux geopolymere S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	79
Figure.V.19. Evolution de la concentration du [K ⁺] relarguée par les matériaux geopolymere S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	80
Figure.V.20. Evolution de la concentration du [Na ⁺] relarguée par les matériaux geopolymere S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	80
Figure V.21. Evolution de la concentration du [Cl ⁻] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	81
Figure.V.22. présente l'évolution du pH en fonction de pourcentage du déchet.....	82
Figure.V.23. présente l'évolution de la conductivité en fonction de pourcentage du déchet..	82
Figure.V.24. présente l'évolution de le potentiel en fonction de pourcentage du déchet.....	83
Figure.V.25. Evolution de la concentration du [Pb] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	83
Figure.V.26. Evolution de la concentration du [Cu] relarguée par les matériaux geopolymere S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	84
Figure.V.27. Evolution de la concentration du [k ⁺] relarguée par les matériaux geopolymere S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	84
Figure.V.28. Evolution de la concentration du [Na ⁺] relarguée par les matériaux geopolymere S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	85
Figure.V.29. Evolution de la concentration du [Cl ⁻] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.....	85
Figure.V.30. Influence du rapport L/S sur le pH.....	86
Figure.V.31. Évolution de la conductivité selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S.....	86
Figure.V.32. Évolution de le potentiel selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S.....	87

Figure.V.33. Évolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre pour le matériau géopolymère S/S selon le test TLM(géopolymère 10%).....	88.
Figure.V.34 Évolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre pour le matériau géopolymère selon le test TLM (géopolymère 0%).....	89
Figure.V.35 Évolution du pH des matériaux en fonction du temps de contact.....	89
Figure.V.36 Évolution de la conductivité des matériaux selon le test TLM en fonction du temps de contact.....	90
Figure.V.37 Évolution de la potentiel des matériaux selon le test TLM en fonction du temps de contacte.....	90
Figure.V.38 Evolution de la résistance mécanique à la compression et à la flexion des matériaux S/S ciment en fonction des rapports D/C.....	92
Figure V.39. diffractogramme de la pâte de ciment contenant 30% en ciment.....	92

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1. Classification des roche carbonatés et argileuses.....	4
Tableau I .2. Composition chimique du clinker.....	6
Tableau I.3. Composition minéralogique du clinker.....	6

CHAPITRE III

Tableau III.1. Liste des déchets industriels spéciaux ultimes à Stabiliser /Solidifier.....	35
Tableau III.2. Cratères d'admission des déchets ultimes.....	36
Tableau III.3. Proportion et rôle des constituants du clinker.....	38
Tableau III.4. Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment portland....	39

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 . Caractéristiques physico-chimiques des matières premières.....	44
Tableau IV.2 . Formulation d'une pate du ciment.....	45
Tableau IV.3. Formulation d'une pate géopolymère.....	45

CHAPITRE V

Tableau .V.1. Identification des bandes observées sur les spectres IR du MetaKaolin	67
Tableau. V.2. Quantification des éléments chimique par FX du Métakaolin.....	68
Tableau. V.3. Composition chimique du ciment CPA.....	67
Tableau .V.4. Identification des bandes observées sur les spectres IR du ciment(CPA).....	70
Tableau. V. 5. Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet.....	71
Tableau. V.6. Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet.....	72

Tableau. V.7. Identification des bandes observées sur les spectres IR du géopolymère(10%et 0%).....77

Tableau. V.8. Quantités des métaux relarguées dans les matériaux géopolymères S/S.
.....81

LISTE DES SYMBOLES

S/S : Stabilisation/Solidification

CaO : la chaux

SiO₂ : Silice

Al₂O₃ : l'alumine

Fe₂O₃ : Oxyde de fer

CEM I: Ciment Portland

CEM II A ou B : Ciment Portland composé

CEM III A, B ou C : Ciment de haut-fourneau

CEM IV A ou B : Ciment de type pouzzolanique.

CEM V A ou B : ciment composé

CPA : Ciments Portland Artificiels

CPJ : Ciments Portland Composés

CHF : Ciments de Hauts Fourneaux

CLK : Ciments de Laitier au Clinker

CLX : Ciment de Laitier à la Chaux

CP : Ciments prompts

CNP : Ciment prompt naturel

CA : Ciment alumineux fondu

IpH: Test de l'influence du pH

FMM : Test de Fraction Maximale Mobilisable

EP : Test de l'Eau de Pore

TLM : Test de Lixiviation sur Monolithe

TCLP : toxicity characteristic leaching procedure

BCR : Boulonnerie, Coutellerie et Robinetterie

IR : Spectrométrie Infrarouge

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

DRX : Diffraction des Rayons X

L/S : rapport du Liquide sur Solide

MK : Métakaolin

KT2 : Kaolin traité

G : Pâte géopolymère

P : Pate de ciment

R_f : Resistance a la flexion

R_c : Resistance a la compression

SOMMAIRE

LISTE D'ABREVIATION.....	I
LISTE DES FIGURES.....	II
LISTE DES TABLEAUX.....	III
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I .

GENERALITE SUR LES CIMENTS

I.1.Introduction	3
I.2.Définition ciment	3
I.3.Fabrication du ciment.....	5
I.4.Prise et durcissement du ciment.....	8
I.5.Principales caractéristiques du ciment	9
I.6.Les différents types de ciments et les domaines d'utilisation.....	10
I.7. Ciments Portland.....	12
I.8.Conclusion.....	16

CHAPITRE II.

LES GEOPOLYMERES

II.1. Introduction	17
II.2. Les argiles.....	17
II.3.Généralité sur le kaolin et la kaolinite	18
II.4.Les géopolymère	21
II.5.Conclusion	30

CHAPITRE III.

PROCEDE DE SOLIDIFICATION / STABILISATION

III.1.Introduction.....	31
III.2.Définition.....	31
III.3.Principe	32
III.4.Maturité.....	32
III.5.Description.....	32
III.6.Objectif de solidification et stabilisation.....	33
III.7. Les procédés de stabilisation solidification	33
III.8. Déchets à stabiliser/solidifier.....	35
III.9. Stabilisation/solidification par des liants hydrauliques.....	37
III.10. Conclusion	42

CHAPITRE IV.

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

IV.1.Introduction	43
IV.2.Les matériaux.....	43
IV.3.Les formulations.....	45
IV.4. Essais mécaniques	46
IV.5.Préparation de poudre à analyser.....	48
IV.6.Composition minéralogique.....	51
IV.7.Technique d'analyse de solution aqueuse utilisée	55

IV.8. Testes destinés à la caractérisation des propriétés intrinsèques des matériaux.....	56
---	----

CHAPITRE V.

RESULTAT ET DISCUSSION

V.1. Introduction.....	66
V.2. Matières premières	66
V.3. Formulation des matériaux S/S	73
CONCLUSION GENERALE	94

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

ANNEXES.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Il existe cinq grandes stratégies pour une meilleure gestion des déchets industriels ; les deux premières consistent à l'arrêt de la production d'un déchets donné et à l'optimisation du procédés dont il est issu, elle vise à une réduction de la quantité des déchets produits. Les deux suivantes ont pour objectif de traiter les déchets, il s'agit du recyclage ou de la réutilisation. Elles s'adressent aux déchets dont la quantité a été réduite ou aux irréductibles par les deux premières voies.

Non seulement ces quatre stratégies ne permettent pas de gérer tous les déchets mais elles conduisent inmanquablement à générer des secondaires. La dernière stratégie consiste à stocker ces déchets.

Les nouvelles dispositions sur le stockage des déchets spéciaux ont contribuées au développement sur le marché de nouvelles techniques de traitement ; les techniques de stabilisation. Terme générique, ce vocable recouvre différents procédés (stabilisation par utilisation de liant minéraux ou organique) qui tous pressentent le même objectif de réduire en maximum le transfert de polluants dans l'environnement.

La loi européenne n°92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement n'autorise à partir de 2001 à recevoir dans les décharges que les déchets ultimes qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment. Parmi les différentes filières habituellement utilisées pour l'élimination de ce type de déchets, on rencontre la mise en couverture par procédés solidification/stabilisation (S/S) à l'aide de liant hydrauliques tel que le ciment.

Les nouvelles dispositions réglementaires sur le stockage des déchets spéciaux ont contribuées aux développements sur le marché de nouvelles techniques de traitement ; les techniques de stabilisation.

Les tests de lixiviations (IpH, FMM, TCLP, EP et TLM) sont utilisés pour l'évaluation environnementale du comportement à long terme des matrices qui contiennent des polluants minéraux tels que les métaux lourds. La sélection des tests adéquats de lixiviation pour ces matériaux est nécessaire.

Plusieurs recherches ont été effectuées dans ce domaine à L'INSA de Lyon l'université de marne et à L'INSAVALOR France.

L'unité BCR (boulonnerie, coutellerie et robinetterie) de Bordj-menaïel qui s'occupe de la fabrication des outillages ménagers, rejette à la fin de l'opération d'argentage de ces derniers un déchet qui contient des quantités en métaux lourds, ce déchet est stocké dans des sacs en plastique qui sont préservés dans des conteneurs en métal.

Dans le but de proposer un mode de traitement pour que ce déchet soit revalorisé ou stocké d'une façon définitive, nous intéresserons dans notre étude à la caractérisation des propriétés physico-chimique du déchet concerné, dont le but de le solidifier/stabiliser par un liant hydraulique et le stocker définitivement dans un centre stockage.

Afin d'atteindre cet objectif, une méthodologie de travail a été suivie, elle comporte essentiellement trois parties à savoir :

- Dans la première partie nous présenterons une revue bibliographique sur le contexte réglementaire du procédé de solidification/stabilisation, sur les géopolymères, sur les déchets ultimes, plus nous présenterons les ciments et son procédé de fabrication.

- Dans la deuxième partie nous présenterons l'ensemble des protocoles expérimentaux et la méthodologie suivie dans la caractérisation des matériaux synthétisés (solidifiés/stabilisés ou non) à savoir : méthode chimique d'analyse, et méthode physique d'analyse. Nous nous appliquerons au moyen de différentes techniques de caractérisation telles que la DRX, IR, SAA, MEB, les résistances mécaniques..., dans le but de comprendre comment l'introduction des déchets modifie les propriétés des matériaux. Ainsi il illustre l'application de la méthodologie d'étude des différents tests de lixiviation sur des déchets synthétiques.

- La troisième partie sera consacrée à l'exposition et discussion des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées, et on termine par une conclusion.

Chapitre I

Généralités sur les ciments

I.1. INTRODUCTION

Les Romains furent sans doute les premiers à fabriquer des liants hydrauliques susceptibles de durcir sous l'eau. Pour cela, ils mélangeaient de la chaux et des cendres volcaniques de la région de Pouzzoles. C'est de là qu'est venu le terme bien connu de « pouzzolanique », qui se dit d'un matériau capable, en présence d'eau, de fixer la chaux.

En revanche, cette propriété d'hydraulicité du mélange ainsi constitué est restée totalement inexploitée jusqu'aux travaux de Louis Vicat qui élabore, en 1817, la théorie de l'hydraulicité et fait connaître le résultat de ses recherches. Il donne des indications précises sur les proportions de calcaire et de silice nécessaires pour constituer le mélange qui, après cuisson à la température convenable et broyage, sera un véritable liant hydraulique fabriqué industriellement : le ciment artificiel. L'industrie du ciment était née. Quelques années plus tard, en 1824, l'Écossais Aspdin donnait le nom de Portland au ciment qu'il fabriquait et qui égalait les performances de la pierre de cette région.

La première usine de ciment a été créée par Dupont et Demarle en 1846 à Boulogne-sur-Mer. Le développement n'a pu se faire que grâce à l'apparition de matériels nouveaux : four rotatif et broyeur à boulets en particulier.

Les procédés de fabrication se perfectionnèrent sans cesse : en 1870, pour produire une tonne de clinker (constituant de base du ciment) il fallait 40 heures, actuellement, il faut environ 3 minutes.

Le ciment s'est surtout développé à partir de 1950 (7,4 million de tonnes) du fait de l'essor du béton et des besoins de la construction. La production a progressé de façon régulière jusqu'en 1974, date à laquelle le niveau le plus haut a été atteint avec 33,5 Mt. En 2004, elle était de 21 Mt.

I.2. DEFINITION DE CIMENT

Le ciment est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium, résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃).

Le ciment : est un liant hydraulique, c'est-à-dire une matière inorganique finement moulue qui, gâchée avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réaction et processus d'hydratation et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau.

Le ciment est fait essentiellement à partir de quatre constituants

1. Le calcaire

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est très réparti dans la nature. Sa dureté est définie par son âge géologique, plus sa formation est vieille, plus sa dureté est grande. Sa dureté varie entre 1,8 et 3,0 dans l'échelle de Mohs et sa densité de 2,6 à 2,8. Plus le calcaire est blanc plus il est pur. Le calcaire renferme souvent des substances argileuses et des composés de fer.

2. La marne

La marne renferme dans sa structure le calcaire, la silice, les substances argileuses et l'oxyde de fer. Sa couleur varie du jaune au gris-noir. En fonction des proportions des composés carbonatés et argileux, on peut classer les roches de la manière suivante, selon le tableau I.1 sous dessous

Tableau I.1. Classification des roches carbonatées et argileuses.

Roches	% CaCO_3
Calcaire	96-100
Calcaire marneux	90-96
Marne calcaire	75-90
Marne	40-75
Marne argileuse	10-40
Argile marneuse	4-10

3. Adjuvants correctifs

Ils sont ajoutés au mélange de matières dans le cas où la composition chimique n'est pas adéquate, d'exemple le sable et l'argile à grande teneur en silice sont utilisés dans le cas où la teneur en silice du mélange n'est pas suffisante.

En cas de manque d'oxyde de fer, on ajoute au mélange de matières premières, les cendres de pyrite, le minerai de fer etc ...

4. Gypse

L'addition de gypse au clinker a pour but de régulariser la prise du ciment, notamment de ceux qui contiennent des proportions importantes d'aluminate tricalcique. Grâce à ce

gypse, la prise du ciment, c'est-à-dire le début de son durcissement, s'effectue au plus tôt une demi-heure après le début de l'hydratation.

I.3. FABRICATION DU CIMENT

Le constituant principal des ciments est le clinker, qui est obtenu à partir de la cuisson d'un mélange approprié de calcaire et d'argile, en proportion moyenne 80% 20 %. [1]

I.3.1. Généralité sur la matière première(clinker)

La matière première est une matière naturelle dosée, le plus souvent, c'est un mélange de différents matériaux qui, broyés finement constituent la farine crue, laquelle alimente le four. à la sortie de l'atelier de broyage, la farine crue doit avoir :

- Une humidité $< 0,5$
- Toutes les particules doivent être $< 200\mu\text{m}$.
- Un refus sur tamis de $90\ \mu\text{m}$ compris entre 12 et 14%.

Après broyage, la farine crue est transportée vers les silos d'homogénéisation et de stockage.

A ce niveau, la correction de la composition de la farine est possible

La farine extraite des silos est transportée vers la tour de préchauffage et y est chauffée de manière continue, mais on peut distinguer les paliers suivants pour obtenir un clinker de ciment portland:

- ✓ Évaporation de l'eau à $100\ ^\circ\text{C}$.
- ✓ Départ de l'eau combinée à l'argile à $450\ ^\circ\text{C}$.
- ✓ Dissociation complète des carbonates de calcium, à la pression atmosphérique à $894\ ^\circ\text{C}$.
- ✓ Combinaison complète de la chaux avec l'argile à $1450\ ^\circ\text{C}$ pour obtenir les silicates tricalcique et bicalcique de chaux, ainsi que l'aluminate de chaux et l'alumino-ferrite de chaux qui constituent le clinker.

I.3.1.1. Composition chimique du clinker

La composition chimique du clinker est donnée dans le tableau suivant I.2.

Tableau I.2. Composition chimique du clinker.

Element	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
%	16-26	4-8	2-5	0-3	0-0.5	58-67	1-5	0-1	0.1-2.5	0-1.5

I.3.1.2. Composition minéralogique du clinker

Les principaux minéraux que peut renfermer le ciment portland sont représentés dans le tableau sous dessous.

Tableau. I.3. Composition minéralogique du clinker.[1]

Minéraux	Formule chimique	Symbole
Silicates tricalcique	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicates bicalcique	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminates tricalcique	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Alumino-ferrite tetracalcique	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
Alumino-ferrite calcique	2CaO(Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃)	C ₂ (A.F)
Chaux libre	CaO	C
Oxyde de magnésium libre	MgO	M
Sulfates de métaux alcalins	(K.Na) ₂ SO ₄	-
Sulfates de calcium	CaSO ₄	-

I.3.1.3. Les minéraux du clinker

Les minéraux présents dans le clinker ne sont pas les combinaisons indiquées pures, C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF, mais des composés renfermant des petites quantités d'éléments étrangers et répondant aux appellations : Alite, Bélite et phases interstitielle (Célite et félite).

I.3.2. L'étapes de fabrication de ciment[2]

Les différentes étapes de la fabrication sont les suivantes :

I.3.2.1. Extraction

Les matières premières sont extraites de carrières généralement à ciel ouvert. Les blocs obtenus sont réduits, dans des concasseurs situés généralement sur les lieux mêmes de l'extraction, en éléments d'une dimension maximale de 50 mm.

I.3.2.2. Préparation de la matière première

Les grains de calcaire et d'argile sont intimement mélangés par broyage ou délayage, dans des proportions définies, en un mélange très fin, le « cru ». Cette matière première est préparée sous forme de poudre. La pré-homogénéisation permet d'atteindre un dosage parfait des deux constituants essentiels du ciment par superposition de multiples couches. A la sortie du hall de pré-homogénéisation, le mélange est très finement broyé dans des broyeurs sécheurs, qui éliminent l'humidité résiduelle et permettent d'obtenir une poudre qui présente la finesse requise ; cette poudre, le « cru », est une nouvelle fois homogénéisée par fluidisation.

I.3.2.3. Cuisson du cru

Quelle que soit la technique de fabrication utilisée pour élaborer le cru les installations de cuisson sont similaires et comportent deux parties :

- Pré-calcination : un échangeur de chaleur comportant une série de quatre à cinq cyclones dans lesquels la poudre déversée à la partie supérieure progresse jusqu'à l'entrée du four. Elle se réchauffe au contact des gaz chauds sortant de ce four.

Une décarbonatation (réaction chimique) a lieu. La poudre est ainsi portée à une température d'environ 800 °C à 1 000 °C.

- Clinkérisation : un four horizontal rotatif cylindrique en tôle d'acier (avec revêtement réfractaire intérieur) de 60 à 90 m de long, de 4 à 5 m de diamètre, légèrement incliné et tournant de 1 à 3 tours/minute. La matière pénètre à l'amont du four où s'achève la décarbonatation, et progresse jusqu'à la zone de Clinkérisation (environ 1 450 °C). Le temps de parcours est de l'ordre de 1 heure.

Sous l'effet de la chaleur, les constituants de l'argile, principalement composée de silicates d'alumine et d'oxydes de fer, se combinent à la chaux provenant du calcaire pour donner des silicates et des aluminates de calcium.

Tout en améliorant la qualité des produits, les industriels ont fortement réduit au cours des dernières années la consommation d'énergie nécessaire à la cuisson, qui est de plus en plus apportée par des combustibles de substitution. En outre l'industrie cimentière contribue à la protection de l'environnement grâce au recyclage de produits industriels usagés inutilisables pour d'autres emplois.

I.3.2.4. Broyage du clinker

A la fin de la cuisson, la matière brusquement refroidie se présente sous forme de granules qui constituent le clinker. Celui-ci finement broyé avec du gypse, dont les pourcentages déterminent les différents de qualités de ciment.

I.3.2.5. Contrôle qualité

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

La figure.I.1. résume les différentes étapes de fabrication du ciment.

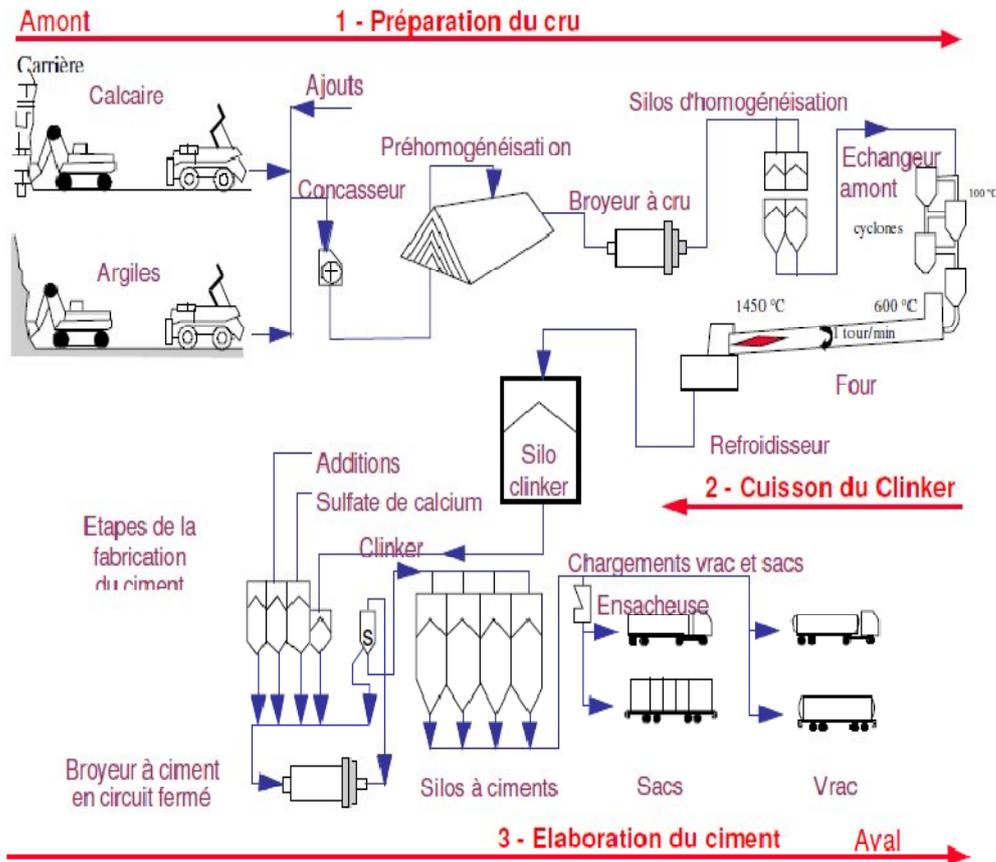


Figure I.1. Les étapes de fabrication des ciments[68]

I.4. PRISE ET DURCISSEMENT DU CIMENT

Les réactions qui se passent dès le début du gâchage et se poursuivent dans le temps sont extrêmement complexes. Le ciment Portland contient quatre constituants principaux : le silicate tricalcique $3 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2$ (ou, par abréviation, C_3S) ; le silicate bi-calcique $2 \text{ CaO}, \text{ SiO}_2$ (ou C_2S) ; l'aluminat tricalcique $3 \text{ CaO}, \text{ Al}_2\text{O}_3$ (ou C_3A) ; l'aluminoferrite tétra-calcique $4 \text{ CaO}, \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (ou C_4AF).

Ces constituants anhydres donnent naissance, en présence d'eau, à des silicates et des aluminates de calcium hydratés ainsi que de la chaux hydratée dite portlandite formant un gel microcristallin, à l'origine du phénomène dit de « prise ». C'est le développement et la multiplication de ces microcristaux dans le temps qui expliquent l'augmentation des

résistances mécaniques. Le ciment durci est une véritable « roche artificielle » qui évolue dans le temps et en fonction des conditions extérieures. Avant d'atteindre son stade final, l'évolution du ciment passe par trois phases successives.

I.4.1. Phase dormante

La pâte de ciment (ciment + eau) reste en apparence inchangée pendant un certain temps (de quelques minutes à plusieurs heures suivant la nature du ciment et la température). En fait, dès le malaxage, les premières réactions se produisent, mais elles sont ralenties par la présence du gypse.

I.4.2. Début et fin de prise

Après une à deux heures pour la plupart des ciments, on observe une augmentation brusque de la viscosité : c'est le début de prise, qui est accompagné d'un dégagement de chaleur. La fin de prise correspond au moment où la pâte cesse d'être déformable et se transforme en un matériau rigide.

I.4.3. Durcissement

On a l'habitude de considérer le durcissement comme la période qui suit la prise et pendant laquelle l'hydratation du ciment se poursuit. La résistance mécanique continue à croître très longtemps, mais la résistance à 28 jours est la valeur conventionnelle.

I.5. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU CIMENT

Le ciment se caractérise par un certain nombre de critères mesurés de façon conventionnelle, soit sur la poudre, soit sur la pâte, soit sur le « mortier normal » (mélange normalisé de ciment, de sable et d'eau défini par la norme NF EN 196-1).

I.5.1. Caractéristiques de la poudre

- a) **La surface spécifique** : (finesse Blaine) permet de mesurer la finesse de mouture d'un ciment. Elle est caractérisée par la surface spécifique ou surface développée totale de tous les grains contenus dans un gramme de ciment (norme NF EN 196-6). Elle s'exprime en cm^2/g . Suivant le type de ciment, cette valeur est généralement comprise entre 2800 et 5000 cm^2/g .
- b) **La masse volumique apparente** : représente la masse de la poudre par unité de volume (vides entre les éléments inclus). Elle est de l'ordre de 1000 kg/m^3 (1 kg par litre) en moyenne pour un ciment.

- c) **La masse volumique absolue** : représente la masse de la poudre par unité de volume (vides entre les éléments exclus). Elle varie de 2 900 à 3 150 kg/m³ suivant le type de ciment.

I.5.2. Caractéristiques mesurées sur pâte ou sur « mortier normal »

- 1) **Le début de prise** : est déterminé par l'instant où l'aiguille de Vicat – aiguille de 1 mm² de section pesant 300 g – ne s'enfonce plus jusqu'au fond d'une pastille de pâte pure de ciment. Les modalités de l'essai font l'objet de la norme NF EN 196-3. Suivant les types de ciment, le temps de début de prise doit être supérieur à 45 minutes ou à 1 heure.
- 2) **L'expansion** : se mesure suivant un essai normalisé (norme NF EN 196-3) et grâce aux aiguilles de Le Chatelier. Il permet de s'assurer de la stabilité du ciment. L'expansion ne doit pas être supérieure à 10 mm sur pâte pure pour tous les ciments (conformément à la norme NF EN 197-1).
- 3) **Les résistances mécaniques** : mesurées sur éprouvettes de mortier normal, caractérisent de façon conventionnelle la résistance du ciment définie par sa valeur nominale. Cette valeur est la limite inférieure de résistance en compression à 28 jours.

I.6. LES DIFFERENTS TYPES DE CIMENTS ET LES DOMAINES D'UTILISATIONS [3]

I.6.1. Les ciments Portland :

- ✓ **Le ciment Portland : CEM I** : Il contient au moins 95 % de clinker et au plus 5 % de constituants secondaires. Les CEM I conviennent pour le béton armé ou le béton précontraint où une résistance élevée est recherchée.
- ✓ **Le ciment Portland composé : CEM II/A ou B** : Il contient au moins 65 % de clinker et au plus 35 % d'autres constituants : laitier de haut fourneau, fumée de silice (limitée à 10 %), pouzzolane naturelle, cendres volantes, calcaires, constituants secondaires. ... Les CEM II sont bien adaptés pour les travaux massifs
- ✓ **Le ciment de haut fourneau : CEM III** : Il contient entre 36 et 95 % de laitier et 5 à 64 % de clinker. Les CEM III sont bien adaptés aux travaux hydrauliques souterrains, aux fondations et aux travaux en milieu agressif.
- ✓ **Le ciment de type pouzzolanique : Le CEM IV A ou B** : Avant l'introduction de la NF EN 197-1, il était connu sous l'appellation CPZ.
- ✓ **Le ciment au laitier et aux cendres : CEM V/A ou B** : Il contient de 20 à 64 % de clinker, de 18 à 50 % de cendres volantes et de 18 à 50 % de laitier. Les

CEM V sont bien adaptés aux travaux hydrauliques souterrains, aux fondations et aux travaux en milieu agressif.

I.6.2. Autres ciments[3]

I.6.2.1. Ciment prompt naturel (CNP) NF P 15314

Le ciment prompt naturel est un produit, à prise rapide, et à résistances élevées à très court terme. La résistance du « mortier 1/1 » (une partie de ciment pour une partie de sable en poids) à 1 heure est de 6 MPa.

Le début de prise commence à environ 2 mn, s'achève pratiquement à 4 mn. Le ciment prompt naturel s'utilise en mortier avec un dosage généralement de deux volumes de ciment pour un volume de sable, et éventuellement en béton. Dans les cas d'urgence nécessitant une prise immédiate (aveuglements de voies d'eau), il est possible de l'employer en pâte pure.

Parmi les nombreux emplois, on peut citer :

- scellements ;
- enduits de façade (en mélange aux chaux naturelles), bétons projetés, moulages ;
- colmatage et travaux à la mer

Quelques précautions sont à prendre lorsqu'on emploie du ciment prompt naturel : ne pas rebattre un mortier ou lisser un enduit pour ne pas « casser » la prise ; éviter particulièrement l'excès d'eau.

I.6.2.2. Ciment alumineux fondu (CA) NF P 15315

Le ciment alumineux fondu est particulièrement adapté aux domaines suivants :

- ❖ travaux nécessitant l'obtention, dans un délai très court, de résistances mécaniques élevées (poutres et linteaux pour le bâtiment, sols industriels) ;
- ❖ ouvrages en milieux agricoles, canalisations, assainissement ;
- ❖ fours, cheminées (bétons réfractaires) ;
- ❖ travaux de réparation ;
- ❖ scellements (en mélange avec du ciment Portland pour la préparation de mortiers à prise réglable).

I.6.2.3. Ciment à maçonner (CM) NF P 15307

Ces ciments, dont les résistances sont volontairement limitées par rapport aux ciments classiques, conviennent bien pour la confection des mortiers utilisés dans les travaux de bâtiment (maçonnerie, enduits, crépis...). Ils peuvent être également utilisés pour la fabrication ou la reconstitution de pierres artificielles.

Ces ciments ne conviennent pas pour les bétons à contraintes élevées ou les bétons armés.

I.6.2.4. Le ciments blancs

La teinte blanche est obtenue grâce à des matières premières très pures (calcaire et kaolin) débarrassées de toutes traces d'oxyde de fer. Les caractéristiques sont analogues à celles des ciments Portland gris (norme NF EN 1971). Grâce à sa blancheur, le ciment blanc permet la mise en valeur des teintes des granulats dans les bétons apparents. La pâte peut être elle-même colorée à l'aide de pigments minéraux, ce qui fournit des bétons avec une grande variété de teintes tant pour les bétons de structure que pour les bétons architectoniques et les enduits décoratifs. La composition du béton doit être bien étudiée en fonction des granulats et des effets recherchés.

I.7. CIMENTS PORTLAND

I.7.1. Définition

Le ciment (du Latin caementum, c'est à dire pierre taillée) Portland est une matière pulvérulente formant avec de l'eau ou une solution saline une pâte plastique liante, capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées. C'est aussi une gangue hydraulique durcissant rapidement et atteignant en peu de jours son maximum de résistance. Ce durcissement est dû à l'hydratation de certains composés minéraux, notamment les silicates et les aluminates de calcium.

I.7.2. Principaux constituants

Le composé de base des ciments Portland est un mélange de silicates et d'aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). La chaux est apportée par les roches calcaires et l'alumine, la silice et l'oxyde de fer par les argiles.

I.7.3. Principe de fabrication

La fabrication de ciment Portland comporte les trois opérations suivantes :

- préparation du cru.
- cuisson.
- broyage et conditionnement.

Il existe quatre méthodes de fabrication du ciment Portland qui dépendent essentiellement de la matière première :

- fabrication par voie humide (la plus ancienne) ;
- fabrication par voie semi-humide (en partant de la voie humide) ;
- fabrication par voie sèche (la plus utilisée) ;
- fabrication par voie semi-sèche (en partant de la voie sèche).

Le principe de fabrication consiste à concasser et à homogénéiser le mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20 %) extraits des carrières. Le produit obtenu est ensuite chauffé dans un four. Au début du chauffage, on provoque le départ d'eau de mouillage, puis celui de l'eau de constitution. Autour de 600 °C commence la décomposition du calcaire (CaCO₃) en gaz carbonique (CO₂) et en chaux (CaO) et les oxydes se combinent en début de fusion pour former les silicates et les aluminates hydrauliques : [50]

- le silicate tricalcique, 3 CaO . SiO₂ noté C₃S représente 50 à 70 % du clinker ;
- le silicate bicalcique, 2 CaO . SiO₂ noté C₂S (10 à 30 % du clinker) ;
- l'aluminate tricalcique, 3 CaO . Al₂O₃ noté C₃A (2 à 15 % du clinker) ;
- l'alumino-ferrite tétracalcique, 4 CaO . Al₂O₃ . Fe₂O₃ noté C₄AF (5 à 10 % du clinker)

Le mélange est porté à haute température (1400-1500 °C) dans un four rotatif et le produit obtenu, après refroidissement rapide (trempe) est le clinker qui est finalement broyé pour donner un ciment aux propriétés hydrauliques actives. Ce broyage s'effectue dans des broyeurs à boulets. Lors de cette étape, le gypse (CaSO₄ . 2 H₂O), 3 à 5 %, indispensable à la régulation de la prise du ciment est ajouté au clinker et l'on obtient le ciment Portland. Le procédé de fabrication est représenté par la figure I.2.

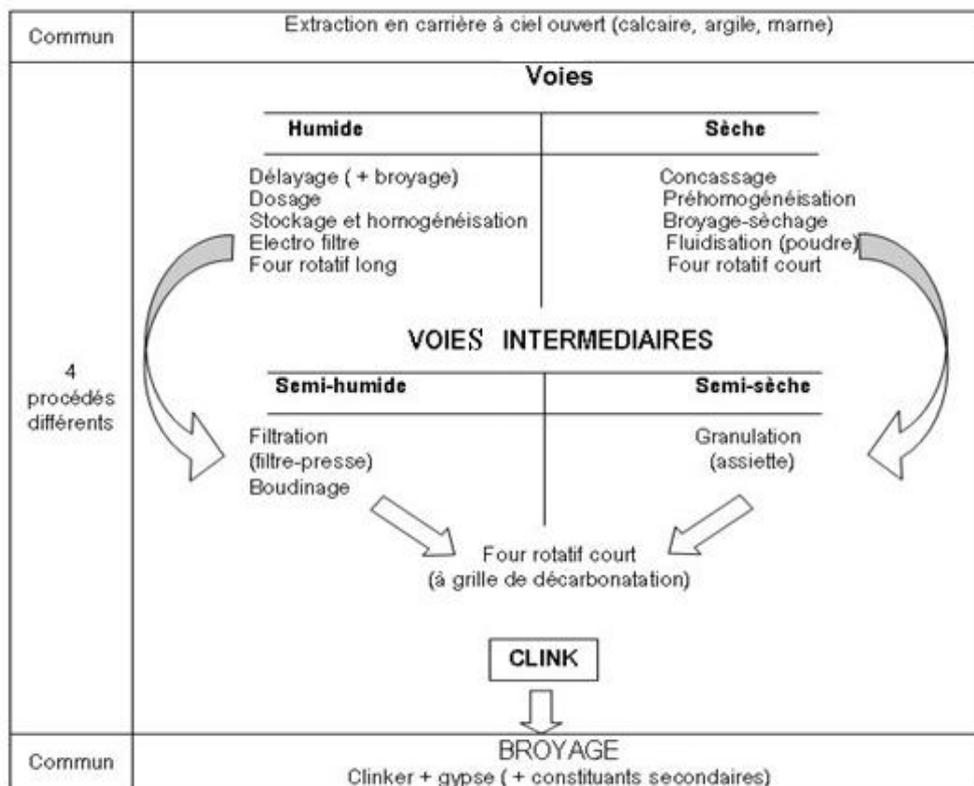


Figure I.2. Schéma du procédé de fabrication du ciment portland[2].

Lors du broyage, on pourra associer au clinker d'autres constituants qui peuvent modifier les propriétés du ciment grâce à leurs caractéristiques chimiques et physiques. Dans la mesure où ils sont des sous produits d'autres industries, ils contribuent ainsi à baisser le prix de revient du matériau obtenu. Ces constituants sont :

- le laitier granulé de haut fourneau. C'est le sous-produit de l'industrie métallurgique ayant des propriétés hydrauliques. Il est obtenu par refroidissement rapide (trempe) de certaines scories fondues provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau ;
- les pouzzolanes naturelles. Ce sont des substances d'origine volcanique ou des roches sédimentaires ayant une composition appropriée ;
- les cendres volantes. Elles proviennent du dépoussiérage des gaz de combustion des centrales thermiques alimentées au charbon
- les schistes calcinés. Ce sont des schistes que l'on porte à une température d'environ 800 °C dans un four. Finement broyés, ils présentent de fortes propriétés hydrauliques et pouzzolaniques ;
- les fumées de silice. Ce sont des sous-produits de l'industrie du silicium et de ses alliages. Elles présentent des propriétés pouzzolaniques ;
- les fillers. Ce sont des constituants secondaires des ciments, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent jamais excéder 5 % en masse dans la composition du ciment. Ce sont des matières minérales, naturelles ou artificielles qui agissent par leur granulométrie sur les propriétés physiques des liants hydrauliques (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau).

I.7.4. Principales catégories de ciments Portland

Les ciments Portland peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur résistance à la compression.

I.7.4.1. Classification en fonction de leur composition

On distingue principalement :

- les ciments CPA (Ciments Portland Artificiels);
- les ciments CPJ (Ciments Portland Composés) qui contiennent au moins 65 % de clinker, ils sont les plus utilisés ;
- les ciments CHF (Ciments de Hauts Fourneaux) qui contiennent entre 60 à 75 % de laitier de hauts fourneaux ;
- les ciments CLK (Ciments de Laitier au Clinker) qui contiennent 80 % de laitier de Haut fourneau ;

- les ciments CLX (Ciment de Laitier à la Chaux) ;
- les ciments prompts (CP).

I.7.4.2. Classification en fonction de leur résistance à la compression

Il existe quatre classes majeures :

- les ciments de classe 35, de la norme française NF-P-15-301. Ils sont utilisés en maçonnerie légère et ne supportent pas de trop fortes contraintes. Au Cameroun, ils sont produits par CIMENCAM (Les Cimenteries du Cameroun) et ils contiennent 65 % de clinker, 30 % de scorie volcanique et 5 % de gypse ;
- les ciments de classe 45, de la norme NF-P-15-301, ils sont utilisés dans des constructions en béton armé pour réaliser des structures de bâtiments. Dans les sociétés de Cimenteries du Cameroun (CIMENCAM), ils sont constitués de particules inférieures à 100 µm et sont composés de 95 % de clinker et 5 % de gypse.
- les ciments de classe 55 et HP (Haute Performance) qui sont principalement utilisés pour de gros travaux de génie civil et pour des pièces en béton devant supporter de très fortes contraintes ;
- les ciments de classe 42,5 de marque Double Hills, ils sont utilisés dans les BTP (Béton très haute Performance) au Cameroun.

I.7.5. Pâte du ciment Portland

I.7.5.1. Caractéristiques

La pâte de ciment est composée de ciment anhydre et d'eau. Elle joue un rôle très important car elle permet de consolider les squelettes granulaires du béton. Elle est l'un des paramètres qui influencent la qualité, le prix et les propriétés mécaniques du béton. Les caractéristiques principales de la pâte de ciment sont :

- **Consistance** qui est sa plus ou moins grande fluidité. Elle évolue au cours du temps. Pour pouvoir étudier la consistance en fonction des différents paramètres, il faut pouvoir partir d'une consistance qui soit la même pour toutes les pâtes étudiées .
- **Stabilité** qui permet d'apprécier l'augmentation de volume.
- **Temps de prise** qui est la propriété qu'ont les liants hydrauliques de passer d'une consistance fluide à une consistance visqueuse quand ils sont associés à de l'eau. Il dépend de plusieurs paramètres et il varie suivant la composition chimique et la finesse de mouture du ciment étudié ; il dépend aussi de la température ambiante. Sa mesure consiste à suivre l'évolution de la consistance normalisée à l'aide de l'appareil de Vicat équipé d'une aiguille de 1,13 mm de diamètre.

-Résistances mécaniques Elles doivent être suffisantes en compression, en flexion et peuvent être améliorées grâce à un bon malaxage de la pâte.

I.7.5.2. Principales applications

En général, la pâte pure de ciment est peu utilisée. On peut cependant l'utiliser :

- pour les travaux souterrains pour le remplissage de grosses cavités ;
- en injection dans les failles et les grosses fissures dans les roches ;
- pour le calage des voussoirs préfabriqués (dans la réalisation des tunnels)
- pour les voiles d'étanchéité dans le sol (cas des barrages) par injection dans un squelette de granulats mis en place au préalable ;
- pour le scellement de tirants d'ancrage, scellement et calage de machines ;
- pour la consolidation de dalles ;
- pour la réalisation des sols semi-rigides en injection dans le cas des puits de pétrole, etc.

I.8. CONCLUSION

Le ciment est la substance la plus consommée par l'homme après l'eau. Si son procédé de fabrication est universel, le matériau n'en demeure pas moins complexe avec cinq grands types de ciment répondant chacun à des applications bien spécifiques :

- Le CEM I ou ciment Portland
- Le CEM II A ou B ou Ciment Portland composé
- Le CEM III A ou B ou ciment de haut-fourneau, C ou ciment de haut-fourneau
- Le CEM IV A ou B est un ciment de type pouzzolanique.
- Le CEM V A ou B ou ciment composé

L'industrie cimentière met aujourd'hui à la disposition l'utilisateur un grand nombre de ciments qui présentent des caractéristiques bien définies et adaptées à des domaines d'emploi déterminés.

La gamme étendue de résistance, de nature ou de vitesse de prise et de durcissement répond aux usages très divers qui sont fait du béton sur chantier ou en usine, dans le bâtiment ou les travaux publics.

Impératifs climatique, résistance à des agents agressifs, autant de paramètres que doivent aider à choisir le ciment le plus approprié. Pour faire ce choix, il importe de connaître les caractéristiques spécifiques des différentes catégories de ciment prévues par la normalisation.

Chapitre II

les géopolymère

II.1. INTRODUCTION

Parmi tous les matériaux naturels que nous trouvons sur la face de la Terre, les argiles sont parmi les plus fascinants, la fertilité du sol est déterminée en grande partie par la présence d'argile. Au-delà de son importance agricole, l'argile est utilisée depuis des millénaires en tant que matériau de construction, pour la poterie, les soins du corps (masques et bains de boue) et même pour des utilisations médicales[4,5].

II.2. LES ARGILES

II.2.1. Définition

Les argiles ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas définition unique du terme « argile ».Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie[6].

II.2.2. Structure des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates à structure phylliteuse bidimensionnelle, ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux faite partie du type des phyllo silicates, donne la formule $(\text{SiO}_4 \dots \text{Al}_2\text{O}_3 \dots n\text{H}_2\text{O})$.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associés. Des études montrent que ces couches ne sont que des chaines tétraédrique et octaédrique, par ailleurs les études en montres aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire [7,8].

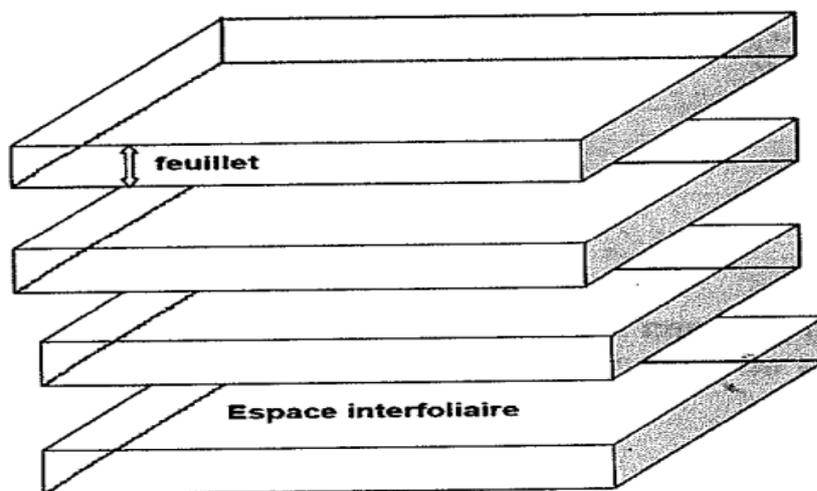


Figure II.1. Structure phyllosilicates [9]

II.2.2.1. Couches tétraédriques

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de Si^{4+} , Al^{3+} , et Fe^{3+}

II.2.2.2. Couches octaédriques

Elle est constituée par un enchaînement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} [8,10-11].

II.3. GENERALITES SUR LE KAOLIN ET LA KAOLINITE

II.3.1. Définition

Cette argile dite de Chine, doit son nom à l'endroit de sa première découverte à Kaolin, en Chine. Le terme kaolin regroupe des minéraux argileux relativement communs, dominés par la kaolinite et dérivés essentiellement de l'altération du feldspath alcalin et des micas. Le kaolin est un minéral industriel utilisé surtout comme charge inerte mais aussi en combinaison avec d'autres matières premières dans une vaste gamme d'applications. [12,13,14]

II.3.2. Structure minéralogique de la kaolinite

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires micro cristallisés) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale : $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ **figure. II.02**. Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique. La kaolinite est un minéral à 7\AA [10].

formé de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques. On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

1. un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal ; il constitue la base des tétraèdres SiO_4 ,
2. un plan d'atomes silicium,
3. un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes) : ce plan est commun à la couche tétraédrique et à la couche octaédrique,
4. un plan d'atomes d'aluminium,
5. un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes)

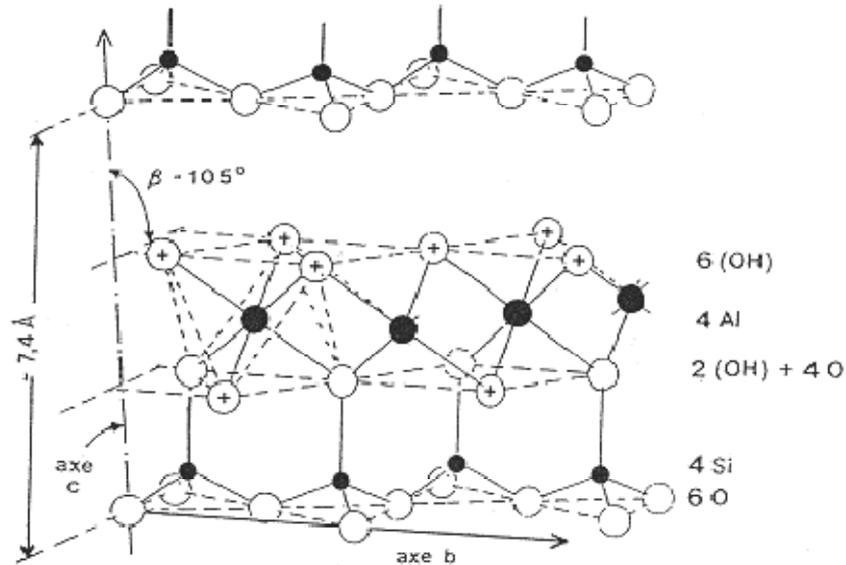


Figure II.02. Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [15]

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, on obtient une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres SiO_4 . On note différents types de liaisons :

1. des liaisons Si-O et Si-OH
2. des liaisons Al-O et Al-OH

II.3.3. Morphologie

La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

II.3.4. Composition chimique

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ est la suivante :

$\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$

$\text{H}_2\text{O} \approx 14\%$

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. On trouve ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible (Fe_2O_3 inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles[16]

II.3.5. Nature des liaisons

L'assemblage d'atomes pour former des molécules, nécessite l'établissement de liaisons plus ou moins solides. Dans la matière, on distingue trois types de liaisons[16] :

- la liaison covalente ou liaison par électrons partagés.

Elle est assurée par un doublet d'électrons communs aux deux atomes. Chacun des deux atomes fournit un des électrons de sa couche externe occupant une seule case quantique. Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes. C'est le cas des atomes de silicium et d'oxygène

- la liaison ionique.

Elle est polarisée, elle présente un pôle négatif et un pôle positif. Le bilan global de cet état est le transfert d'un électron de l'élément le moins électronégatif au plus électropositif. Cette situation se rencontre lorsqu'il existe une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

- la liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée.

L'un des deux atomes, le donneur, fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe, l'autre, l'accepteur reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe. C'est le cas des atomes d'aluminium et d'oxygène.

L'électronégativité est une notion qui cherche à caractériser, par une seule grandeur, la tendance des atomes à gagner ou à perdre des électrons. Elle intervient dans la formation des édifices moléculaires. Elle est, par conséquent, une grandeur définie artificiellement dans une échelle numérique arbitraire.

Les liaisons Si-O ont un caractère covalent beaucoup plus marqué que les liaisons Al-O qui sont légèrement ioniques ce qui explique en partie qu'il soit possible de superposer une couche hexagonale et une couche compacte. Les liaisons covalentes forment des liaisons fortes, résistantes et stables. Leur énergie de liaison est 200 à 400 kJ alors que celle des liaisons ioniques est plus faible, de l'ordre de 20 kJ. Elles sont plus faciles à briser.

La liaison Al-O se rompt plus facilement que la liaison Si-O.

Les liaisons interfoliaires, dont dépend directement la stabilité de l'édifice, font intervenir les atomes d'hydrogène. En effet, le proton (hydroxyles externes) qui est à la surface du feuillet, se trouve à proximité des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique SiO₄ du feuillet suivant.

Il s'agit alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches (liaison de Van der Waals) et il est à l'origine de la liaison entre les feuillets[17].

II.4. LES GEOPOLYMERES

Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux cimentaires traditionnels : stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits, sont des ‘gels’ de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d’une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l’alumine et éventuellement de la silice (tels que le métakaolin ou des cendres volantes)[18]

Les géopolymères sont des matériaux présentant un grand nombre de propriétés.

Quelles soient chimiques, mécaniques ou thermiques, celles-ci vont fortement dépendre des matières premières utilisées et de la composition initiale du mélange[19]

II.4.1. Définition

Les géopolymères sont une classe de matériaux aluminosilicates semi-cristallins, généralement synthétisés à la température ambiante ou légèrement élevée par une réaction chimique entre une poudre d’aluminosilicate amorphe et une solution alcaline très concentrée[15]

II.4.2. Historique

Suite aux multiples incendies catastrophiques survenus en France dans la période allant de 1970 à 1973 et dont la gravité est attribuée pour la plupart aux matériaux de décoration de type polyester utilisés[18,20], il est devenu impératif de produire sur le marché de nouveaux matériaux plastiques qui résistent au feu, des matériaux ininflammables et incombustibles. C’est dans ce contexte que Davidovits décide d’orienter ses travaux vers la conception de nouveaux matériaux. Dans cette quête, il remarque une similarité dans les conditions de synthèse de certains matériaux plastiques organiques d’une part, et de minéraux feldspathoïdes et zéolites résistants au feu d’autre part. Ces deux types de synthèse se déroulent en milieu alcalin concentré, à la pression atmosphérique et à une température inférieure à 150°C [18,21]. Enfin, la revue de la littérature montre qu’à cette période, l’exploitation de la géochimie de ces minéraux pour l’élaboration de liant et des polymères minéraux n’est pas encore assez investiguée [22,23].

Ceci a conduit à l’élaboration, dans la période allant de 1970 à 1976, aux premiers géopolymères et leur application dans le domaine des matériaux de construction [20].

Ce sont des panneaux géopolymères agglomérés résistants au feu, une sorte de matériaux composite constitué d’une matrice de copeaux de bois recouverte par un

géopolymère. Ce géopolymère était synthétisé à partir d'un mélange de kaolinite, de quartz et d'une solution d'hydroxyde de sodium, une température variant de 130 à 200°C [21,23].

La stabilité thermique des géopolymères a amené l'équipe de recherche de Davidovits à orienter ses travaux dans le domaine de l'aéronautique et la transformation des thermoplastiques [18]. Par souci d'innovations, les recherches s'orientent vers élaboration d'une nouvelle gamme de ciment. En 1983 ceci a abouti à l'élaboration d'un ciment possédant des propriétés mécaniques intéressantes et résistant aux acides. Ce ciment présente notamment une résistance à la compression de 20 MPa, quatre heures après un maintien à 20°C[20,23]. Les propriétés intéressantes des géopolymères ont dès lors suscité de nombreux travaux scientifiques pour leur potentielle application industrielle [24]. Ces matériaux sont actuellement considérés comme des alternatives aux matériaux traditionnels (plastique, céramique, ciment portland) et des efforts croissants de recherche sont entrepris à travers le monde pour leur possible utilisation dans divers domaines [24-26].

II.4.3. Terminologie et structure chimique des géopolymères

Les matériaux géopolymère sont des aluminosilicates désignés sous le terme poly(sialate) et sont la réciproque inorganique des polymères organiques. Sialate est une abréviation de silico-oxo-aluminate et le réseau des géopolymère encore appelé réseau sialate est constitué par des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 alternativement liés entre eux par des atomes d'oxygène

. La position de l'aluminium en sites habituellement occupés par le silicium **Figure. II.03 et 04**, provoque un déficit de charge compensé par les cations M^+ (Na^+ ou K^+) dont la présence est essentielle au maintien de la neutralité de la matrice. La charge négative dans la structure sialate est due à la substitution de l'ion Si^{+4} par l'ion Al^{+3} [16]

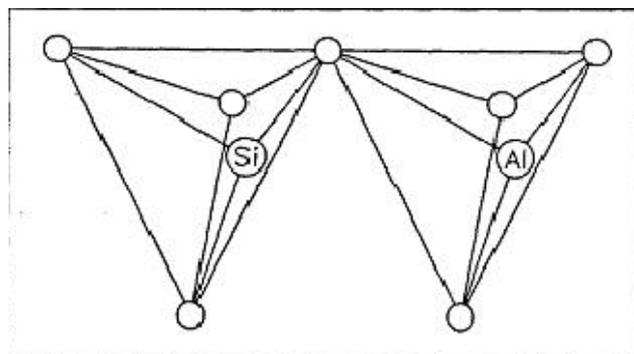


Figure. II.03. Tétraèdres AlO_4 et SiO_4 [15].

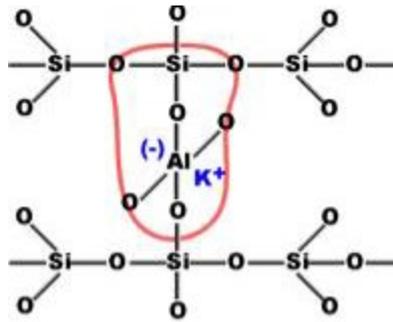


Figure. II.04. Géopolymère poly (sialate-siloxo) résultant d'une géosynthèse[15].

La formule empirique des poly (sialate) est la suivante : $MP [(SiO_2)_z AlO_2]_p w H_2O$ où p est le degré de polymérisation, z est le rapport molaire Si/Al et peut être 1, 2 ou 3 w désigne la quantité d'eau dans le matériau[15] .

La figure II.04 présente quelques séquences d'occupation des sites tétraédriques et la nomenclature basée sur le rapport molaire Si/Al correspondant.

La valeur de ce rapport influence à la fois la structure des géopolymères et leurs propriétés physico-chimiques.

Selon certains auteurs, la consolidation résulterait soit de la formation d'un gelgéopolymérique homogène soit de l'existence d'un hydrogel (gel colloïdal dans un milieu aqueux) jouant le rôle de liant. On classe la forme polymérique de Si-O-Al en trois classes qui varient en fonction de z [21,22,23] présentées dans la **figure .II.05**

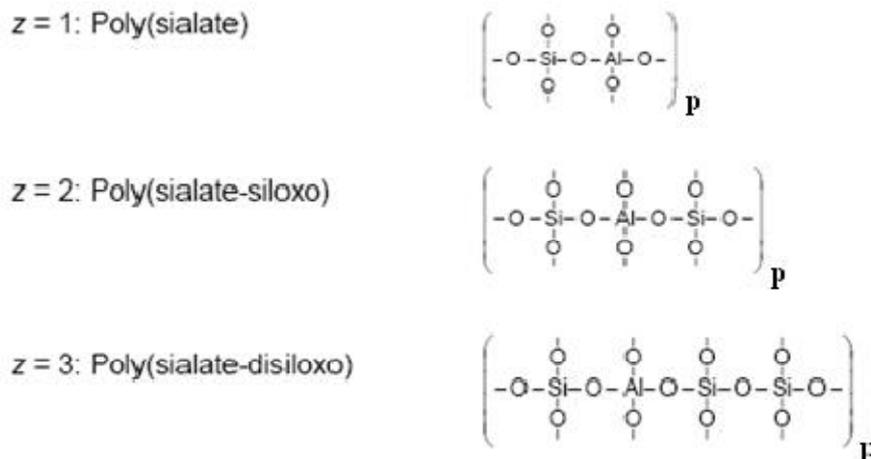


Figure. II.05. Classes des différents géopolymères en fonction du rapport molaire Si/Al[19].

➤ **Poly(sialate) Si/Al =1**

Ils sont des polymères en chaîne et en cycle qui résultent de la polycondensation des monomères : ortho-sialate $(OH)_3-Si-O-Al-(OH)_3$.

➤ **Poly(sialate-siloxo) Si/Al =2**

Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec l'acide ortho-silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$.

➤ **Poly(sialate-disiloxo) Si/Al =3**

Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec deux molécules acides ortho-silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Les poly(sialate) et les poly(sialate-siloxo) sont synthétisés selon le procédé sol-gel. Ils sont utilisés pour immobiliser les déchets toxiques et pour la construction des infrastructures.

Les poly(sialate-disiloxo) sont utilisés comme réfractaires de revêtement des matériaux composites [19].

Les géopolymères ont une structure amorphe ou cristalline selon la température décondensation du matériau. Ainsi, les matériaux amorphes sont obtenus aux températures variant de 20 à 90 °C alors que les polymères cristallins s'obtiennent pour les températures variant de 150 à 200 °C ; ces derniers ont une structure semblable à celle des zéolites A. Un modèle de structure est donné à **la Figure .II.06.**

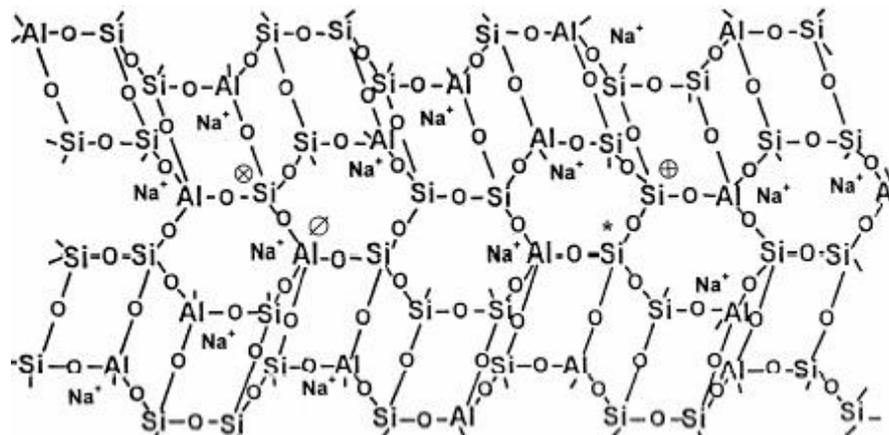


Figure. II.06. Structure des géopolymères[21,22,23] .

II.4.4. Chimie des géopolymères

La méthode utilisée pour la synthèse des géopolymères est le procédé sol-gel qui permet de former par polymérisation aux températures proches de l'ambiante un réseau d'oxyde.

Elle est une méthode de synthèse des matériaux à partir de précurseurs moléculaires en solution aqueuse.

Le principe de ce procédé repose sur la condensation et l'hydroxylation de précurseurs moléculaires.

L'idée de base consiste à gélifier une solution, l'on obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel ; ce gel qui peut être rigide (gel desilice) ou élastique, crée progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par un traitement thermique [28].

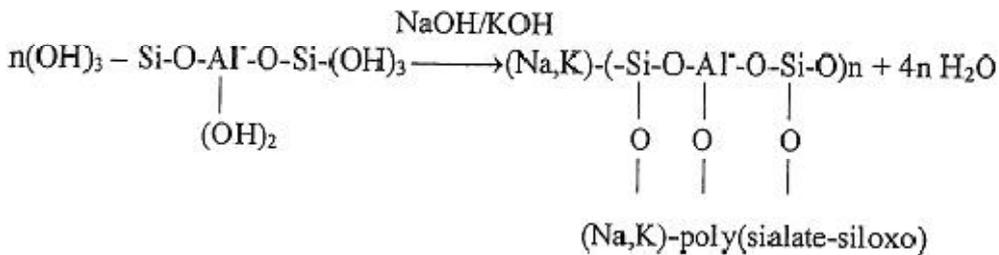
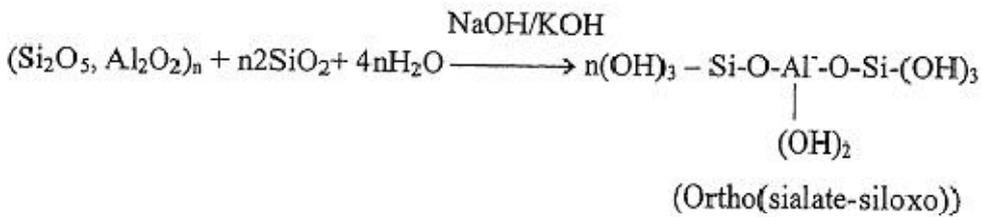
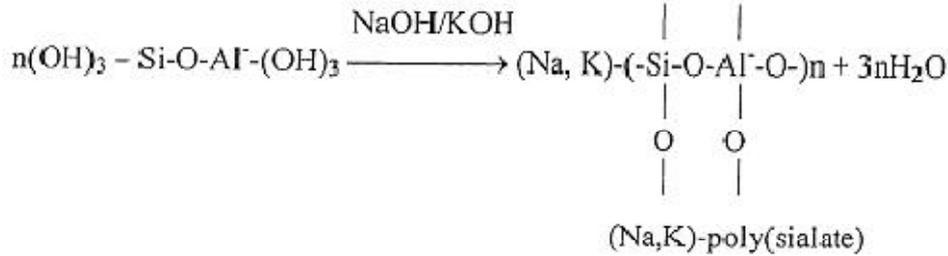
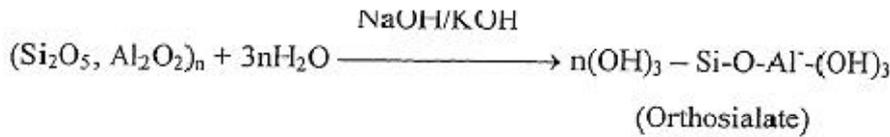
Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60 puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires, des céramiques, des dépôts en couche mince, des fibres, etc.

Cette méthode de synthèse a été utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la méthode traditionnelle, car elle permet d'obtenir des matériaux à de plus basses températures

La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes des plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs, matériaux obtenus avec une grande pureté et une meilleure homogénéité. Ce procédé, connu pour la synthèse des gels de silice et des verres comprend les étapes suivantes [28] :

- l'hydrolyse et la condensation des espèces silicatées ;
- le vieillissement du gel
- le traitement post-gélation.

Le processus de formation des géopolymères peut être résumé selon les réactions suivantes [29]:



Cette réaction peut être sectionnée selon trois principales étapes :

la dissolution/ hydrolyse ;le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères (la diffusion, la polymérisation, la formation du gel) et la polymérisation/polycondensation des monomères en structure polymérique.

La cinétique de chaque étape dépend du type d'aluminosilicate, du type de solution alcaline, de la concentration en silicate, en alcali et de la quantité d'eau utilisée lors de la préparation de la liqueur liante.

Ces trois étapes peuvent être décrites ainsi qu'il suit :

➤ **La dissolution du matériau aluminosilicate par action des ions hydroxyle :**

La géopolymérisation commence avec hydratation du matériau aluminosilicate. S'ensuit la phase de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al pour former des précurseurs réactifs [SiO(OH)₃]⁻ et [Al(OH)₄]⁻ dans la solution, ce qui se traduit par l'équation[30]



Cette dissolution est concomitante à la gélification de l'aluminosilicate.

➤ **Le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères.**

Les précurseurs aluminosilicatés dans la solution alcaline sont mobiles et se comportent de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés. La condensation se produit entre les ions aluminates et les espèces silicatées formées et dépend de la concentration du silicium dans le milieu. Si le mélange est fait avec un rapport faible de Si /Al = 1, la condensation se produit entre l'ion aluminate et les espèces silicatées ; on obtient un polymère appelé poly(sialate) ; pour un rapport Si/Al >1, les espèces silicatées formées par réaction avec la silice ont tendance à former les oligomères silicatés et ces derniers se condensent à leur tour avec l'ion aluminate pour former un réseau 3D rigide de poly(sialate-siloxo) ou poly(sialate disiloxo)[30]

➤ **La polymérisation /polycondensation des monomères en structure polymérique.**

Lors de la réaction de polycondensation, les oligomères formées se condensent pour donner un réseau tridimensionnel (3D) de poly(sialate-siloxo) et poly(sialate-disiloxo)[44]. Lorsque la concentration en précurseur devient supérieure à la concentration de saturation, la polymérisation des Al^{3+} et Si^{4+} est immédiate.

II.4.5. Mécanismes de formation d'un géopolymère

L'enchaînement de tous les mécanismes permettant l'obtention d'un géopolymère n'est aujourd'hui pas encore élucidé. Historiquement, les systèmes silico-alumineux, le mécanisme a ensuite été complété et amélioré notamment grâce aux études sur les zéolites[28]. Le mécanisme général admis fait intervenir tout d'abord une dissolution des espèces puis une réorganisation avec des réactions de polycondensation donnant lieu à une consolidation[28].

La figure. II.07 présente une schématisation du mécanisme de géopolymérisation simplifié.

En premier lieu, en milieu aqueux alcalin, une étape de dissolution plus ou moins complète intervient avec la formation de monomères d'aluminates et de silicates par hydrolyse alcaline de l'aluminosilicate.

Dans le cas d'un ajout d'une solution de silicate, la solution s'enrichit donc de nouveaux éléments.

Cette étape est un point clé de la géopolymérisation puisque c'est elle qui va produire les espèces en solution qui sont à l'origine de la formation de la structure. Les conditions d'équilibre de ces espèces donnent lieu à la formation de dimères puis d'oligomères en solution. En concentration suffisante les oligomères se lient par condensation puis le réseau se réorganise, conduisant à la construction d'un réseau tridimensionnel. Une partie de l'eau reste piégée au sein du gel, ce qui aura pour effet d'entraîner une porosité au sein du matériau final.

Enfin différents paramètres peuvent influencer sur chaque étape et donc sur l'ensemble du mécanisme réactionnel[16,30].

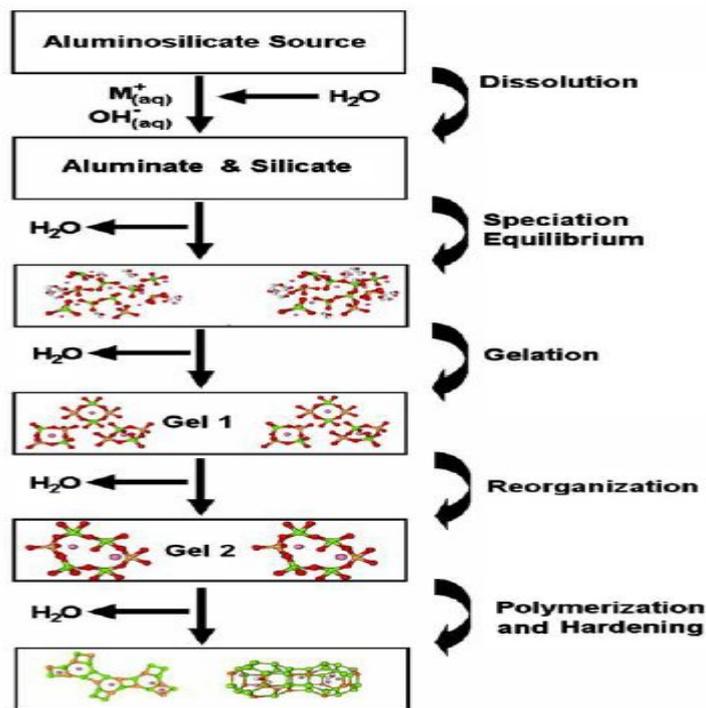


Figure. II.07. Mécanisme général de la géopolymérisation selon Duxson et al[15]

II.4.6. Principales applications

Compte tenu des propriétés physiques et chimiques des géopolymères, des progrès technologiques ont été faits dans le sens du développement de leurs applications : génie civil automobile, aérospatial, métallurgie, fonderies non-ferreuse, plastiques, gestion des déchets, architecture et restauration des bâtiments, etc... [31,32]

Dans le génie civil, on note l'élaboration de nouveaux ciments géopolymères à l'instar du ciment américain PYRAMENT ultra rapide et à haute performance, commercialisé aux Etats-Unis depuis 1988. Il est un produit idéal pour la préparation et la construction des pistes d'atterrissage en bétons. [20,23]

Dans l'aérospatiale, on note l'utilisation des moules et des outils en géopolymères réfractaires pour le coulage en toute sécurité des alliages très corrosifs Aluminium/Lithium à l'état liquide. [23,33]

Dans le domaine automobile, on note l'utilisation des composites carbone/géopolymères pour la protection thermique des voitures de courses.[23,33,34].

Dans le domaine du traitement des déchets, on note l'utilisation des ciment géopolymères pour l'encapsulation des déchets toxiques et radioactifs.[23,32]

La figure. II.08 résume les application des géopolymères en fonction du ratio S_i / Al dans la structure poly (sialate).[23]

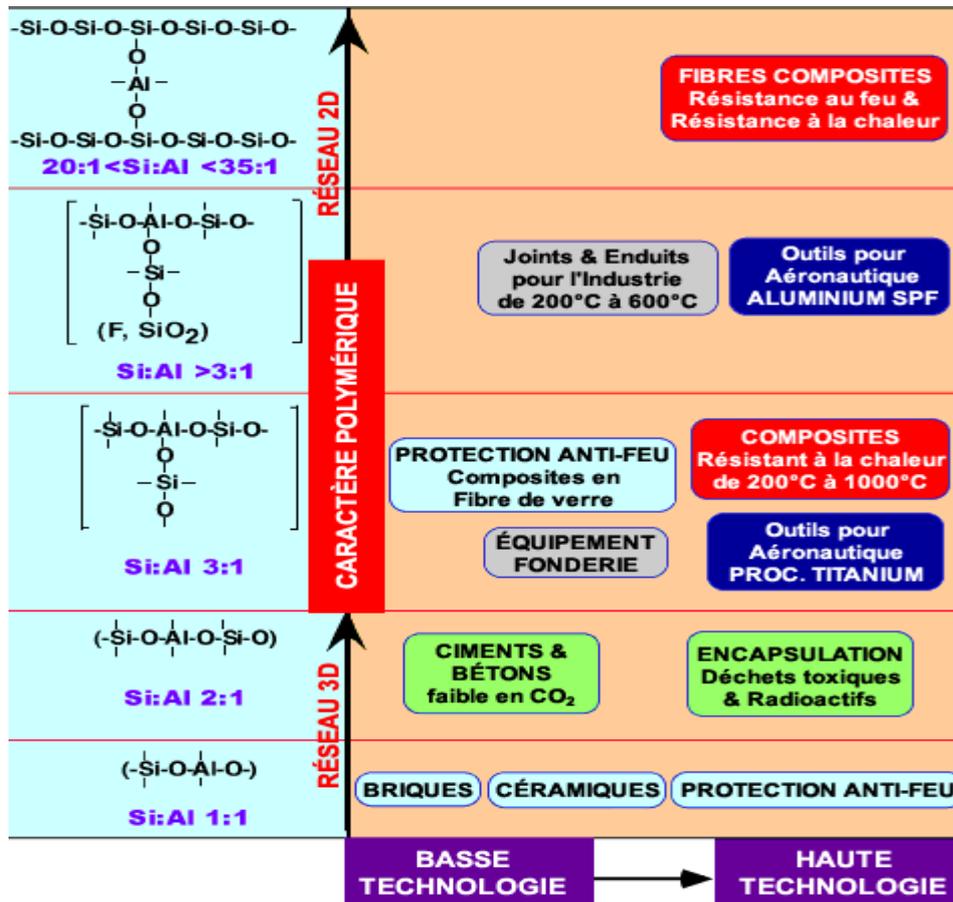


Figure. II.08. Les différentes applications des géopolymères [23,33]

II.5. Conclusion

Les géopolymères sont des matériaux liants constitués d'un réseau tridimensionnel amorphe et sont qualifiables de polymères minéraux. Ils peuvent être élaborés à température ambiante par activation alcaline d'aluminosilicates ou en milieu acide comme les géopolymères de type phosphate ou encore silico-phosphate. Des réactions de polycondensation sont responsables de sa consolidation, L'historique du développement des systèmes alcali-activés est bien décrit par D. M. Roy. C'est Mr. Davidovits qui baptisa et breveta cette classe de matériaux « géopolymères » en 1978. Des études antérieures à cette date portaient cependant sur l'activation alcaline des systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les géopolymères sont très intéressants car ils peuvent être produits à faible coût et être formulés à partir d'un grand nombre de minéraux naturels.

De plus, ils possèdent des propriétés diverses comme leur forte résistance aux attaques acido-basiques, un impact réduit controversé en terme d'émission de CO_2 et des résistances à la compression très intéressantes ou encore une stabilité thermique jusqu'à des températures pouvant atteindre 1200°C .

Un autre emploi en tant que liant ou matrice dans des matériaux composites leur vaut des applications possibles dans plusieurs secteurs et en particuliers dans le bâtiment[19].

Chapitre II

Procédé de Solidification / Stabilisation

III.1. INTRODUCTION

Aujourd'hui, les préoccupations écologiques sont présentes dans la conception des procédés de tous les secteurs de l'activité économique. Les méthodes de gestion, de traitement et de valorisation des déchets sont ainsi au cœur de la problématique environnementale. En découlent des procédés de stabilisation-solidification largement développés au stade industriel, le secteur nucléaire ayant joué le rôle de précurseur. Parmi eux, l'incinération est une filière largement appliquée pour le traitement des ordures ménagères et des déchets industriels. La stabilisation par solidification à l'aide de liants hydrauliques est destinée aux déchets dangereux. La vitrification fait elle aussi partie des procédés de stabilisation-solidification apparaissant comme maillon essentiel des filières de gestion des déchets industriels et urbains.

III.2. DEFINITION

III.2.1. La stabilisation

Est définie comme le procédé qui permet de réduire le potentiel dangereux et la lixivibilité des matériaux en convertissant ces polluants sous des formes moins solubles, mobiles ou toxiques (composés retenues par des mécanismes d'adsorption ou d'échange d'ions). Cette rétention chimique de polluants se produit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les polluants et les composés de la matrice cimentaire. La notion de stabilisation est souvent associée à la notion de solidification ; on parle alors de stabilisation /solidification.

III.2.2. La solidification

Permet de transformer un matériau en un monolithe solide ayant une bonne intégrité physique et structurellement homogène.

La solidification n'implique pas forcément un déroulement d'une réaction chimique entre le déchet et l'agent de solidification ; cela peut être un piégeage mécanique du déchet dans le solide comme illustré sur la figure suivante:

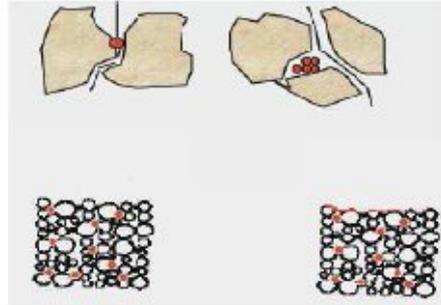


Figure III.1. Piégeage mécanique de déchet.

III.3. Principe

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

III.4. Maturité

Le procédé est actuellement commercialisé par plusieurs sociétés en France. Des centres de traitement fixent ainsi que des unités mobiles sont disponibles sur le marché.

La solidification et la stabilisation on site font parties des techniques les plus utilisées pour les sols pollués par les métaux.

La maturité de la stabilisation et solidification on site ou ex situ est beaucoup plus avancée que celle du procédé in situ

III.5. Description

Le processus de solidification se réfère à l'amélioration des caractéristiques physiques du produit final. Tandis que la stabilisation se rapporte au ' piégeage ' physique et chimique des éléments toxiques, notamment les métaux lourds, et à la réduction de leur mobilité, et ce grâce à la matrice solide formée par solidification. L'ensemble du processus de solidification et stabilisation est obtenu grâce à hydratation des constituants du ciment. la pate résultant du mélange du ciment anhydre (avec éventuels ajouts) et de l'eau de gâchage issue du produit à traiter ou volontairement rajouter, vont faire prise et durcir. L'objectif global de la solidification et stabilisation est obtenir de meilleurs caractéristiques physico mécaniques, un taux d'immobilisation de la contamination

élevée, avec des dosages en ciment (liant le plus utilisé dans la technique de solidification et stabilisation).

III.6. Objectif de la solidification et stabilisation

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

- ❖ transformer le déchet en un solide plus facile à transporter et à stocker ;
- ❖ diminuer la surface d'exposition à l'environnement des contaminants ;
- ❖ limiter la solubilité des contaminants en cas de contact avec un fluide lixiviant

Ils excluent le simple « lavage » destiné à entraîner suffisamment les contaminants pour rendre le déchet « stable », dans le cas de déchets présentant initialement un caractère solide.

En effet, dans ce cas il n'est plus question de traitement de déchet mais de transfert de contaminants dans la phase lixiviante.

Un matériau liant est utilisé pour atteindre les objectifs de stabilisation/solidification. La matrice liante permet, outre la solidification, la réduction de la surface de contact entre le déchet et l'environnement. Elle agit ainsi comme élément de stabilisation du déchet dans la mesure où, en réduisant l'interface déchet-environnement, elle réduit la mobilité de ses contaminants. Cependant le terme de stabilisation est plus souvent retenu pour les matrices qui interagissent chimiquement avec le déchet en immobilisant les polluants.[35]

III.7. Les procédés de stabilisation solidification [35]

Il existe différents technique de stabilisation et /ou solidification, faisant appel à différent liant ou réactifs, pouvant impliquer des conditions technique spécifiques pour leur mise en œuvre. La plus courant est celle qui utilise des liants hydrauliques.

On distingue généralement trois types des procédés :

- A. Les procédés à haute température (1200à1500°C) qui reposent sur une fusion du déchet, en présence éventuellement d'additifs, et aboutissant à un matériau vitreux et/ou cristallin selon les conditions opératoire (température de refroidissement, composition chimique....).
- B. Les procédés a basse température (110à250°C) qui reposent sur le mélange de déchets avec des liant thermoplastiques afin d'aboutir à un enrobage des déchets dans une matrice imperméable.

C. Les procédés à froid qui reposent sur le mélange de déchets avec des liants hydrauliques aux minéraux et aboutir, selon les réactifs utilisés, à une S/S.

En plus de ces trois grandes familles, il existe des procédés mixtes pour certains types de déchets :

- ✓ **Lavage/extraction** : suivi ou non d'une étape de stabilisation avec des liants hydraulique, pour les déchets à fortes teneurs en sels solubles.
- ✓ **Procédés thermiques à température intermédiaire (environ 600°C)** : pour permettre la formation de composés stables avec les additifs utilisés (par exp : phosphates...) ; précédés éventuellement par une étape de lavage/extraction, pour les déchets à fortes teneur en sels solubles en particulier.
- ✓ **Procédés physico-chimique de séparation** : des différents constituants d'un déchet, et stabilisation, par l'un ou l'autre des types de procédés précédents, de la part non valorisable des résidus. Ces différents procédés sont généralement couverts par des brevets et/ou protégés par une confidentialité plus au moins importants sur les réactifs utilisé et les méthodes de mise en œuvre.

Les fonctions dans ces différentes familles varient selon la nature des polluants, des réactifs utilisés, et des conditions précises de mise en œuvre : des procédés de la même famille peuvent avoir une fonction prédominante vers une solidification ou vers une fixation chimique des polluants. Nous pouvons néanmoins les classier de la façon suivante :

- Procédés haut température : solidification, fixation chimique[36].
- Procédés basse température (thermoplastique, thermodurcissables) :solidification [36].
- Procédés liant hydraulique /liant minéraux : solidification, fixation chimique [36,37].
- Procédées mixtes : fixation chimique/ou solidification

Le choix du procédé dépend avant tout des caractéristiques initiales du déchet considéré et des conditions techno-économiques d'élimination ou d'utilisation du déchet traité. Différents points doivent faire l'objet d'une attention toute particulière :

- ✓ Objectif de traitement qui peuvent impliquer une solidification et/ou une fixation chimique des polluants : réglementations spécifiques liées à l'élimination ou l'utilisation, conditions en œuvre (caractéristique géotechnique...) éco-compatibilité avec le milieu environnant (impact physico-chimique et écotoxicologique), différent selon les conditions de dépôt ou d'utilisation.

- ✓ Variation de volume ou de masse, engendrée par le procédé.
- ✓ Sensibilité et adaptabilité du procédé (réactifs, condition opératoires...) à la variabilité des déchets, plus ou moins importants, mais toujours réelle.
- ✓ Complémentarités avec les procédés générateurs du procédé ou avec d'autres installations voisines (par exemple : traitement des eaux, énergie...).
- ✓ Production ou non des déchets secondaires (saumures de lavage, rejet gazeux...) et conditions technico-économiques de leur élimination.

Tous les procédés ne sont en outre pas aux mêmes stades de développement, avec des procédés utilisés pour le traitement de milliers de laboratoires de recherche.

L'ADEME, qui travaille notamment sur toutes les problématique technico-économiques de gestion des déchets, liste notamment les principaux acteurs industriels et leurs procédés.

Le Développement puis l'utilisation de nouveaux procédés sont fortement liés aux évolutions réglementaires. Actuellement en France, compte tenu de la réglementation sur les déchets industriels spéciaux et du cout des différentes techniques, les procédés les plus utilisés sont les procédés à froid, à base de liant hydrauliques ou minéraux.

III.8. Déchets à stabiliser/solidifier

II.8.1. Les catégories des déchets

Les déchets ultimes à stabiliser/solidifier sont classés par la législation française en deux catégories correspondant à deux échéances. Les catégories A et B regroupent des déchets ultimes pour lesquels la stabilité constitue un critère d'acceptabilité en centre de stockage respectivement à partir du 30 mars 1995 et du 30 mars 1998 comme représente le tableau suivant.

Tableau III.1. Liste des déchets industriels spéciaux ultimes à stabiliser/solidifier[38]

Déchets de la catégorie A(30 mars 1995)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Résidus de l'incinération (suies, cendres, résidus de l'épuration des fumées). ✓ Résidus de la métallurgie (poussières, scories, résidus de fusion, boues d'usage). ✓ Résidus de forage (suite à l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures) . ✓ Déchet minéraux de traitement chimique(oxydes et sels métalliques, sels minéraux, catalyseurs usés).
Déchets de la catégorie B (30 mars 1998)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Résidus de traitement d'effluents et d'eaux industrielles de déchets ou de sols pollués(boues et résidus de dépollution d'effluents, résidus de traitement de sols pollués, résines échangeuses d'ions) ✓ Résidus de l'incinération(mâchefers) ✓ Résidus de peintures ✓ Résidus de la métallurgie (poussières, scories, résidus de fusion, boues)

III.8.2. Caractérisations des déchets stabilisés/solidifiés

Il existe deux niveaux de caractérisation. Le premier concerne la vérification de la conformité du déchet stabilisé/solidifié avec les critères d'admission en centre de stockage. Il s'agit d'un contrôle réglementaire. Le second concerne une étude approfondie des phénomènes de solidification et surtout de stabilisation au sein du déchet stabilisé/solidifié. Cette étude, destinée à appréhender le comportement du déchet stabilisé à long terme, doit permettre de définir les performances de la stabilisation et de fixer ses limites. Elle doit aussi fournir des éléments de réflexion relatifs aux devenir possibles des déchets stabilisés/solidifiés, dans la perspective non plus du stockage mais de la réutilisation, en tant que matériaux de construction par exemple [39]

III.8.3. Critères d'admission des déchets ultimes

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

« Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ses caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés »[40]

Tableau III.2 : Critères d'admission des déchets ultimes [41]

caractéristique	Critère d'acceptation
PH	Compris entre 4 et 13
Fraction soluble	<10%
DCO	<2000 mg /kg
phénols	< 100 mg/kg
Cr ⁺⁶	<5mg/kg
Cr	<50 mg /kg
Pb	<50 mg /kg
Zn	<250 mg /kg
Cd	<25 mg /kg
CN	<5 mg /kg
Ni	<50 mg /kg
As	<10 mg /kg
siccité	sup 35 mg /kg
Hg	<5 mg /kg

III.9. Stabilisation/solidification par des liants hydrauliques

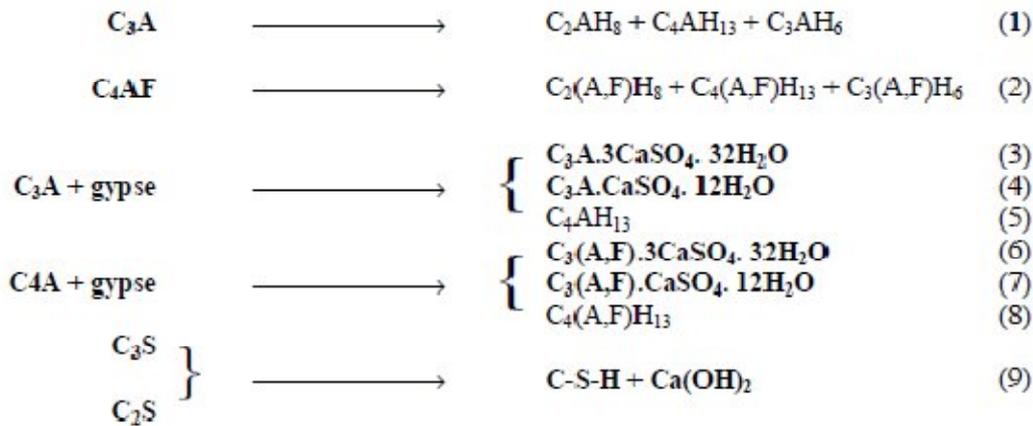
En premier lieu sont décrites l'origine et les propriétés des liants hydrauliques. Les méthodes de fabrication et les propriétés des bétons utilisant ces liants sont exposées ensuite. L'ensemble de ces informations permet alors d'aborder les procédés de stabilisation/solidification par liant hydraulique.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

III.9.1. liants hydrauliques

Il s’agit de poudres constituées de sels minéraux anhydres instables. En présence d’eau, ils s’hydratent, forment une pâte qui fait prise et qui durcit progressivement. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux. Les matériaux pouzzolaniques (cendres volantes, scories, ciment au laitier ...) sont souvent utilisés en tant qu’additifs à ces liants. Notre intérêt dans ce travail de thèse se focalise sur les ciments.

III.9.1.1. Hydratation du ciment portland

Le mélange du ciment Portland et de l’eau s’apparente à un système dispersé constitué d’un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l’eau, sont le siège ou l’origine de nombreuses réactions d’adsorption, d’hydrolyse, de dissolution, de solvation ou de cristallisation. Les mécanismes d’hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants[43]



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

l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (5 et 8). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste.

Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent, plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : un gel de silicate de calcium hydraté, la tobermorite encore désignée par C-S-H selon sa composition stœchiométrique approximative, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (9). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H.[44]

En résumé, l'hydratation du ciment conduit à l'obtention de trois types de produits dont les proportions sont rapportées dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment portland.

Constituant	Sulfo-aluminates de calcium ettringite et monosulfates	Tobermorite C-S-H	Portlandite Ca(OH) ₂
Proportion dans le ciment hydraté	20-30%	50-70%	5-15%

III.9.1.2. Caractéristiques de la matrice de ciment hydratée

La pâte de ciment, mélange de ciment et d'eau initialement fluide, se structure au cours de l'hydratation pour devenir une pierre artificielle. La multiplication et la croissance des hydrates permettent de constituer un réseau solide poreux et résistant mécaniquement. La phase de structuration physique et chimique peut s'accompagner de la rétention d'éléments exogènes apportés au cours du gâchage.

Par la suite, la pâte de ciment durcie est désignée par l'expression matrice ciment.

a) Caractéristiques physiques de la matrice ciment

L'eau incorporée au ciment se présente dans la matrice sous trois formes après le gâchage :

- ✓ **L'eau libre**, il s'agit de l'eau interstitielle dans la pâte fraîche, elle est très rapidement ionisée aux dépens des constituants minéraux du ciment ;
- ✓ **L'eau adsorbée** physiquement ou chimiquement, elle assure le mouillage des grains de ciment, elle permet l'écoulement dans les capillaires, elle modifie la charge de sites cristallins
- ✓ **L'eau combinée** qui assure la solvatation et la cristallisation des hydrates [45]

L'hydratation des constituants du ciment conduit à la formation de différents hydrates selon de nombreux mécanismes aux cinétiques diverses, comme nous l'avons vu

précédemment. Ces hydrates de structures cristallines multiples et complexes s'enchevêtrent et se soudent dans la matrice ciment. Il résulte de cet assemblage des « vides » de deux types[46] :

- ✓ **les micropores**, de diamètres inférieurs à 10 nanomètres, correspondant à la porosité interne des hydrates ;
- ✓ **les capillaires**, de 50 à 500 nanomètres de diamètres, qui sont les espaces inter granulaires de la pâte de ciment fraîche, remplis au fur et à mesure de la croissance des hydrates.

Plusieurs modèles sont proposés pour illustrer la résistance mécanique induite par la cohésion des particules, parmi lesquels l'enchevêtrement des cristaux, les ponts cristallins, les forces de van der Waals et les liaisons par pont hydrogène.

Les caractéristiques physiques de la matrice ciment, tant sa résistance mécanique que sa structure poreuse, dépendent essentiellement du taux d'hydratation des constituants du ciment. Ce taux est conditionné par le rapport massique eau/ciment (E/C). La modification de E/C entraîne des variations de nombreux phénomènes parmi lesquels la distance initiale entre les grains de ciment, la probabilité d'établissement de ponts d'hydrates entre les grains, le volume des capillaires, la densité des hydrates formés, la résistance à la compression en fin de prise. On donne couramment $0,35 < E/C < 0,80$. Au dessous de 0,35, l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre ; au dessus de 0,80, l'eau en excès reste dans les capillaires.[47]

b) Mécanismes de rétention des métaux lourds

Les études recensées concernent majoritairement la rétention des métaux au sein de la matrice ciment. Les mécanismes décrits se regroupent dans quatre catégories.

- ✓ Le piégeage mécanique [48]: des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation et rester piégés au cœur des cristaux formés, se dissoudre à l'interface grain de ciment/hydrates en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchant.
- ✓ La précipitation[49] : le milieu fortement alcalin et riche en cations Ca^{+2} de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium.
- ✓ L'adsorption : nous avons évoqué plus haut la cohésion entre les hydrates, les forces et les liaisons mises en cause sont également responsables de l'adsorption de composés exogènes à la surface de ces hydrates, et surtout à celle du C-S-H selon la

littérature. Ce composé présente effectivement une grande surface spécifique et, en milieu basique, des charges négatives superficielles non compensées. [50]

- ✓ L'intégration dans les hydrates : lors du gâchage, les métaux en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates de la matrice ciment. L'incorporation s'effectue selon deux modes : l'addition correspond à une intégration de particules entre les couches structurales des hydrates en formation massive, et la substitution représente la réaction d'échange entre un atome de la structure cristalline de l'hydrate et un atome exogène. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitution, de l'aluminium ou du calcium dans tous les cas, des sulfates pour les mono sulfates et l'ettringite, du fer et du silicium pour le C-S-H. Par contre, seule la structure en feuillets du C-S-H autorise l'addition d'éléments exogènes, dans les espaces inter feuillets. [44]

III.9.2. Choix de la solidification et stabilisation au ciment

Rentabilité employée in situ, c'est –à-dire sur le site, les techniques S/S éliminent le cout et risques que comportent l'enlèvement et le transport de la matière contaminée, tout en améliorant l'état physique du site et en réduisant la nécessité de remplacer la matière enlevée par du remblai en vue d'une construction ultérieure.

Dans certains cas, cette solution coûte à moitié moins que d'enlever la matière contaminée du site.

Quand la matière traitée doit être envoyée dans un site d'enfouissement, les redevances à payer peuvent être réduire.

Environnement –bien souvent, la matière traitée par stabilisation ou solidification peut être réalisée sur place comme remblai structural, contribuant ainsi au réaménagement écologique des sites industriels et urbains.

III.9.3. Avantage de la stabilisation et solidification au liant hydraulique –ciment [51]

- ❖ La solidification et stabilisation 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 c'est produit générique, qu'on peut facilement se procurer n'importe où au payes, en petite ou en grande quantité.

- ❖ La matière contaminée traitée au moyen de techniques S/S peut 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 du ciment peut réduire l'augmentation de volume comparativement à celle qui découle de l'emploi d'autres réactifs.
- ❖ **III.10. Conclusion**

La stabilisation/solidification d'un déchet à l'aide d'un liant hydraulique consiste à fabriquer un matériau dans lequel des déchets se substituent aux produits d'hydratation. Ce matériau est résistant, poreux, la matrice liante est caractérisée par une forte concentration en éléments alcalins et un pH élevé.

Chapitre IV

Protocoles expérimentaux

IV.1.INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on introduit les différentes techniques utilisées dans la conduite des expériences. Dans un premier temps nous présenteront les protocoles de préparation des échantillons, et des formulations (géopolymère et pate de ciments). Une brève description des méthodes et des techniques employées pour la caractérisation des échantillons, et matériaux stabilisés/solidifiés préparés au préalable, qui comprennent la détermination des paramètre physique, l'analyse élémentaire, et la caractérisation de la spéciation chimique, sera présentée. L'évolution du comportement des échantillons et des matériaux S/S à la lixiviation dans différents contextes (milieu déminéralisé) sera présentée aussi.

Pour chaque méthode expérimentale nous présenterons son objectif, son principe et la procédure à adapter.

IV.2. MATERIAUX

IV.2.1.Le choix de polluant

En vue de caractériser le déchet récupéré de l'unité BCR de BORDJ MENUUEL –Algérie et de déterminer sa composition chimique et minéralogique; plusieurs analyses ont été effectuées sur un échantillon représentatif, obtenu après broyage à une granulométrie inférieure à 100 μ m et quartage selon la méthode de RECHARDSE.

Les résultats obtenus sont présentés le dernier chapitre.

IV.2.2. Matériels utilisés

pH-mètre : le pH-mètre et la température des solution d'acide chlorhydrique ont été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque **HANNA HI221** muni de deux électrodes combinées, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.

Conductimètre : la conductivité des solutions d'acide chlorhydrique a été contrôlé à l'aide d'un conductimètre à affichage numérique de marque **HANNA EC215** muni d'une électrode en verre pour la mesure de la conductivité.

Balance analytique : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque **ACS 220-4** de pois maximum 220g et d'une précision de ± 0.1 mg.

Four : toutes les calcinations ont été réalisées dans un four électrique de trempe avec limiteur de température de marque **CECOFORMA** de référence **LN.3.TM** et de température maximum de 1200°C.

IV.2.3. Matières premières utilisées

- **Le ciment portland artificiel CPA**
- **Les argiles (kaolin)** : le type d'argile utilisé dans cette étude nommée **KT2**. Ces matières premières, dont la composition chimique est donnée dans le Tableau suivant :

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des matières premières

Caractéristiques physico-chimiques	Paramètres	KT2
Composition chimique (teneur en% massique)	SiO₂	49,30
	Al₂O₃	33,00
	Fe₂O₃	2,25- 2,50
	TiO₂	0,24
	CaO	0,08
	MgO	0,40
	K₂O	2,75- 3,10
	Na₂O	0,09
	PF	10,50
Composition minéralogique (teneur en %)	Kaolinite	62-65
	Micacés	16,22
	Argile grésante	10
	Quartz	8-11
	Feldspath	3,4
	Muscovite	-

- **Les produits chimiques** :
 - Silicates de sodium
 - Hydroxyde sodium

IV.3.LES FORMULATIONS

IV.3.1.Formulation d'une pâte de ciment

Les formulations retenues pour chaque matériau a base de liant hydraulique (ciment CPA) dont les dont les proportions de polluants.

Tableau IV.2. Formulation d'une pâte de ciment

Eprouvettes	P (0%)	P (10%)	P (20%)	P (30%)	P (40%)
Déchet	0%	10%	20%	30%	40%
V eau (ml)	775	775	775	775	775
M ciment (g)	1350	1350	1350	1350	1350

IV.3.2.Formulation d'une pate géopolymère

Les formulations retenues pour chaque matériau a base de géopolymère (kaolin) dont les dont les proportions de polluants.

Tableau IV.3.Formulation d'une pate géopolymère

Eprouvettes	G (0%)	G (10%)	G (20%)	G (30%)	G (40%)
Déchet	0%	10%	20%	30%	40%
V solution activante (ml)	375	375	375	375	375
M(g) géopolymère	450	450	450	450	450

IV.3.3.Préparation des échantillons

Chaque matériau est préparé dans un malaxeur de 3kg. Déchet, ciment et eau pour une pâte de ciment ou bien déchet, géopolymère et solution activant pour une pate géopolymère sont mélangés à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène. Après le malaxage, la pâte est versée dans son moule ; ce qui permet d'obtenir une capacité constante sans avoir besoin d'utiliser une table à choc. Les moules obtenus ont été stocké à :

- Labri de l'air à température ambiante ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) pendant 28 jours pour une pâte de ciment.
- Dans un four 70°C pendant 24h pour une pâte géopolymère.

IV.3.4. Préparation des éprouvettes et fractions granulaires

Les échantillons sont préparés en vue de la réalisation de tests de lixiviations dynamique sur les matrices cimentaires ou géopolymère ($4*4*16 \text{ cm}^3$) et de tests de caractérisation physico-chimiques du matériau sur granulométrie inférieure à 1mm.

IV.3.5. Préparation des matrices monolithiques et des fractions granulaires

Après une période de 28 jours, les échantillons sont préparés en vue de la réalisation de tests de lixiviation sur des blocs monolithiques ($4*4*4$) cm^3 et des tests de caractérisation physico-chimique des matériaux sur granulats ($<100\mu\text{m}$).

IV.3.5.1 Préparation des monolithes

Les cubes monolithiques sont obtenus par tronçonnage à sec bloc. Ce procédé, qui conduit à un échauffement local, est susceptible de peut provoquer une carbonisation partielle causée par des composés organique 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.

IV.4. ESSAIS MECANIQUES

IV.4.1. Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN 196-1)

a) Objectif de l'essai

Le but détermination des résistances mécaniques des matériaux pollués, à base de liant hydraulique ou matrice géopolymère, est de simuler la situation dans laquelle ces matériaux seraient traités par les procédés de stabilisation/solidification.

b) Principe de l'essai

L'essai consiste à étudier les résistances à la traction par flexion et à la compression d'éprouvettes de ($4*4*16$) cm^3

c) Equipement nécessaire

L'ensemble est décrit de manière détaillée par la norme EN 196-1. Il est énuméré Ci-dessous.

- Une salle maintenue à une température de $(20\pm 2)C^{\circ}$ et à une humidité relative supérieure ou égale à 50%.
- Un malaxeur normalisé.



Figure IV.1. Le malaxeur utilisé dans la préparation des matrices cimentaires

- Des moules normalisés utilisés pour réaliser des éprouvettes prismatique de section triangulaires. $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ et longueur 16cm (éprouvettes $4*4*16$).



Figure IV.2. Le moule utilisé dans la préparation des matrices cimentaires

- Une machine d'essai de résistance à la flexion et à la compression.



Figure IV.3. L'appareil de la résistance mécanique

d) Mode opératoire

Les essais de résistance mécanique ont été appliqués sur 10 matériaux s/s fabriqués, 5 échantillons de pâtes de ciment P(0%), P(10%), P(20%), P(30%), P(40%) et 5 matrices de géopolymère G(0%), G(10%), G(20%), G(30%), G(40%).

e) Essai de rupture par flexion

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

La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée en augmentant progressivement la charge de rupture F_f .

f) Essai de compression

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

IV.5 PREPARATION DE POUDRE A ANALYSER

Les matériaux granulaires sont obtenus par broyage à sec des matériaux P(0%), P(10%), P(20%), P(30%), P(40%), G(0%), G(10%), G(20%), G(30%), G(40%) jusqu'à une granulométrie inférieure à 9.5mm

Echantillonnage :

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 cet objectif, les opérations suivantes sont nécessaires :

✓ Concassage :

Cette opération sert à réduire les dimensions de la matière première à une granularité de l'ordre de quelques millimètres. Pour cela, nous avons utilisés un concasseur à mâchoires. Dans notre cas le concassage concerne la boue (déchet) à un calibre de 2mm.



Figure IV.4. Concasseur à mâchoires

✓ **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 soit à l'aide d'un broyeur à boulets.

✓ **Tamissage :**

Le tamissage consiste à répartir les grains d'un échantillon brut à travers une série de tamis de norme AFNOR (1.6 mm, 0.5mm, 0.125mm, 100µm) de plus en plus de petites ouvertures allant de 1,6mm jusqu'à 100µm. ces ouvertures sont formées par des mailles carrées faites dans des toiles métalliques (cas de tamisage par voie sèche).



Figure IV.5. Tamiseur

✓ **Homogénéisation :**

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

✓ **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 :

$$Q_i \geq Kd^2$$

$$m \leq Q_i / Kd^2$$

$$m = 2^n \implies = \ln m / \ln 2$$

avec :

Q : masse à quarter.

m : masse.

d : diamètre.

K : coefficient de répartition de l'échantillon $k=0.1$

n : nombre de quartage.

Quartage de kaolin

Diamètre < 1 mm $d=1$

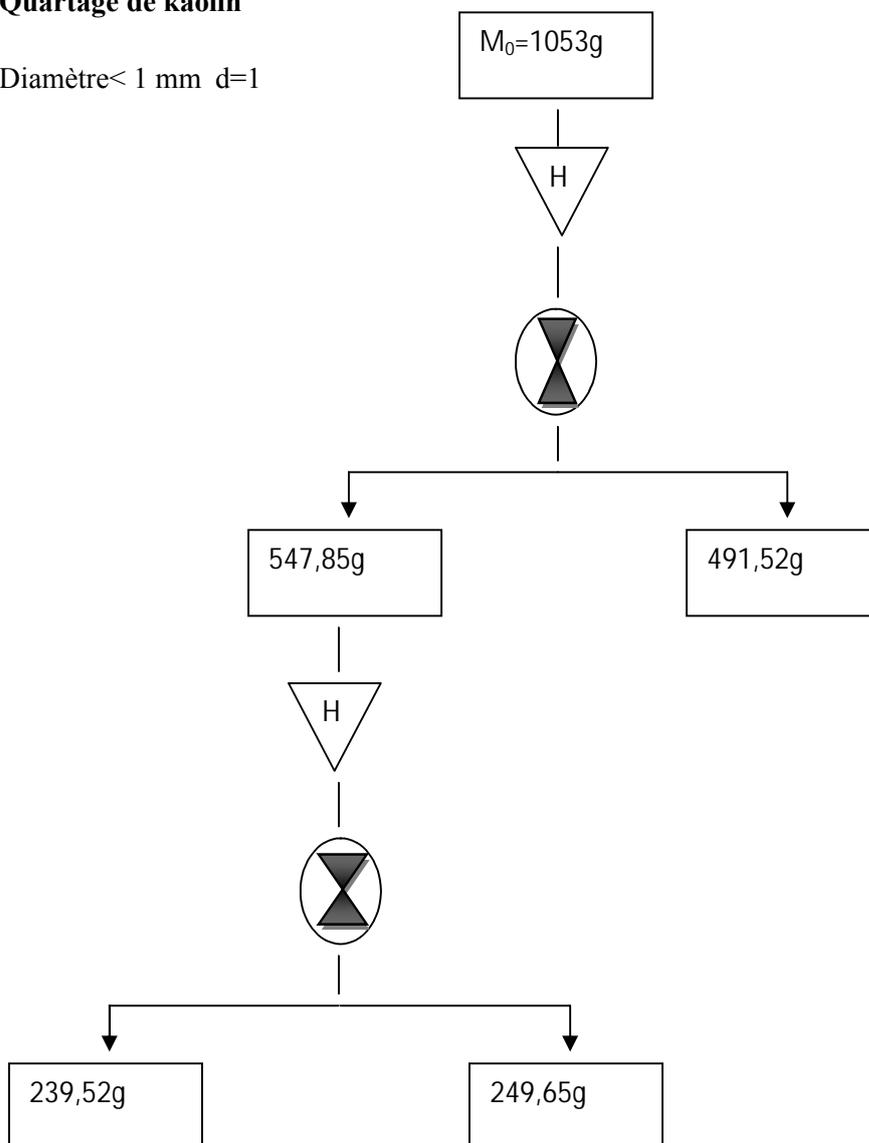


Figure IV.6. Schéma du quartage de kaolin à étudier

IV.6. COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

IV.6.1. Analyse par 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, elle sert à la détermination de la nature des phases minérales et à leurs quantifications. Actuellement la diffraction des rayons x intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopiques.

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

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \Theta$$

Avec : **n** : ordre de la diffraction (entier) ;

λ : La longueur d'onde des rayons x ;

Θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant, il dépend que du réseau du cristal ;

d : La distance inter réticulaire entre deux plans diffractant d'un cristal

IV.6.1.1. Principe :

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

Le traitement des diffractogrammes 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 2Θ 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.

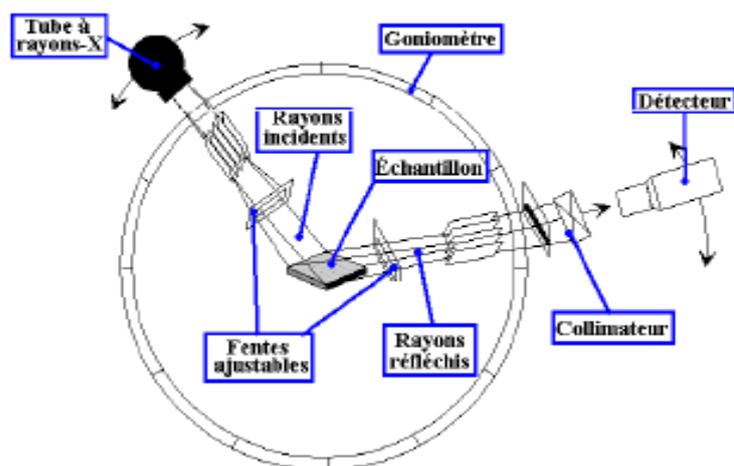


Figure IV.7. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X

IV.6.2. Analyse Par Infra Rouge

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse exploitée surtout dans l'identification des groupements fonctionnels présents dans une molécule organique. Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :

- Région comprise entre 4000 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} facile à interpréter, cette région représente le domaine des vibrations de valences caractéristiques des fonctions principales.
- Région située entre 1500 cm^{-1} et 600 cm^{-1} complexes appelés zone des empreintes digitales, utilisée le plus souvent pour des comparaisons des spectres des produits avec des témoins. L'intérêt principal d'une étude d'une molécule organique par IR est :
 - L'analyse qualitative : Les spectres infrarouges peuvent identifier des substances pures, ou détecter et identifier des impuretés, le spectre d'absorption IR d'un composé pur consiste en une sorte d'empreinte digitale de ce corps ainsi pour identifier une substance pure, il suffit d'établir son spectre IR et de le comparer à ceux des divers composés possibles.
 - L'analyse quantitative : Pour calculer la concentration de la substance à analyser ou à étudier, nous utilisons la loi de BEER LAMBERT.

$$\log I_0/I = \xi \cdot C \cdot L$$

Avec: I_0/I : L'absorbance.

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

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

IV.6.2.1. Préparation Des Echantillons :

Nous préparons une poudre (concentration entre 3 à 5% de déchet) en broyant finement le produit solide avec le Bromure de Potassium KBr, préalablement étuvé à $102 \pm 03^\circ\text{C}$. La

poudre est ensuite placée dans un moule qui est inséré dans une presse avec laquelle le produit est comprimé en forme de pastille, sous une pression de 10 tonnes pendant 03 mn.

IV.6.2.2. Le principe fonctionnel

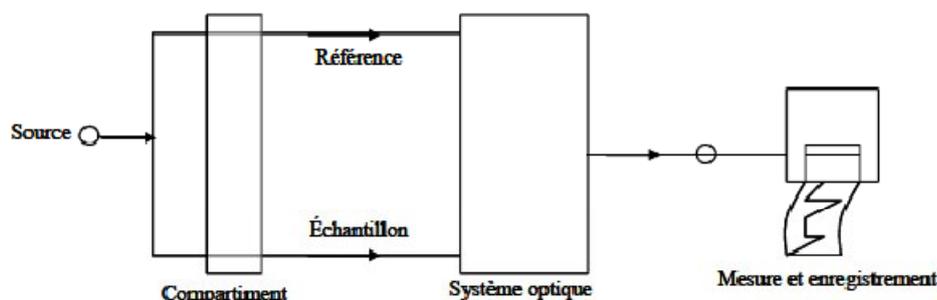


Figure IV.8. Schéma de principe d'un spectrophotomètre IR à double faisceau

Une source de lumière IR émet un rayonnement qui est affaibli en fonction des fréquences qui traverse l'échantillon. Le rayonnement résultant est enregistré et transformé électroniquement en un spectre.

Le détecteur a la charge de saisir le rayonnement sortant et de transformer les signaux optiques en signaux électriques. Le plus utilisé est le détecteur dit DTGS (sulfate de tri glycine deutérium).

IV.6.3. Spectrophotométrie D'absorption Atomique (SAA)

Cette méthode d'analyse, est dite élémentaire, permet de doser les éléments chimiques à l'état de traces (en très faible quantité, quelques ppm) contenus dans une solution ainsi de mesurer les concentrations d'autres éléments présents.

Cette méthode est basée sur la théorie de quantification d'énergie des atomes. L'intensité de rayonnement absorbé selon une longueur d'onde correspondante à l'élément à doser permet de déterminer les concentrations dans l'échantillon par application de la loi de Beer Lambert dont :

$$A = e l C = \log P/P_0$$

Avec :

A : Absorbance ;

e : Constante caractéristique, dépend de l'atome absorbant en (l /mole cm) ;

l : La longueur de la flamme ;

C : concentration de solution en élément absorbant ;

p : La puissance incidente ; **p₀**: La puissance absorbée.

Les analyses par la SAA ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type AA-6501F (Atomique absorption flamme émission spectrophotomètre), qui dispose des hautes températures (2000 à 3000°C) avec une source de gaz (air+C₂H₂) utilisée.

IV.6.3.1. Principe :

La source lumineuse adéquate émet une raie spectrale étroite de spectre de l'élément chimique à doser de cette radiation est modulée par un modulateur avant de traverser la vapeur atomique provenant de l'atomisation de métal à analyser.

Cette radiation est absorbée par les atomes de l'élément à étudier. Il est ensuite isolé par le monochromateur et envoyé sur un détecteur photoélectrique. Le signal émis par le détecteur est transmis à un amplificateur raccorde sur la fréquence de modulation.

IV.6.3.2. Schéma du fonctionnement

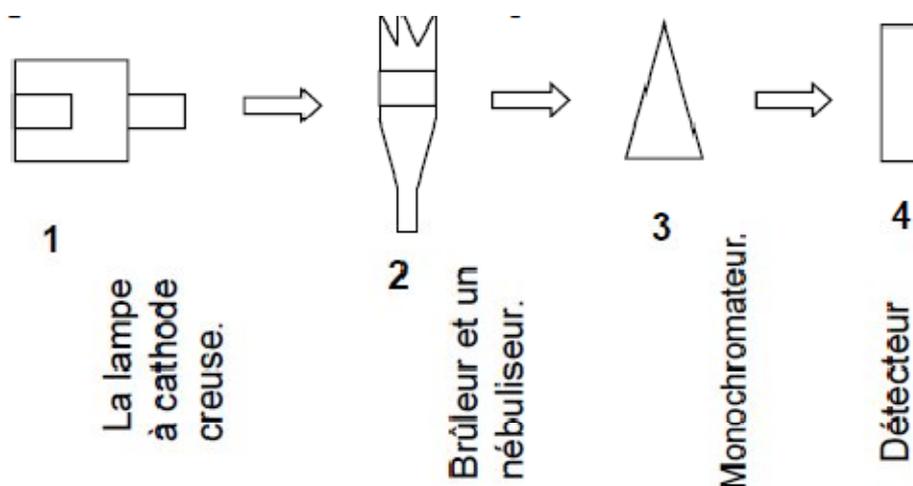


Figure IV.9. Schéma de l'appareil SAA

IV.6.3.3. Mode opératoire

Avant de commencer le dosage par la flamme, il faut réaliser les conditions instrumentales tel que :

- 1/ Nous mettons en marche le micro-ordinateur et nous introduisons les données (la méthode de dosage au four, élément à doser, sa longueur d'onde, nombre de concentration des étalons et l'unité de concentration) ;
- 2/ Nous ouvrons les bouteilles de gaz carburants et combustibles (air acétylène).
- 3/ Nous alimentons la flamme ;
- 4/ Nous sélectionnons la lampe qui correspond à l'élément à doser ;
- 5/ Établissement de la courbe d'étalonnage, l'appareil est prêt pour doser les éléments ;
- 6/ Nous attendons quelques minutes pour chauffer la lampe après, nous analysons un échantillon à blanc (eau distillée) ;

7/ Pour l'expérience à réaliser nous commençons par l'injection de l'eau distillée en suite les échantillons à analyser

IV.6.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopie) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le principe du balayage consiste à explorer par lignes successives et point par point, la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface de l'échantillon.

Le MEB permet d'obtenir une image réfléchie (agrandi jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails, comme l'effet profondeur, impossible à déceler autrement et de dimension excessivement réduites. [52]

IV.7. TECHNIQUES D'ANALYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES UTILISEE

Les technique d'analysas ont pour but de déterminer la composition chimique d'un échantillon liquide ou solide

IV.7.1 Dosage des chlorures : La méthode de MOHR

IV.7.1.1 Principe

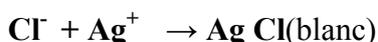
Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent [53]

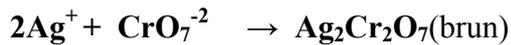
Pour réaliser ce dosage on a utilisé les solutions suivantes :

- Solution de chromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) comme indicateur colore.
- Solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) de 0.01N pour titrage.

IV.7.1.2 Mode opératoire

On ajoute à l'aide d'une pipette 1 ml d'indicateur coloré à un volume d'échantillon, par titrage progressive de nitrate d'argent jusqu'au changement de couleur.





La formule suivant est utilisée pour obtenir la concentration du chlore :

$$[\text{Cl}] = \frac{(\text{ * })}{\text{ * }} * 35,5 * 1000$$

Avec : N_{AgNO_3} : Normalité de $\text{AgNO}_3 = 0,01\text{N}$;

V_{AgNO_3} : Volume de AgNO_3 ;

$V_{\text{échant}}$: Volume d'échantillon ;

Masse atomique de(Cl) égale à 35.5g/mol.

IV.8. TESTE DESTINES A LA CARACTERISATION DES PROPRIETES INTRINSEQUES DES MATERIAUX

Deux niveaux de procédures sont retenus pour l'évaluation du comportement à la lixiviation des matériaux :

- Des tests destinés à la caractérisation des propriétés intrinsèques des matériaux broyés dont le test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IpH), le test de l'Eau des Pores (EP), le test de Fraction Maximale Mobilisable (FMM) et le test TCLP.
- Des tests destinés à la caractérisation des mécanismes de transfert en solution des polluants dont le Test de Lixiviation sur Monolithe(TLM).

IV.8.1. Test de l'influence du PH sur la solubilisation des polluants (IPH)[55]

IV.8.1.1. Principe

Ce test a pour but la détermination de la solubilisation des espèces chimiques en fonction du pH, ainsi que la capacité du matériau de neutraliser les solutions acides ou basiques auxquelles il est soumis. Les quantités solubilisées des espèces chimiques suivies sont déterminées par la mesure des concentrations dans le lixiviat.

Le matériau broyé (granulométrie < à 1 mm) est mis en contact avec des solutions acides ou basiques pour obtenir des éluât à différents pH. Le ratio Liquide/Solide (L/S) est gardé

constant. A la fin du temps de contact, un état stationnaire dans les transferts de masse est obtenu pour le système solide/liquide agité pour des valeurs de pH stabilisées.

Les valeurs de pH en fin de test sont estimées par une titration préliminaire et doivent être comprises entre $\text{pH} = 4$ et 12 ou 13 selon la quantité d'acide ou de base introduite au départ. Les résultats obtenus sont :

- Les concentrations des espèces exprimées en fonction du pH de l'éluât ou de la quantité d'acide (ou de base) ajouté.
- La capacité de neutralisation acido-basique du matériau.

IV.8.1.2. Titration préliminaire :

Le but de cette étape préliminaire est d'estimer les quantités d'acide (ou de base) à introduire dans les solutions du test IpH pour couvrir en fin de test l'échelle de pH souhaitée.

Une titration acido-basique s'effectue sur une masse connue (10g de matière sèche) de matériau broyé à 1mm. Initialement, on introduit de l'eau déminéralisée dans un rapport $L/S=10$ ml/g de matériau sec. La totalité du test se fait sous agitation continue dans un récipient fermé.

Après une période de 48 heures, le pH de la solution de lixiviation est mesuré (c'est le "pH naturel" du matériau à $L/S=10$). On procède alors à l'ajout d'un volume déterminé d'acide dans la solution de lixiviation. La valeur stabilisée du pH est notée et on effectue une nouvelle injection d'acide pour obtenir une nouvelle valeur de pH. La succession des étapes est arrêtée quand on approche la valeur de pH souhaitée. On obtient aussi des valeurs de pH en fonction de la quantité d'acide ou de base ajoutée.

IV.8.1.3. Protocole expérimental :

Le test consiste en une mise en contact en parallèle de divers échantillons d'un matériau avec des solutions acides ou basiques de concentrations différentes. Le matériau utilisé est broyé à 1mm mais non séché. Cependant, on prend en compte son humidité pour obtenir précisément un ratio $L/S=10$ mL/g.

Une des solutions de lixiviation est l'eau déminéralisée qui nous permettra d'obtenir le pH naturel du matériau. Les solutions acides sont préparées avec de l'acide nitrique (HNO_3) 1M et les solutions basiques avec de la soude (NaOH) 1M.

Les flacons de lixiviation sont soumis à une agitation mécanique continue de 10 retournements/mn pendant toute la durée du test.

Au bout de 7 jours, les lixiviats obtenus sont filtrés à 0.45 μm et on mesure leur pH, conductivité et potentiel redox. Ils sont ensuite divisés en 2 parties : l'une est acidifiée à pH 2 avec du HNO_3 à 65% pour être soumise à l'analyse des métaux par la méthode SAA, l'autre sera utilisée pour l'analyse des anions et la détermination de la fraction soluble.

IV.8.2.Estimation de la composition de l'Eau des Pores [55]

Il est important de rappeler qu'une matrice ciment est un matériau poreux plus ou moins saturé en eau. La solution contenue dans le système poreux saturé est en équilibre thermodynamique avec les différentes phases solides constituant la matrice. Cette solution saturée, très concentrée en de nombreuses espèces (d'où une force ionique élevée) est appelée eau des pores. Elle joue un rôle important lors du processus de relargage des espèces du fait que les phénomènes de mise en solution (solubilisation, précipitation, réactions...) s'y déroulent, en même temps que le transport diffusionnel vers le lixiviat.

L'appréhension des équilibres thermodynamiques ayant lieu dans l'eau des pores est extrêmement difficile du fait de la superposition des phénomènes et de la connaissance insuffisante du système : composition, constantes....

Des méthodes de caractérisation de l'eau des pores, utilisées par les laboratoires de caractérisation des matériaux à base de liants hydrauliques, existent mais font appel à des extractions à très hautes pressions dans des installations spécifiques, nécessitant de lourds moyens.

L'estimation de la composition initiale du système poreux saturé en eau, sera donc déterminée grâce à l'extrapolation vers les faibles ratios L/S, équivalents à la porosité connectée accessible à l'eau, des concentrations mesurées lors de l'analyse physico-chimique des solutions.

IV.8.2.1.Principe :

Le matériau broyé à une granulométrie inférieure à 1 mm, est mis en contact avec l'eau déminéralisée en respectant des ratios L/S faibles afin d'approcher les conditions de la solution des pores en milieu poreux saturé. L'analyse des paramètres physico-chimiques (pH,

conductivité, analyses chimiques) des lixiviats permet de déterminer la tendance de leur variation en fonction de la diminution du ratio L/S.

Cette démarche passe par une estimation préalable de la porosité accessible à l'eau du matériau effectuée à partir de la détermination de la Capacité d'Absorption en Eau (CAE) lors du test TLM

IV.8.2.2. Protocole expérimental :

La caractérisation de l'eau des pores consiste en une série de lixiviation pratiquée avec des ratios Liquide/Solide (L/S) décroissants. Dans cette étude, les ratios L/S choisis sont : 6, 2, 1 et 0.5. Nous utiliserons les résultats de la CNA à l'eau déminéralisée pour avoir également le ratio L/S=10. Les échantillons de matériau broyé à une granulométrie inférieure à 1 mm. Les échantillons variant de 20 à 200 g, sont mis en contact avec des quantités adéquates d'eau déminéralisée afin d'obtenir ces différents ratios L/S. Les rapports Liquide/Solide sont déterminés en tenant compte de l'humidité du matériau.

La mise en équilibre a été réalisée à température ambiante ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) pendant 7 jours. Les mélanges matériaux broyés/eau déminéralisée conditionnés dans des flacons fermés, sont soumis à 10 retournements par minute grâce à un agitateur rotatif.

De même que pour le test ANC, les lixiviats obtenus sont filtrés à $0.45 \mu\text{m}$ et on mesure leur pH, conductivité et potentiel redox. Ils sont ensuite divisés en 2 parties : l'une est acidifiée à pH 2 avec du HNO_3 à 65% pour être soumise à l'analyse des métaux par la méthode SAA, l'autre sera utilisée pour l'analyse des anions et la détermination de la fraction soluble. L'eau des pores est une solution très concentrée en espèces solubles notamment en alcalins.

IV.8.3. Test de la fraction maximale mobilisable (FMM) [55]

La fraction maximale mobilisable a été considérée comme la donnée absolue de caractérisation des matériaux stabilisés comme dans "l'Availability test" hollandais. Puis elle a fait l'objet de nombreuses remises en causes et l'intérêt de la prise en compte du scénario a été montré. Cependant dans une démarche de modélisation on a parfois besoin de déterminer le contenu total lixiviable.

IV.8.3.1.Principe du test :

Le test consiste en une mise en contact du matériau broyé avec de l'eau déminéralisée dans des rapports L/S croissants. Comme pour le test de l'eau des pores, l'analyse des éluâtes doit nous permettre de déterminer des tendances de comportement du matériau pour des ratios L/S de plus en plus élevés, et donc d'extrapoler les résultats à des rapports L/S infinis.

Le rapport L/S infini correspond à une situation dans laquelle l'évolution des paramètres de la solution et le transfert des éléments n'est plus limité par la saturation de la solution de lixiviation ce qui correspond à un renouvellement permanent de la solution. On atteint un maximum extractible

IV.8.3.2.Protocole expérimental :

Le protocole opératoire du test de Fraction Maximale Mobilisable que nous avons utilisé est semblable à celui du test de l'Eau des Pores. Les échantillons utilisés sont de granulométrie inférieure à 1 mm et le lixiviat est l'eau déminéralisée.

Pour différents rapports L/S qui prennent en compte le degré d'humidité du matériau, on soumet les flacons à une agitation mécanique par retournement (10 retournements par minute) pendant 7 jours à température ambiante.

Les ratios L/S choisis sont 50, 100 et 200. Là encore on pourra le cas échéant utiliser les résultats du test IpH à l'eau déminéralisée pour avoir le rapport L/S=10.

Après filtration à 0.45 μm , on mesure les propriétés physico-chimiques des éluâtes et on acidifie la moitié de la solution à $\text{pH}<2$ pour effectuer l'analyse des métaux par la méthode SAA, tandis que l'autre sert à analyser les anions.

IV.8.4.Test destinés à la caractérisation des mécanismes de transfert en solution des polluants : test de lixiviation sur monolithe (TLM) [55]

IV.8.4.1.Principe :

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

IV.8.4.2. Protocole expérimental :

Les cubes monolithiques soumis à la lixiviation sont obtenus par tronçonnage à sec du matériau en l'état (non séché), de manière à obtenir des cubes d'arêtes proches de 4 cm. Après dépoussiérage, la masse de l'éprouvette est relevée et ses dimensions sont mesurées avec soin de manière à pouvoir calculer aussi précisément que possible sa surface et son volume.

Un cube monolithique (non séché) est mis en contact avec le lixiviat (de l'eau déminéralisée) de façon à avoir un ratio Liquide/Surface $L/S_f = 10 \text{ cm (cm}^3/\text{cm}^2)$ suffisant pour assurer un comportement dynamique, c'est à dire que les conditions stationnaires ne sont pas atteintes avant le renouvellement de la solution. Nous avons effectué le test en parallèle sur 2 blocs.

Les éprouvettes sont introduites dans des flacons et posées sur une grille à 2 cm du fond pour permettre au lixiviat de circuler librement. Le transfert de matière peut ainsi s'effectuer par toutes les faces du cube.

Les flacons en verre sont fermés avec soin afin d'éviter l'évaporation des solutions et l'entrée d'air qui entraîne différents processus physico-chimiques tels que la carbonatation des solutions de lixiviation ce qui perturbe le test. L'expérience est réalisée à température ambiante ($23 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Le rythme de changement de la solution est imposé par les temps de contact éprouvettes/solution qui sont successivement 6 heures, 18 heures, 1 jour, 2 jours, 5 jours, 7 jours, 20 jours et 28 jours. On obtient ainsi 8 solutions dont il faut mesurer les paramètres physico-chimiques et déterminer la composition. La succession des étapes de lixiviation ne peut être interrompue.

A chaque renouvellement du lixiviat, le temps de contact des cubes avec l'air est réduit au maximum. On prévoit également les étapes suivantes :

- La solution de lixiviation est récupérée, après agitation du flacon et filtrée à $0.45 \text{ } \mu\text{m}$. Le précipité obtenu sur le papier filtre est réintroduit dans le récipient pour la poursuite de la lixiviation.
- Si la Capacité d'Adsorption en Eau est suivie en même temps, l'éprouvette est soigneusement sortie du récipient, égouttée sur toutes ses faces sur un papier filtre, pesée et réintroduite dans le récipient de lixiviation.

- Le nouveau volume de lixiviant est ajouté, le récipient est refermé et la nouvelle séquence de lixiviation commence.

Dans un premier temps, on analyse les paramètres physico-chimiques des éluats : le pH, le potentiel redox, la conductivité et la température. La solution est ensuite séparée en deux parties :

- La première est acidifiée à $\text{pH} < 2$ à l'acide nitrique 65% pour l'analyse des cations. Les flacons sont gardés à température ambiante à l'abri de l'air et la lumière.
- La seconde est utilisée pour le dosage des anions et la détermination de la fraction soluble.

La fraction soluble représente la masse des solides dissous dans la solution. Un volume connu de solution de lixiviation est séché dans une étuve à température $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Le résidu sec est pesé après être refroidi dans un dessiccateur. La représentation de la fraction soluble est en masse (mg) par volume (L) de lixiviat. [54]

$$FS = F_i / V_c$$

F_i : la masse de résidu après étuve.

V_c : volume connu utilisé.

IV.8.5.Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

Il existe différents protocoles de lixiviation pour évaluer les caractéristiques d'un échantillon solide. Les essais de lixiviation proviennent d'organismes reconnus comme l'EPA ou Environnement Canada. Dans cette méthode, quatre protocoles de lixiviation différents sont inclus (TCLP, CTU-9, CTU-10 et SPLP). Le choix du bon protocole dépend de l'objectif visé.

IV.8.5.1.Domaine d'application :

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

IV.8.5.2.Principe et théorie :

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. Dans notre cas, nous allons utiliser le TCLP. Dans ce qui suit un résumé pour ce type de lixiviation effectué.

IV.8.5.2.1.Lixiviation pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques (TCLP, EPA 1311)

Le solide est broyé à une grosseur inférieure à 9,5 mm . Par la suite, il est mis en contact avec la solution de lixiviation (rapport solide-liquide de 1 : 20) et agité pendant 18 heures à la température ambiante.

IV.8.5.2.2.Prélèvement et conservation :

Dans notre cas nous avons des échantillons solides. Pour les solides, prélever un échantillon représentatif d'un poids minimum de 500 g dans un contenant de verre ou de plastique. Aucun agent de conservation n'est ajouté. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

IV.8.5.2.3.Réactifs et étalons :

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée. À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent être conservées indéfiniment à la température ambiante. Elles doivent cependant être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
2. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n°1310-73-2)
3. Acide acétique glacial, HCH₃CO₂ (CAS n° 64-19-7)

4. Solution d'acide chlorhydrique 1N : Dans un ballon de 1000 ml, ajouter 83 ml d'acide chlorhydrique (cf.1) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

IV.8.5.2.4.Solution de lixiviation numéro 1 pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques (TCLP, EPA 1311)

Dans un ballon de 1 litre contenant environ 500 ml d'eau, verser 5,7 ml d'acide acétique (cf.3). Peser précisément environ 2,572 g d'hydroxyde de sodium (cf.2) et le dissoudre dans le ballon. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Le pH de cette solution devrait être $4,93 \pm 0,05$.

IV.8.5.2.5.Protocole d'analyse

Notre échantillon contenant seulement une phase, visuellement, l'échantillon ne contient pas de phase liquide, il est considéré comme 100 % solide. Les échantillons solides doivent être lixiviés.

L'échantillon solide doit être broyé, avant d'effectuer la lixiviation. La grosseur des particules est inférieure à 9,5mm.

IV.8.5.2.6.Détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide (pré-test pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques seulement)

- Peser 5 g d'échantillon non séché dans un bécher (broyer si nécessaire l'échantillon solide afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 5 mm).
- Ajouter 96,5 ml d'eau dans le bécher. Couvrir avec un verre de montre et agiter vigoureusement avec un barreau aimanté pendant 5 minutes. Ajouter 3,5 ml de la solution d'acide chlorhydrique 1 N (cf.4) et mélanger légèrement. Placer un verre de montre et chauffer à $50 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ pendant 10 minutes en agitant. Retirer le bécher de la plaque chauffante.
- Attendre une heure pour laisser refroidir la solution. Homogénéiser l'échantillon et mesurer le pH tout en agitant légèrement.

Note : Le pH de l'échantillon peut varier en fonction du temps. Il est donc important de respecter le temps recommandé entre le moment où le bécher est retiré de la plaque et la mesure du pH.

- Si le pH est inférieur à 5,0, utiliser la solution de lixiviation numéro 1. Si le pH est supérieur ou égal à 5,0, utiliser la solution de lixiviation numéro 2.

IV.8.5.3. Préparation de l'échantillon pour la lixiviation :

- Les échantillons solides sont lixiviés avec la solution de lixiviation appropriée dans un rapport solide-tampon de 1 : 20.

Note : L'échantillon ne doit pas être séché. Si l'échantillon ne contient qu'une seule phase solide, il est considéré comme 100 % solide.

- Dans une bouteille de 1 litre en verre ou en plastique, peser 20 g d'échantillon solide préalablement broyé, si nécessaire, à 9,5 mm et ajouter 400 ml de la solution de lixiviation appropriée (solution N°1 ou N°2).

Note : Si l'échantillon ne semble pas homogène, utiliser un poids d'échantillon et de tampon plus grand, par exemple 40 g de solide et 800 ml de tampon.

- Boucher la bouteille et placer sur l'appareil de lixiviation pendant 18 heures \pm 2 heures avec une vitesse de rotation de 30 ± 2 tours/minute.
- Après la lixiviation, laisser décanter le solide pour faciliter la filtration.
- Filtrer sur un filtre ayant une porosité de 0,45 μm .
- Mesurer le pH après la lixiviation.
- Si les analyses ne sont pas faites durant la journée, préserver l'échantillon selon les paramètres demandés (acide nitrique pour les métaux, acide sulfurique pour les huiles et graisses et aucun préservatif pour les nitrites, les nitrates et les fluorures).

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1.INTRODUCTION

L'objectif de cette étude est d'appliquer le procédé de stabilisation/solidification aux déchets de métaux lourds de l'unité B.C.R par optimisation des formulations des matériaux à S/S. L'optimisation des quantités des matières, en général, qui rentrent dans la confection des formulations à savoir : le ciment, géopolymère, l'eau et le déchet est l'une des préoccupations actuelles de plusieurs recherches scientifiques. A cet effet, plusieurs formulations ont été conçues et évaluées sur la base de plusieurs paramètres à savoir : le rapport eau (E)/ ciment (C), le rapport déchet (D)/ ciment(C) et le rapport déchet/géopolymère.

La caractérisation des matières premières, essentiellement le déchet, le kaolin et le liant hydraulique (ciment), est exposée dans la première partie de ce chapitre. Différentes techniques de caractérisation physico-chimiques sont employées pour atteindre nos objectifs à savoir : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge (FTIR), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la fluorescence X.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de la spéciation chimique des éléments (essentiellement les métaux lourds concernés) et les propriétés intrinsèques des matériaux S/S obtenues par différents tests de lixiviations à savoir le test attaque acide (eau régale), le test TCLP, le test TLM, le test EP et le test FMM.

La troisième partie, de ce chapitre, sera consacrée à une étude comparative entre le mode de S/S par le ciment et par le géopolymère afin de déterminer, à partir de l'ensemble des résultats, la meilleure formulation possible de matériaux S/S de point de vue ; stabilité chimique, stabilité physique et stabilité vis-à-vis des agressions des milieux extérieures.

V.2. MATIERES PREMIERES

La réalisation des formulations de S/S est subordonnée initialement par une caractérisation globale de matières premières rentrantes dans leurs confections à savoir le déchet de l'unité BCR de BORDJ MENEIL –Algérie, kaolin (KT2), le liant hydraulique utilisé et l'eau déminéralisée.

V.2 .1. Kaolin

Le kaolin récupéré de Tamazert Jijel représente une composition chimique et minéralogique déterminée par plusieurs analyses sur un échantillon représentatif, obtenu après broyage (<100um) et quartage selon la méthode de RECHARDSE :

V.2.1.1. Analyse DRX

La caractérisation minéralogique réalisée par (DRX) sur le métaKaolin montre l'existence des phases cristallisées, à savoir : le quartz, kaolinite et muscovite, comme illustré en figure V.1.

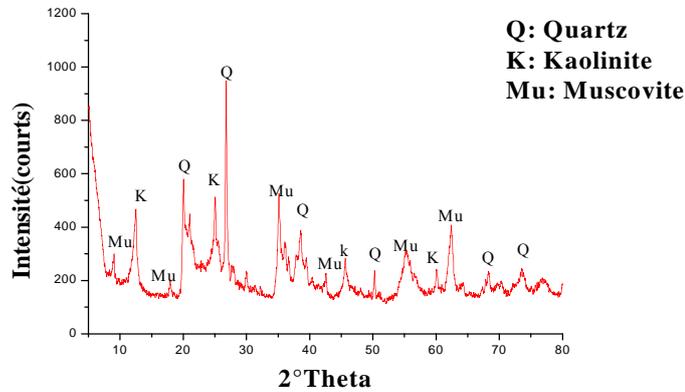


Figure. V.1. Diffractogramme X du métaKaolin(KT2).

III.2.1.2. Analyse Infrarouge

La figure V.2 montre les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse .Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau V.1.

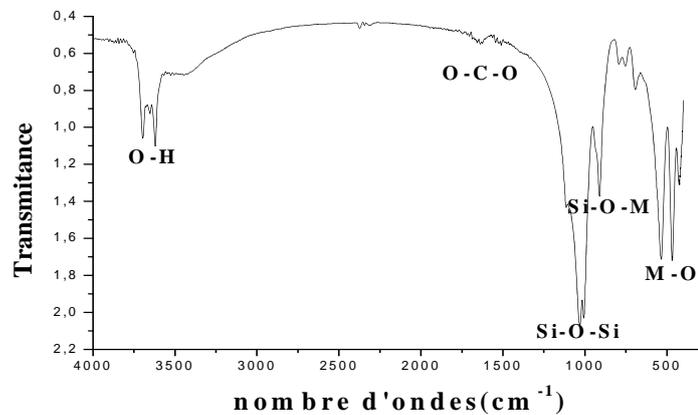


Figure.V.2. Spectre Infrarouge du Métakaolin à 103 °C.

Tableau .V.1. Identification des bandes observées sur les spectres IR du Métakaolin[61,62,63]

Nombre d'onde (Cm-1)	Identification des bandes
3703	O-H
1564	O-C-O
1028	Si-O-Si
913	Si-O-M
543	M-O

V.2.1.3. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse des poudres du kaolin à l'état brute et du méta kaolin (kaolin après calcination à 550c°) par MEB, figure V.3, montre bien la structure en feuillet des deux poudres et qui peut être attribué à la présence de la kaolinite qui se présente sous de plaquettes hexagonales, souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

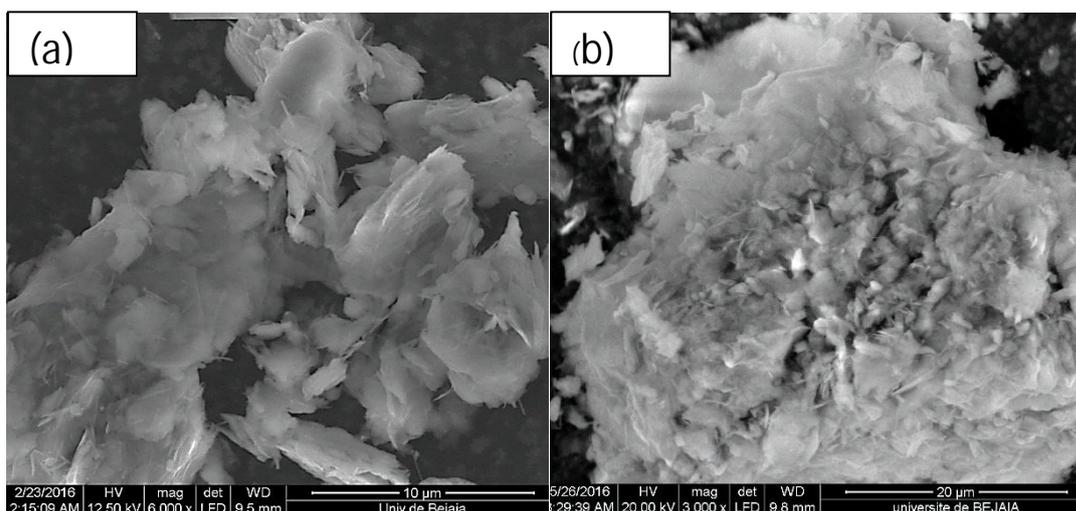


Figure. V.3. Micrographie du kaolin (a) et du méta kaolin (b)

V.2.1.4. Caractérisation par la Fluorescence X (FX)

L'analyse de Métakaolin au FX a donné les résultats résumés dans le tableau V.2.

Tableau. V.2. Quantification des éléments chimiques par FX du Métakaolin.

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Cl	PaF
Pourcentage(%)	43,97	42,97	5,26	10,29	2,39	0,17	2,39	0,00	7,406

V.2.2. Ciment portland artificiel (CPA)

V.2.2.1. Caractérisation par DRX

L'analyse DRX du ciment CPA utilisé dans les formulations est illustrée sur la **figure V.4**, elle montre la présence des quatre phases minéralogiques du ciment à savoir : les silicates tricalciques C₃S, les silicates bicalciques C₂S, les aluminates tricalciques C₃A et les alumino-ferrite tétracalciques C₄AF.

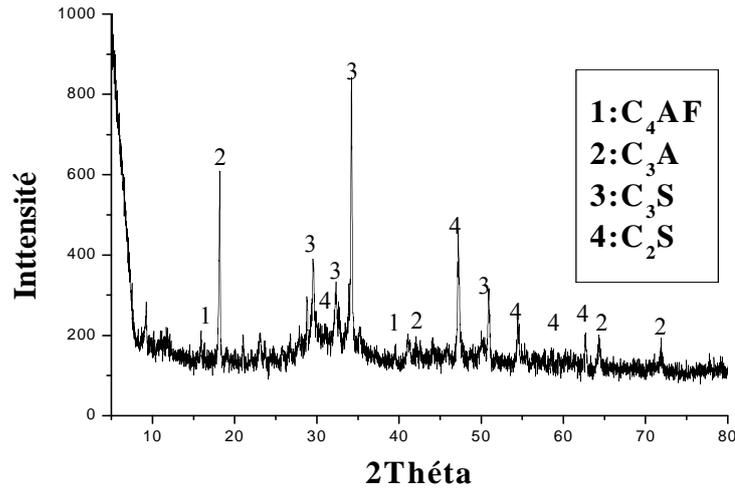


Figure V.4. Diffractogramme X du liant hydraulique, le ciment CPA.

V.2.2.2. Caractérisation par la Fluorescence X (FX)

Le tableau V.3 regroupe les éléments constituant le ciment CPA obtenu par FX. Cette analyse chimique montre que le CaO, SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃ sont les constituants principaux du ciment, par contre les autres éléments sont présents en traces et leurs effets à certaines valeurs deviennent dangereux et jouent un rôle important dans la dégradation des matériaux confectionnés à base de ce ciment.

Tableau .V.3. Composition chimique du ciment CPA.

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Cl	PaF
Pourcentage(%)	18,53	4,63	5,44	38,32	1,26	1,43	0,667	0,011	29,71

V.2.2.3. Analyse Infrarouge

La figure V.5 montre les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse. Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau V.4

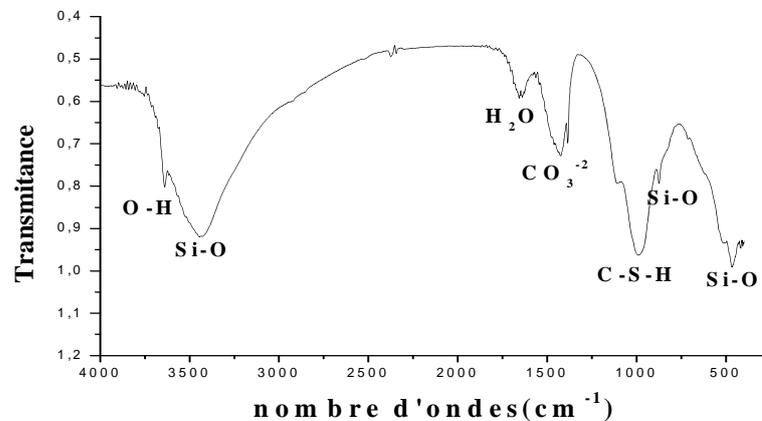


Figure .V.5. Spectre Infrarouge du ciment(CPA) à 103 °C.

Tableau V.4. Identification des bandes observées sur les spectres IR du ciment(CPA)

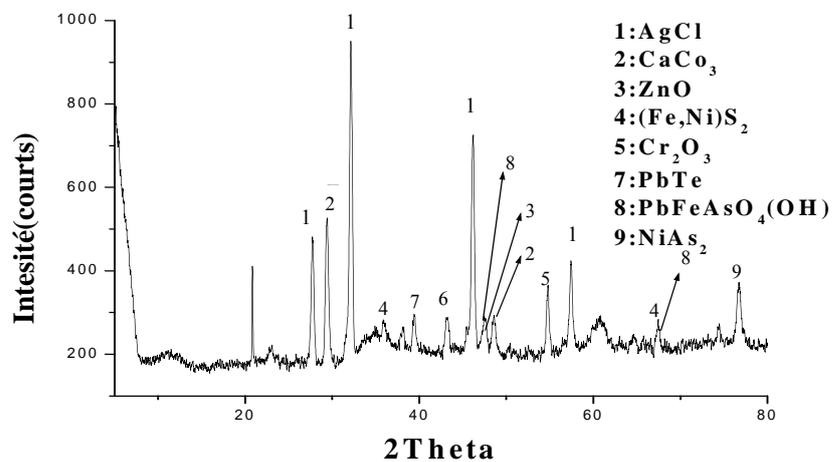
Nombre d'onde (Cm-1)	Identification des bandes
3643, 869, 480	O-H
3441	Si-O
1667	H ₂ O adsorbé
1441	CO ₃ ⁻²
1000	C-S-H

V.2.3. Déchet

En vue de caractériser le déchet récupéré de l'unité BCR de BORDJ MENUUEL – Algérie et de déterminer sa composition chimique et minéralogique ; plusieurs analyses ont été effectuées sur un échantillon représentatif, obtenu après broyage à une granulométrie inférieure à 100µm et quartage selon la méthode de RECHARDSE. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

V.2.3.1. Analyse DRX

Le diffractogramme X (figure .V.6) obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence des phases cristallisées, dont les quelles la présence des métaux lourds tel que le nickel, le plomb, le chrome et le zinc est illustrée.

**Figure V.6.** Diffractogramme X du déchet brut (BCR).

V.2.3.2. Analyse Infrarouge

La (figure. V.7) montre les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse. Une recherche bibliographique [56] a été réalisée afin d'identifier les différentes bandes d'adsorption du spectre du déchet. Il ressort de cette recherche, que les bandes d'absorptions identifiées sur le spectre montrent l'absence de groupements fonctionnels qui peuvent être attribués à des matières organiques, ce résultat indique que le déchet réel

récupéré de l'unité BCR, ne contient pas des matières organiques, étant donné que ces boues hydroxydes sont issus des processus chimiques et électrochimiques, essentiellement des procédés destinés au traitement de surfaces tel que Nickelage, Argentage...etc, ces derniers ne nécessitent pas l'utilisation de matières organiques. Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau. V.5.

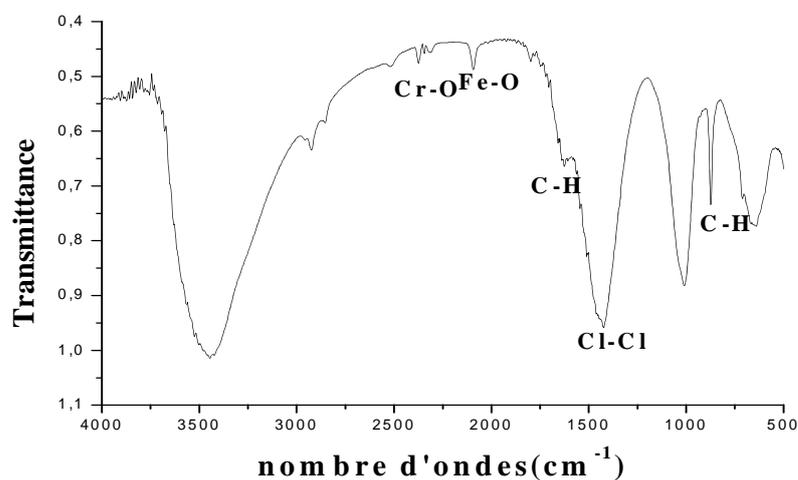


Figure V.7. Spectre Infrarouge du déchet séché à 103 °C.

Tableau V.5. Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet.

Nombre d'onde (Cm ⁻¹)	Identification des bandes
700 ou 1600	C-H
1600	C-Cl
2400	Cr-O
2000	Fe-O

V.2.3.3. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Comme le montre la figure V.8 le déchet présente une morphologie hétérogène et une couleur de nuance blanchâtre et grisâtre qui reflète la présence de différents métaux dans ce dernier.

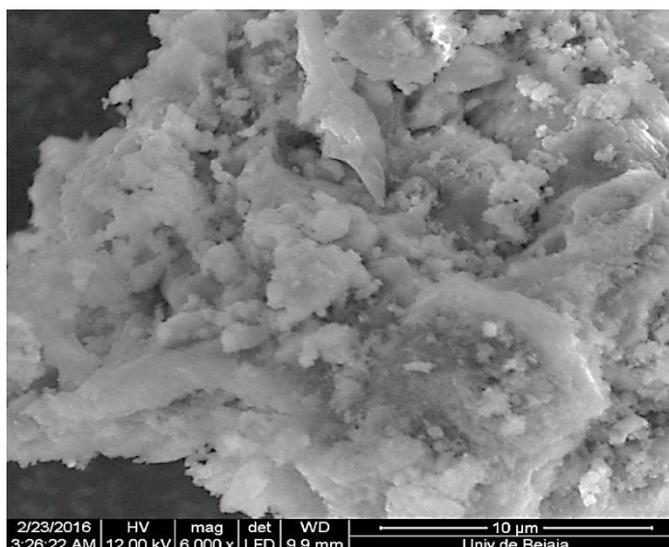


Figure. V.8. Micrographie du déchet réel.

V.2.3.4. Test TCLP

caractérisation du métakaolin

Le déchet brut a été caractérisé, par le test TCLP, dans le but de se prononcer sur son caractère polluants et son admission au centre de stockage. Les concentrations obtenues lors de l'analyse des lixiviats sont très proche pour les deux tests et elles sont très importantes, en terme de quantité, elle est de l'ordre de 684,6 mg/l, pour le nickel, ce qui est équivalent à 13692 mg (de nickel)/kg (déchet). Et de l'ordre de 55,4 mg/l pour le chrome (Cr^{+3}), ce qui est équivalent à 1108 mg de chrome /kg de déchet et elle est de l'ordre de 383,2 mg/l pour le plomb, ce qui est équivalent à 7664 mg de plomb/kg du déchet. Ces valeurs dépassent largement les normes exigées à savoir : 50mg/kg pour le nickel et le plomb, 5mg/kg pour le chrome VI et de 50mg/kg pour le chrome total. La présence des métaux lourds, avec des quantités hors normes, dans le déchet lui confère un caractère dangereux du fait que ces métaux sont très toxiques pour l'environnement et les être vivants.

V.2.3.4.1. Analyse Infrarouge du résidu du test TCLP.

La (figure. V.9) montre les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse. Une recherche bibliographique [56] a été réalisée afin d'identifier les différentes bandes d'adsorption du spectre du résidu obtenu après le test de lixiviation.

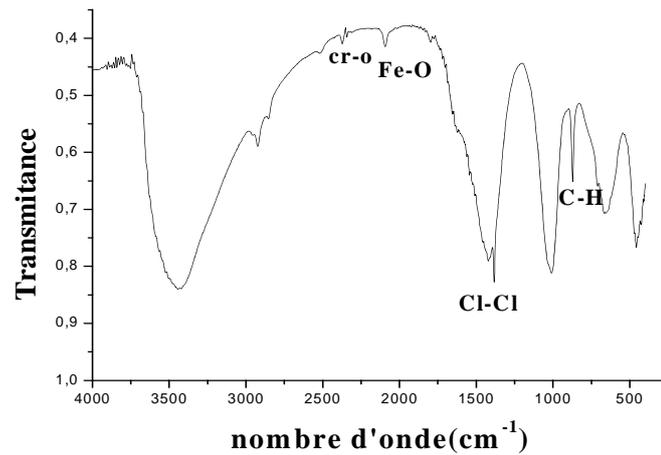


Figure .V.9. Spectre Infrarouge du résidu du test TCLP de déchet séché à 103 °C.

Les bandes caractérisées sont présentées sur le tableau V.6.

Tableau. V.6. Identification des bandes observées sur les spectres IR du déchet.

Nombre d'onde (Cm-1)	Identification des bandes
1600	C-H
1600	C-Cl
2400	Cr-O
2000	Fe-O

A travers ces caractérisations du déchet réel, chimiques et minéralogiques, 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. Le procédé de stabilisation/solidification par géopolymère semble être la technique la plus répondue à ce genre de problématique à l'heure actuelle.

V.3. FORMULATION DES MATERIAUX S/S

Les formulations des matériaux S/S, ont été réalisées selon la norme CEN EN 1961[57]; par malaxage des quantités adéquates des matières premières nécessaires citées précédemment. Selon l'objectif visé (préparation de géopolymère ou des pâtes à ciment) l'ensemble de matières premières est mélangé à vitesse moyenne. Une fois, le mortier ou la pâte est bien mélangé on arrête le malaxage et le contenu est versé dans des moules rectangulaires de dimensions (4*4*16) cm³.

Les moules sont enrobés et stockés pour éviter le phénomène de carbonatation qui peut par suite influencer les résultats des tests de lixiviation, essentiellement ceux du test TLM. Après une période de cure de 28 jours pour les formulations du ciment et 24 heures dans le four pour les formulations de géopolymère les éprouvettes sont récupérées et soumises à des

tests de résistance à la compression et à la traction pour la sélection de la meilleure formulation.

Les échantillons récupérés, après les tests mécaniques, sont concassés par un concasseur à mâchoire à un diamètre maximal de 2mm. Une opération de préparation mécanique, des échantillons, a été effectuée sur chacun des matériaux S/S en vue de préparer une masse représentative qui sera par la suite utilisée soit pour une caractérisation physico-chimique ou dans les différents tests de lixiviation décrits précédemment dans le chapitre présidant .

Des blocs monolithiques, de dimensions (4*4*4 cm³), ont été préparés par découpage à sec d'une éprouvette à l'aide d'une scie automatique disponible au niveau du Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés- Université A/MIRA Béjaia. Les blocs monolithiques ont été préparés à partir des éprouvettes, des matériaux S/S, ayants présentées de meilleures résistances mécaniques. Ces blocs sont utilisés dans le test TLM pour une durée de 64jours.

V.3.1. Matériaux S/S géopolymère

V.3.1.1. Résistances mécaniques

a- Résistances mécaniques à la flexion

Les éprouvettes de matériaux S/S géopolymère préparées ont été caractérisées par des essais destructifs en vue de déterminer leurs résistances à la flexion, cet essai a été effectué sur cinq éprouvettes de chaque matériau de géopolymère. Les résistances à la flexion des cinq matériaux du géopolymère S/S ne contenant aucun ajout de déchet, sont plus importantes que celles des autres matériaux du géopolymère S/S, contenant différentes quantités en déchet. L'ajout du déchet a modifié les résistances mécaniques du géopolymère S/S du fait que ce dernier contient des métaux lourds qui ont influencé sur la formation de la matrice géopolymère pendant les réactions d'hydratations. La figure V.10 présente les résistances mécaniques à la flexion des matériaux S/S géopolymère contenant différentes quantités du déchet réel.

b) Résistances mécaniques à la compression

L'ajout du déchet aux formulations a modifié la résistance des matériaux du géopolymère S/S. Le matériau témoin, qui ne contient aucun ajout en déchet, présentent des résistances mécaniques à la compression très élevées par rapport aux autres matériaux, le déchet ajouté aux formulations contient des métaux lourds essentiellement le nickel, le plomb et le chrome, plusieurs études ont montré que l'ajout des métaux lourds modifie les résistances des matrices géopolymère [58,59]. D'après les résultats illustrés **en figure V.10**,

on constate que la formulation du géopolymère contenant un pourcentage de 10% en déchet présentent la meilleure résistance à la compression, ayant une résistance de 9,29 MPa qui est en accord avec la norme.

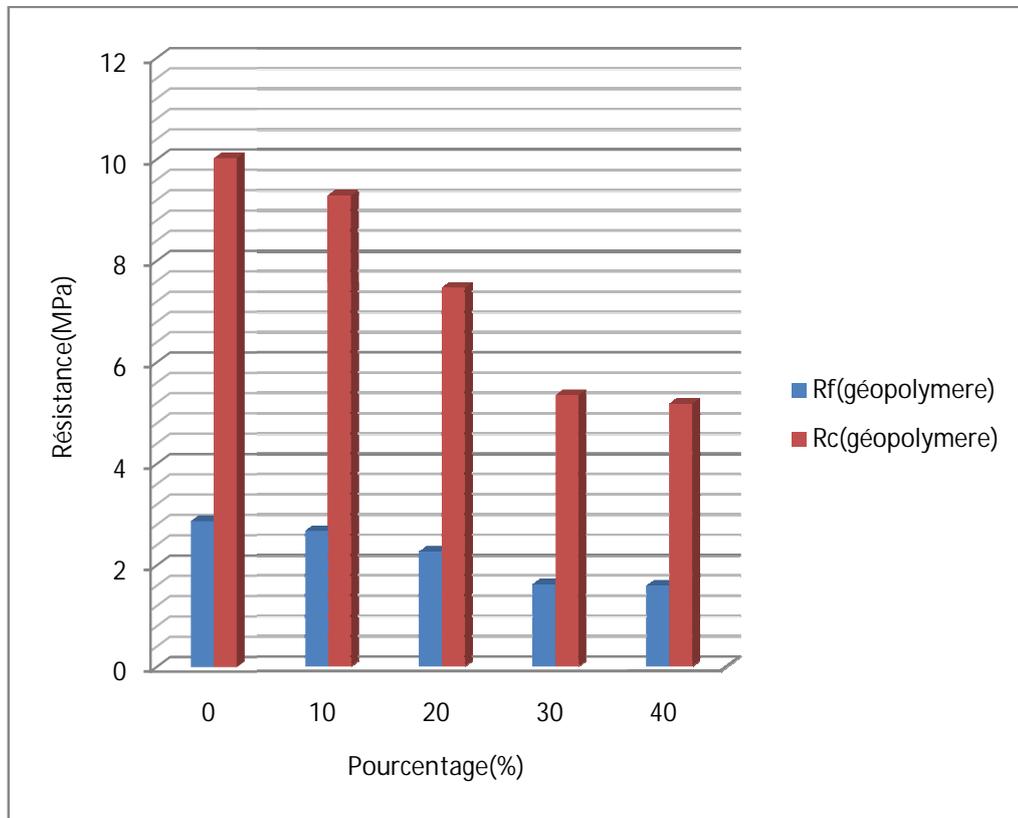


Figure V.10. Evolution de la résistance mécanique à la compression et à la flexion des matériaux S/S à base des géopolymère en fonction pourcentage du déchet.

V.3.1.2. Caractérisation par DRX du géopolymère S/S

Une caractérisation des phases minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur la meilleure formulation, les résultats obtenus sont présentés sur la **figure.V.11.**

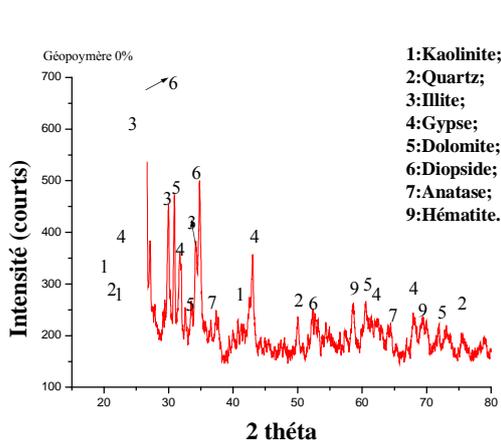


Figure. V.12. Diffractogramme X du géopolymère 0%

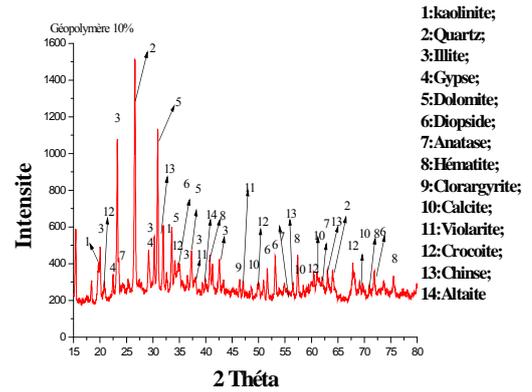


Figure. V.11. Diffractogramme X du géopolymère 10%

V.3.1.3. Caractérisation IR du géopolymère S/S

Les figures. V.13 et V.14 montrent les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse. Les bandes caractérisées sont présentées sur le (tableau .V.7)

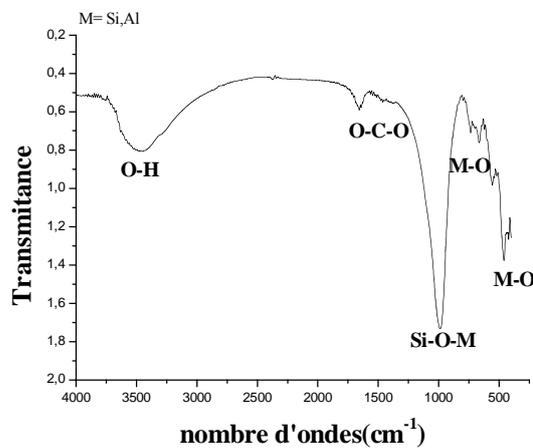
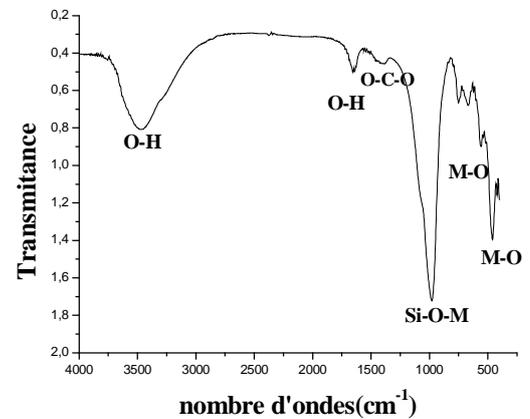


Figure .V.13. Spectre Infrarouge du géopolymère contenant 10% en déchet séché à 103 °C



.Figure.V.14. Spectre Infrarouge du géopolymère sans déchet séché à 103 °C.

Tableau. V.7. Identification des bandes observées sur les spectres IR du géopolymère(10%et 0%)[64 , 65].

Nombre d'onde (Cm-1)	Identification des bandes
3478, 3464, 1653	O-H
684,467	M-O
1398, 1564	O-C-O
978, 569,480, 1065	Si-O-M

V.3.1.4.Caractérisation au MEB du géopolymère S/S

Une analyse de la morphologie des deux géopolymères a été réalisée au moyen du MEB sur les poudres des géopolymères sans déchet et le géopolymère contenant 10% en déchet, comme le montre la figure.V.15. L'analyse de ces images montre que l'ajout du déchet réel a modifié la morphologie de ce dernier. Le géopolymère contenant le déchet présente une morphologie plus fine.

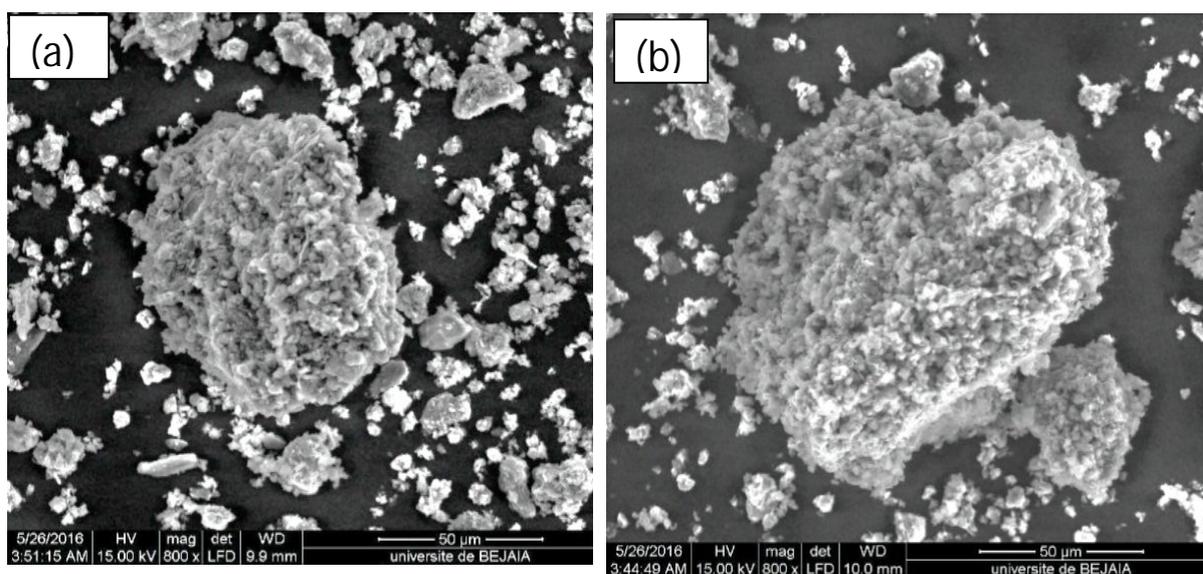


Figure .V.15. Micrographie des géopolymère S/S ; (a)géopolymère sans déchet et (b) géopolymère à 10% en déchet.

V.3.1.5.Test TCLP

a-Analyse par SAA (paramètre chimique)

L'objectif de ce test est de déterminer la fraction maximale extractible des polluants et qui est susceptible d'être lixiviée par les matériaux géopolymère S/S et ce grâce à la lixiviation de ces derniers dans une solution agressive, la solution utilisée pour l'ensemble de nos matériaux géopolymère S/S est la solution de lixiviation décrite dans le chapitre IV, cette

dernière a un pH de $4,93 \pm 0,05$. L'analyse SAA des lixiviats obtenus nous a permis de déterminer les quantités de métaux lourds retenues et le taux de rétention de ces derniers dans les formulations du géopolymère S/S

➤ Plomb

La figure V.16 présente la quantité du plomb retenue par le géopolymère S/S ayant différents pourcentages en déchet, le plomb n'a pas été détecté pour les lixiviats du géopolymère témoin, les autres matériaux géopolymère S/S ont retenus des quantités importantes de plomb, en tenant compte de la quantité relarguée par le déchet brut.

D'après les résultats illustrés sur la figure V.16, le géopolymère S/S ayant un pourcentage en quantité du déchet égal à 40% retient moins de quantité de plomb que les autres matériaux géopolymère S/S.

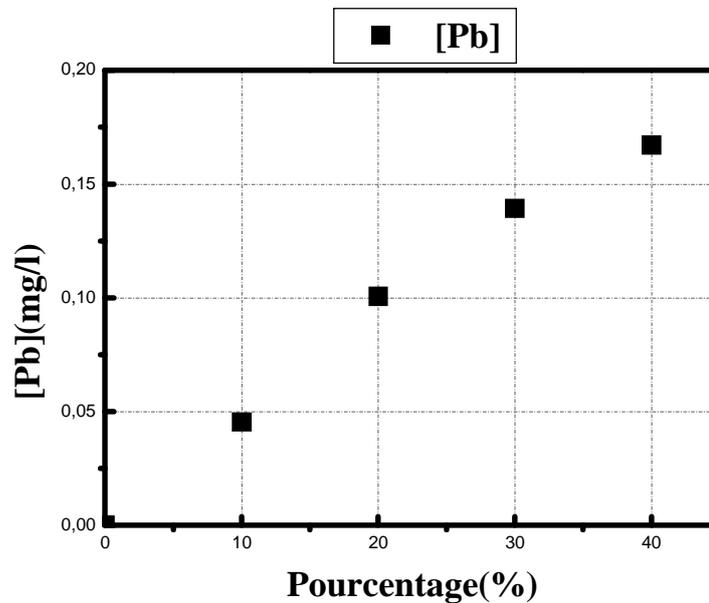


Figure. V.16. Evolution de la concentration du [Pb] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Calcium

La figure V.17 illustre les quantités de calcium relarguées par les matériaux géopolymère S/S lors du test TCLP. La matrice géopolymère S/S formulée par ajout de 10% en quantité de déchet retient plus de quantité de calcium que les autres matériaux géopolymère S/S. Ce dernier présente un taux de rétention de 98%

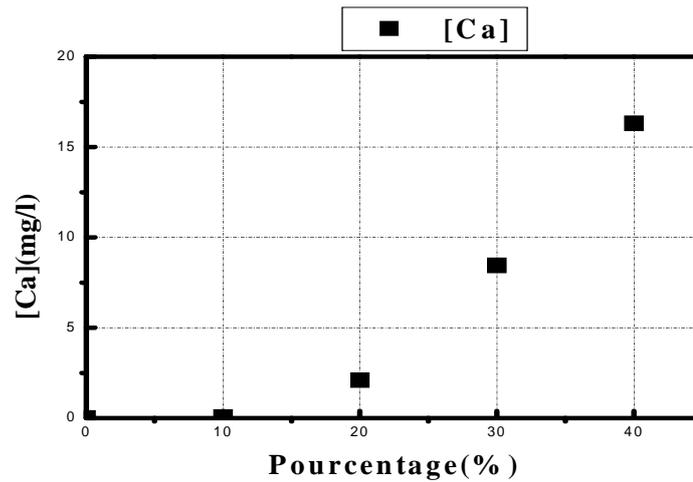


Figure V.17. Evolution de la concentration du [Ca] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ **Cuivre**

De même, une analyse des lixiviats lors du test TCLP a été faite pour déterminer les quantités du cuivre relarguée par les matériaux géopolymère S/S, les résultats obtenus sont présentés sur la figure. V.18. Les quantités du cuivre relarguée par les matrices géopolymère ayant un pourcentage égal à 20%,30% et 40% sont importantes, par contre la quantité du cuivre est faible dans la matrice ayant 10% en déchet ce dernier est piégé dans les matrices géopolymère. La matrice formée en 10% en déchet présente un taux de rétention de 86,35% comme le montre les résultats enregistrés dans le Figure. V.18

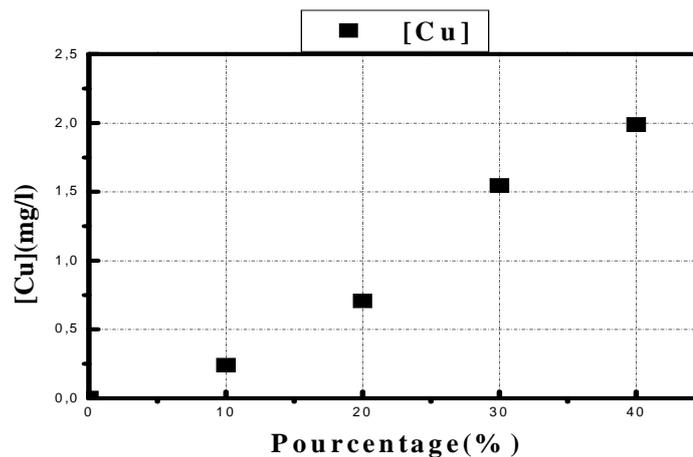


Figure. V.18. Evolution de la concentration du [Cu] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Potassium

La figure V.19 présente la quantité du cation K^+ relarguée par les lixiviats de TCLP des matériaux géopolymère S/S ayant différents pourcentage en déchet, le K^+ n'a pas été détecté pour le lixiviat témoin et a une faible concentration dans l'échantillon ayant 10% en déchet. Les autres matériaux géopolymère S/S ont relargués des quantités importantes de K^+ .

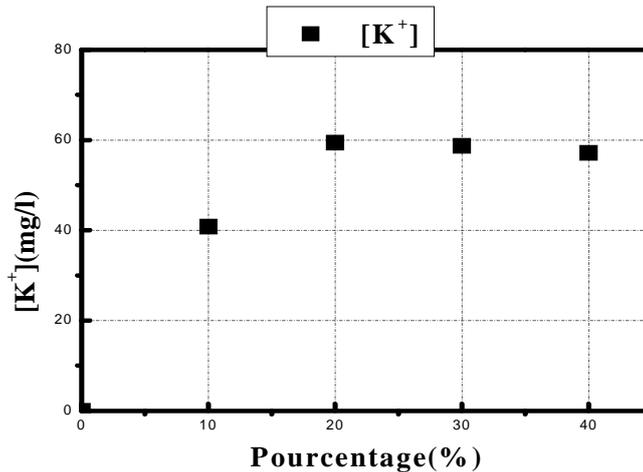


Figure. V.19. Evolution de la concentration du $[K^+]$ relarguée par les matériaux géopolymères S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Sodium

La figure V.20 représente la concentration de Na^+ obtenu après l'analyse des lixiviats de TCLP des différents matériaux géopolymère S/S. l'échantillon ayant un pourcentage de 10% en déchet relargue la plus faible concentration par rapport aux autres échantillons.

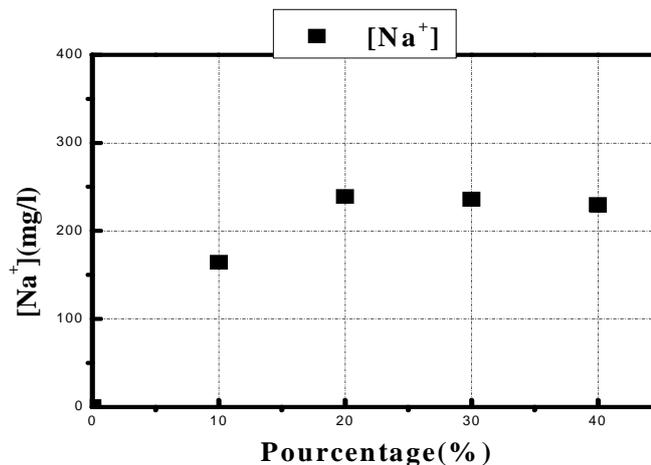


Figure.V.20. Evolution de la concentration du $[Na^+]$ relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Chlorure

De la même façon que les autres cations notre meilleur formulation (10% en déchet) relargue la plus faible concentration de Cl^- comme indiqué sur la a figure V.21.

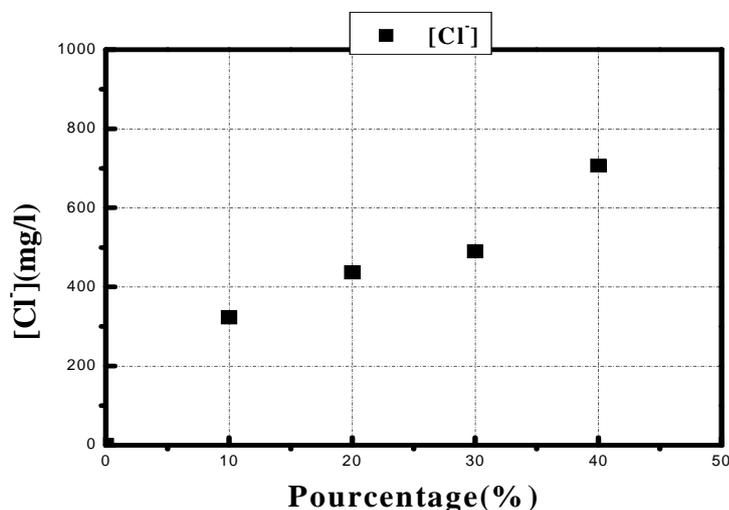


Figure. V.21. Evolution de la concentration du $[\text{Cl}^-]$ relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

L'ensemble des résultats obtenus par caractérisation des lixiviats des tests TCLP sont consignés dans le tableau V.8. Il a été constaté que la meilleure formulation qui retient plus de métaux et celle formulée par ajout de 10% en déchet à la matrice géopolymère..

Tableau V.8. Quantités des métaux relarguées dans les matériaux géopolymère S/S.

Déchet(%)	Quantité relarguées					
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-
0	Nd	Nd	Nd	232,93	57,95	0
10	<u>0,0454</u>	<u>0,2339</u>	<u>0,0617</u>	<u>164,13</u>	<u>40,83</u>	<u>323,05</u>
20	0,1007	0,7060	2,0939	238,91	59,44	436,65
30	0,1393	1,5464	8,4399	235,92	58,69	489,9
40	0,1672	1,9885	16,313	229,74	57,15	706,45

b-Paramètre physique

➤ Evolution du pH

La figure V.21 présente l'évolution du pH, des éluât obtenus, après chaque séquence de lixiviation TCLP réalisés sur matériau S/S géopolymère. Le pH diminue avec le temps et se stabilise à des valeurs plus faible (très acide) d'environ $\text{pH}=6,99$ dans le milieu neutre.

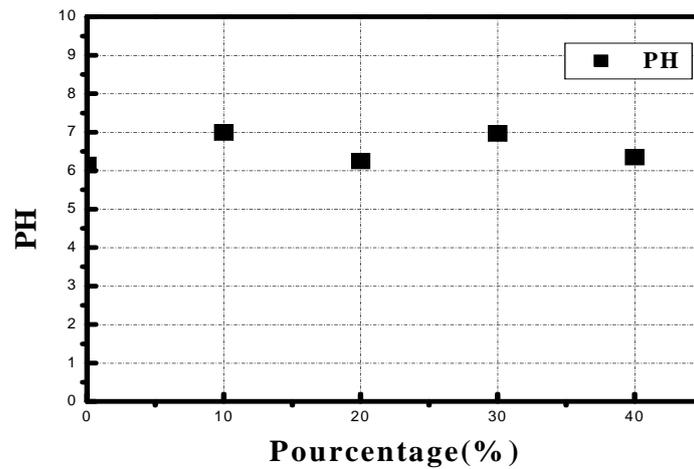


Figure. V.22. Evolution du pH en fonction de pourcentage du déchet dans les formulations

➤ **Influence du pourcentage du déchet sur la conductivité**

L'évolution de la conductivité qui est illustrée dans la figure. V.22 montre que la conductivité augmente, en général, en fonction de l'augmentation de la quantité de déchet dans les formulations. La conductivité reflète la force ionique de la solution ainsi la présence d'une faible quantité d'espèces ioniques dans le lixiviat du géopolymère contenant 10% en déchet donne lieu à une faible conductivité par rapport aux autres lixiviats.

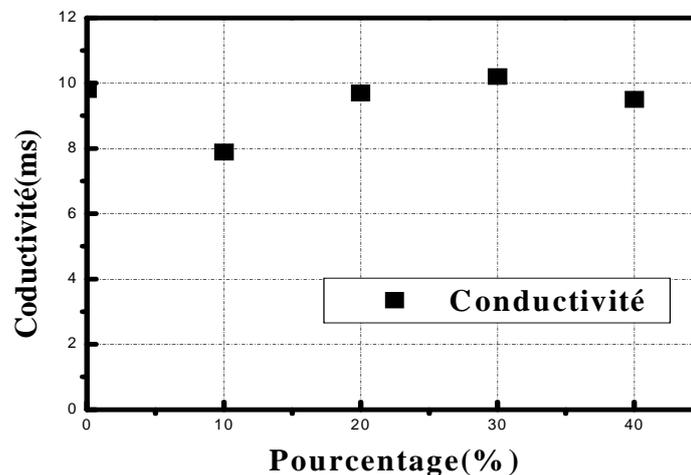


Figure. V.23. Evolution de la conductivité en fonction de pourcentage du déchet

➤ **Influence du pourcentage du déchet sur le potentiel**

L'évolution de potentiel illustré dans la figure V.24 montre que ce dernier a tendance d'augmenter en fonction de l'augmentation de la quantité du déchet dans les formulations.

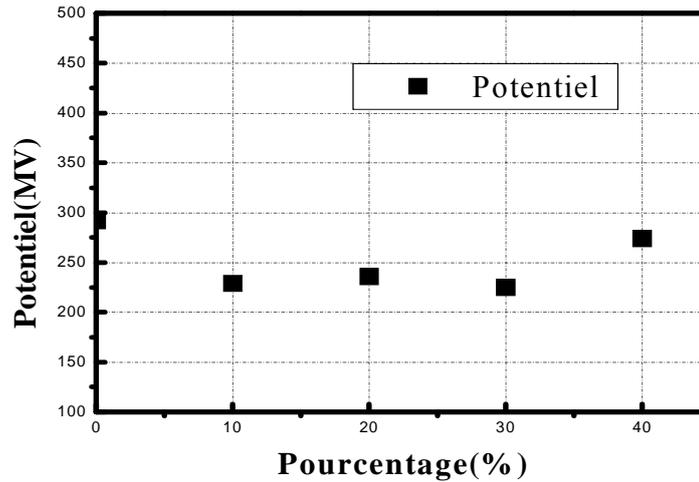


Figure .V.24. Evolution du potentiel en fonction de pourcentage du déchet ajouté.

V.3.1.6. Test eau de pore et de fraction maximale mobilisable (EP-FMM)

a) Solubilité des espèces chimiques

➤ Plomb

La concentration du plomb solubilisé augmente avec la diminution du rapport L/S. Le plomb relargué provient des phases formées lors de la S/S et contenant du plomb tel que le $Pb(OH)_2$

Il est à noter que le niveau de solubilisation est plus élevé (indiquée sur la figure V.25) pour le géopolymère ayant un rapport L/S égal à de 2, 5 et 10 par rapport au géopolymère de rapport L/S 50, 100 et 200. Les rapports L/S très petits favorisent la formation de grands pores et ces derniers favorisent la diffusion des espèces chimiques à travers ces pores.

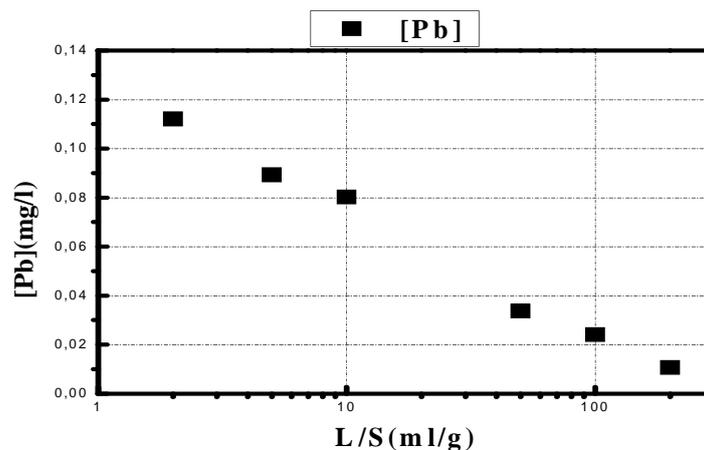


Figure. V.25. Evolution de la concentration du [Pb] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Cuivre

La figure. V.26 montre que l'évolution de la concentration du cuivre est inversement proportionnelle aux rapports L/S, ceci peut être expliqué du fait que ce matériau contient 10% en déchet et donc on a dissolution de la même quantité initiale du cuivre présent dans ce dernier dans différents volumes d'eau.

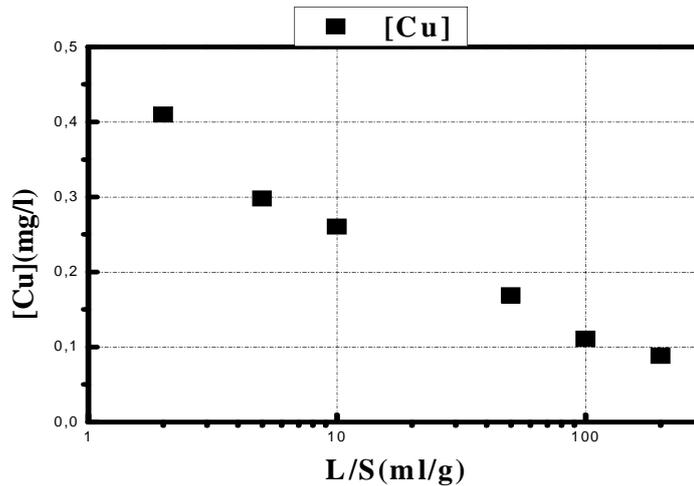


figure. V.26. Evolution de la concentration du [Cu] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Potassium

La dissolution du Potassium est inversement proportionnelles aux rapports L/S, elle reflète la dissolution de la même quantité initiale dans différents volumes d'eau comme le montre la figure suivante.

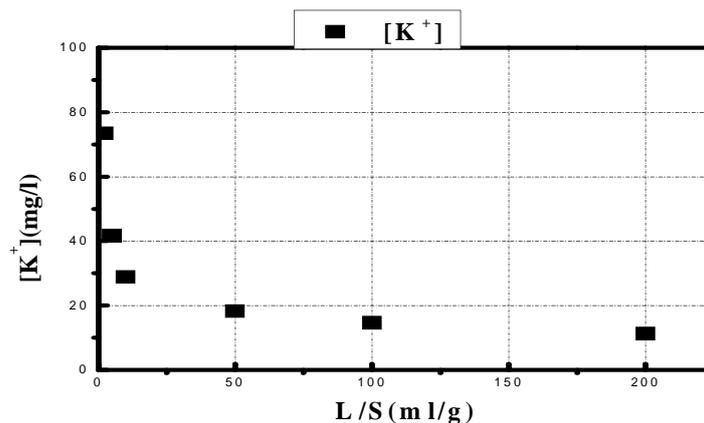


Figure. V.27. Evolution de la concentration du [k⁺] relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Sodium

De même pour le sodium, le même comportement est observé pour ce dernier comme le montre la figure suivante.

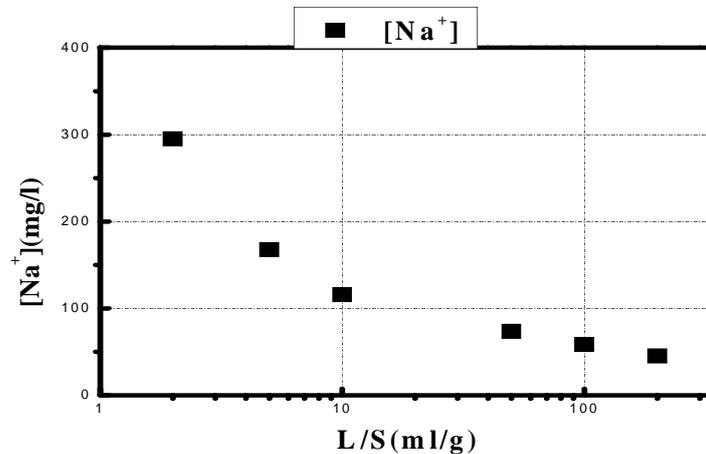


Figure. V.28. Evolution de la concentration du $[Na^+]$ relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

➤ Chlorure

La concentration du Cl^- dans les lixiviats est inversement proportionnelle au rapport L/S, elle correspond à la solubilisation d'une même masse de Cl^- dans différents volumes d'eau comme indiqué sur la figure V.29. Les chlorures proviennent du déchet du fait que l'unité BCR utilise des procédés de nickelage et d'argentage à base du HCL d'où la présence des chlorures dans la boue d'hydroxyde récupérée.

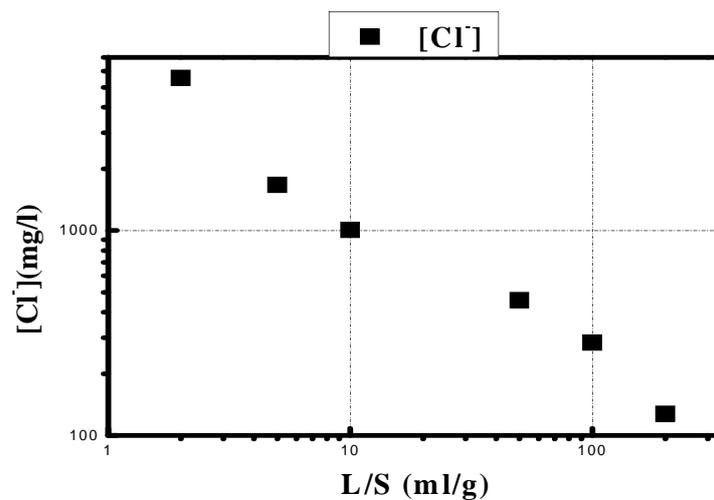


Figure. V.29. Evolution de la concentration du $[Cl^-]$ relarguée par les matériaux géopolymère S/S, en fonction du pourcentage en déchet.

b- Paramètre physique

➤ Influence du rapport L/S sur le PH

Les pH observés en figure V.30, sont des pH basiques. Ce caractère basique est attribué à la dissolution des phases formées lors de la stabilisation/solidification tel que le : Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Illite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) qui libèrent des ions OH^- en abondance élevée dans la solution de lixiviation. Ce phénomène provoque par suite l'augmentation du pH comme illustré en figure V.30.

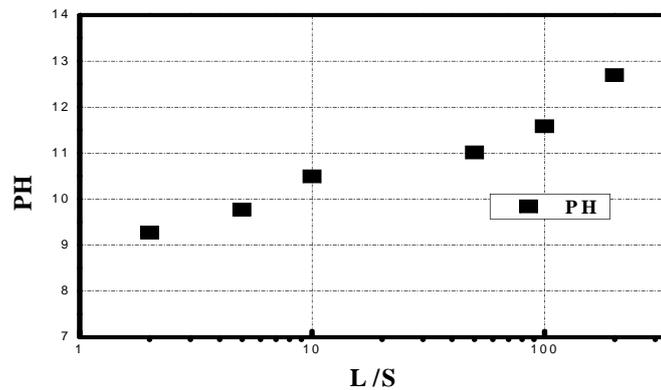


Figure. V.30. Influence du rapport L/S sur le pH

➤ Influence du rapport L/S sur la conductivité

Les résultats obtenus illustrés sur la figure. V.31 montrent que la conductivité augmente avec la diminution du rapport L/S, elle est inférieure à 1.5ms/cm pour le rapport L/S=200. La solubilisation des phases formées aux cours de l'hydratation, forme des espèces ioniques qui confèrent cette conductivité au lixiviats obtenus.

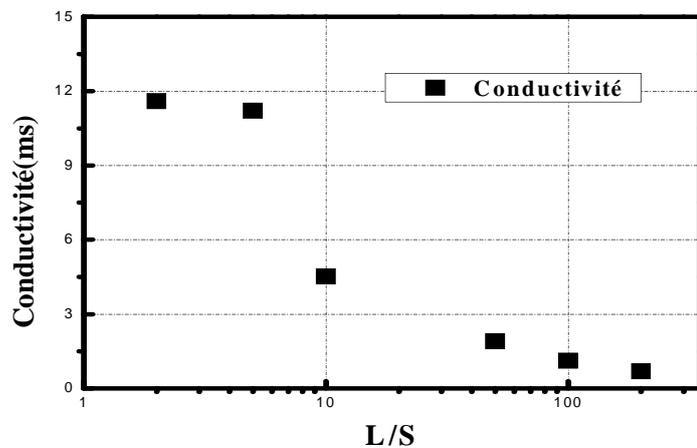


Figure. V.31. Évolution de la conductivité selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S.

➤ Influence du rapport L/S sur le potentiel

Les résultats illustrés sur la figure V.32 montrent que le potentiel augmente avec l'augmentation du rapport L/S,

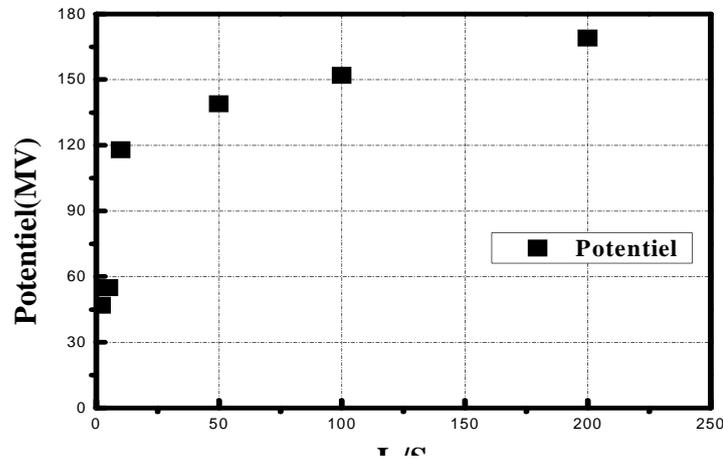


Figure. V.32. Évolution de le potentiel selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S.

V.3.2 .7.Dynamique de relargage, test de lixiviation sur monolithe TLM

La dynamique de relargage a été étudiée sur deux matériaux s/s géopolymère 0% et 10% en déchet.

a- Evolution des flux relargués des espèces chimiques en fonction du temps de contact

Sur la figure .V.33 on présente la comparaison de l'évolution des flux relargués des espèces chimiques en fonction du temps moyen dans le milieu neutre. En général on observe un début de relargage (les trois premiers points sur le graphique) de type diffusionnel de pente -0,5. Les flux diminuent ensuite plus rapidement à cause d'un phénomène d'épuisement des espèces chimiques disponibles non liées chimiquement dans les matériaux S/S. La contribution des phénomènes de surface (lessivage) au début de la lixiviation augmente les flux relargués. Les phénomènes de dissolution et de diffusion dans le système poreux contrôlent alors le relargage des espèces chimiques. Nous observons que les flux relargués, des différentes espèces chimiques, en fonction du temps présentent pour chaque élément le même comportement (même allure).

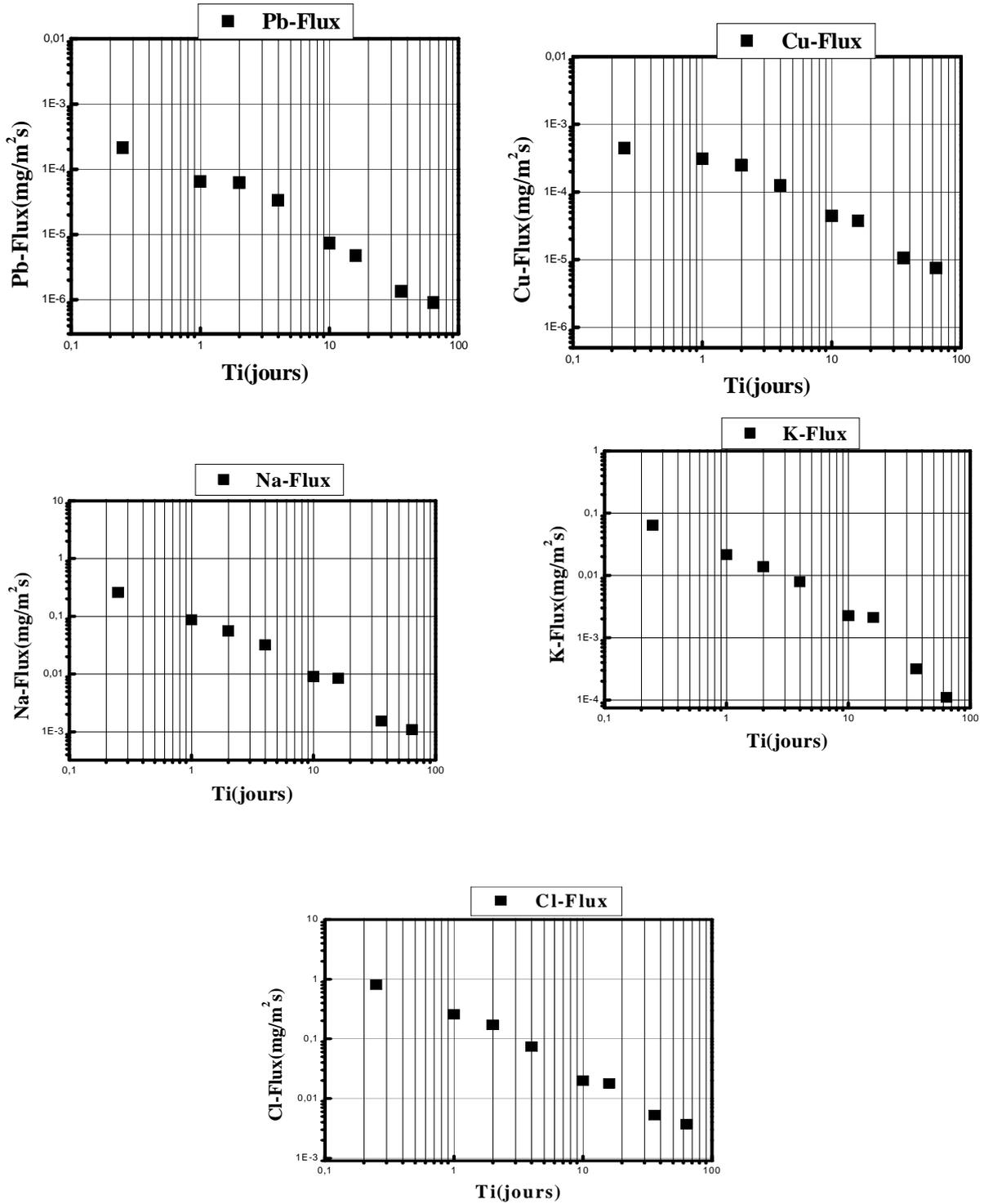


Figure. V.33.Évolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre pour le matériau géopolymère S/S selon le test TLM(géopolymère 10%).

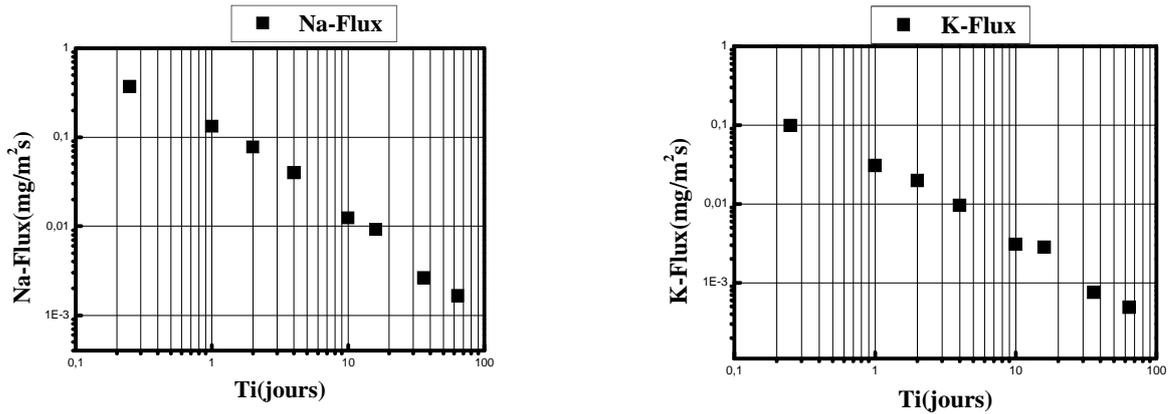


Figure. V.34. Évolution des flux relargués des espèces chimiques dans le milieu neutre pour le matériau géopolymère selon le test TLM (géopolymère 0%).

b- Les paramètres physiques

➤ L'évolution du pH

Les pH observés en figure V.35 sont basiques pour les deux matériaux s/s étudiés, cette basicité est due au relargage progressif et continu des espèces tels que le sodium et le potassium qui forment avec l'eau des bases alcalines de NaOH et KOH respectivement.

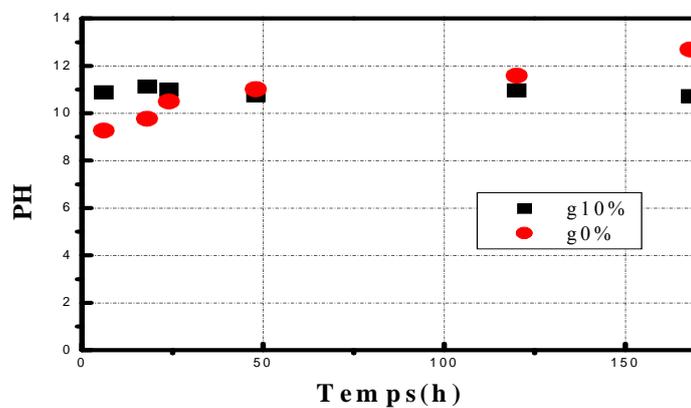


Figure. V.35. Évolution du pH des matériaux en fonction du temps de contact.

➤ conductivité

Les valeurs de conductivité, des éluât récupérées lors du test TLM, illustrées sur la figure V.36 montrent qu'ils reflètent une conductivité ou des forces ioniques plus importantes dans le 0% que le 10%. Ce dernier contient le déchet ainsi la présence de ce dernier a modifié la structure du géopolymère formé d'où une faible dissolution de ces phases par rapport au géopolymère qui ne contient pas du déchet.

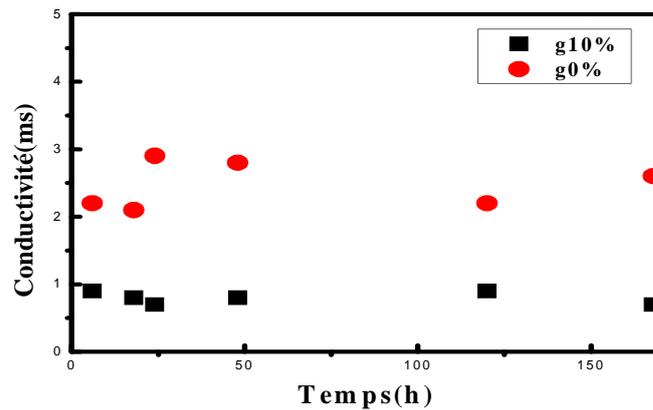


Figure .V.36. Évolution de la conductivité des matériaux selon le test TLM en fonction du temps de contact.

➤ Evolution du potentiel

On constate d'après la figure.V.37 que l'évolution du potentiel est presque identique à celle de conductivité.

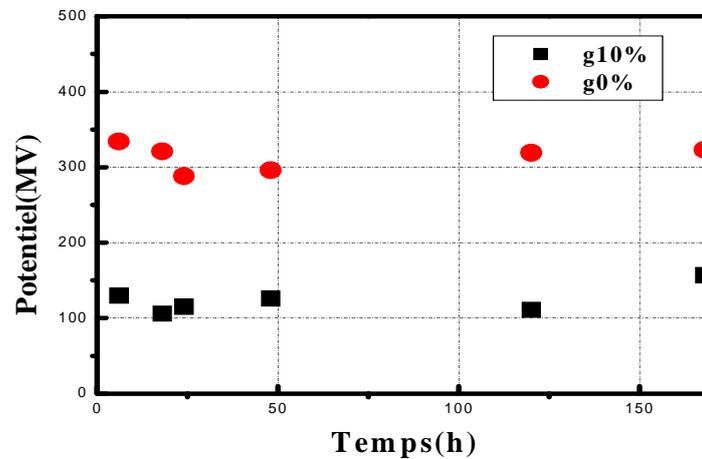


Figure. V.37. Évolution de la potentiel des matériaux selon le test TLM en fonction du temps de contact.

On conclut d'après l'ensemble des résultats obtenus par les différents tests réalisés à savoir : le test de propriétés mécaniques, les tests TCLP, EP, FMM et TLM, que la meilleure formulation pour la stabilisation/solidification du déchet réel récupéré de l'unité BCR est celle qui présente les propriétés suivantes : matériau géopolymère contenant 10% en masse de déchet.

V.3.2. Matériaux s/s pâtes de ciment

V.3.2.1. Résistances mécaniques

a- Résistances mécaniques à la flexion

Les éprouvettes de matériaux S/S ciment, ayant un rapport E/C de 0,5, ont été caractérisées par des essais destructifs en vue de déterminer leurs résistances à la flexion, cet essai a été effectué sur cinq éprouvettes de chaque matériau de ciment et les résultats ainsi obtenus représentent la moyenne des résultats obtenus. Les résistances à la flexion des cinq matériaux de ciment S/S, ayant des rapports E/C=0,5 ne contenant aucun ajout de déchet, sont plus importantes que celles des autres matériaux de ciment S/S, contenant différentes quantités en déchet. L'ajout du déchet a modifié les résistances mécaniques de ciment S/S du fait que ce dernier contient des métaux lourds qui ont influencé l'hydratation des matrices cimentaires [58]. **La figure V.38** présente les résistances mécaniques à la flexion des matériaux S/S mortiers à différents rapports E/C et contenant différentes quantités du déchet réel.

b- Résistances mécaniques à la compression

Les mesures de résistance mécanique à la compression nous renseignent sur la solidité et la cohésion du matériau. Les propriétés mécaniques du matériau sont acquises par hydratation du ciment, laquelle correspond à la cristallisation et à l'organisation des hydrates formés en une structure mécaniquement résistante. Donc la résistance mécanique à la compression s'explique par la réaction d'hydratation du ciment Portland, Mélange de clinker et de gypse finement broyés. La réaction du C_2S et du C_3S avec l'eau conduit à la formation d'hydrates dont les principaux sont les cristaux de C.S.H ($CaO-SiO_2-H_2O$), qui sont en majeure partie responsables du durcissement de la pâte de ciment, permettant à cette dernière de reprendre les charges extérieures et donc de participer à la résistance macroscopique [61]. L'ajout du déchet aux formulations a modifié la résistance des matériaux de ciment S/S. Le matériau témoin, qui ne contient aucun ajout en déchet, présente des résistances mécaniques à la compression très élevées par rapport aux autres matériaux, le déchet ajouté aux formulations contient des métaux lourds essentiellement le nickel, le plomb et le chrome, plusieurs études ont montré que l'ajout des métaux lourds modifie les résistances des matrices cimentaires [58,59]. Ces derniers influent sur l'hydratation des matrices cimentaires ; des études ont montrées qu'ils peuvent être retenus par complexation avec les phases alumineuses (phase C_3A), par substitution dans les cristaux de C-S-H, ainsi que par précipitation sous forme d'hydroxydes de sels insolubles [58,59]. D'après les résultats illustrés en **figure. V.38**,

on constate que le ciment ayant un rapport E/C=0,5 formulé pour un pourcentage de 30% du déchet présentent de meilleures résistances à la compression, ces derniers ont des résistances de 35,5 MPa.

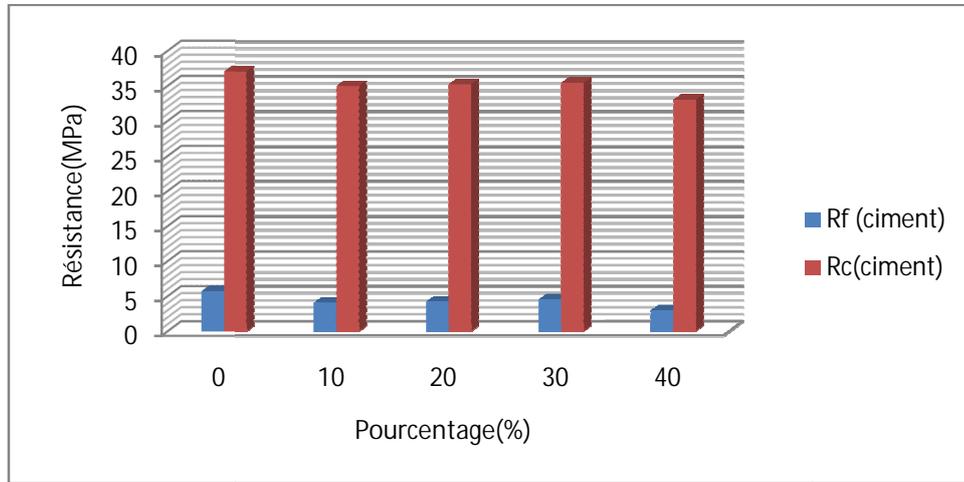


Figure. V.38. Evolution de la résistance mécanique à la compression et à la flexion des matériaux S/S par le ciment en fonction des rapports D/C.

A travers cette étude de propriétés mécaniques des matériaux ciment S/S, il ressort que, la formulation qui présente de meilleures performances de point de vue mécanique est la formulation qui contient 30% en déchet.

C. caractérisation DRX :

Le diffractogramme de la pâte de ciment contenant 30% en déchet est présentée sur la figure suivante et les phases identifiées montre la rétention des métaux lourds dans ces dernières.

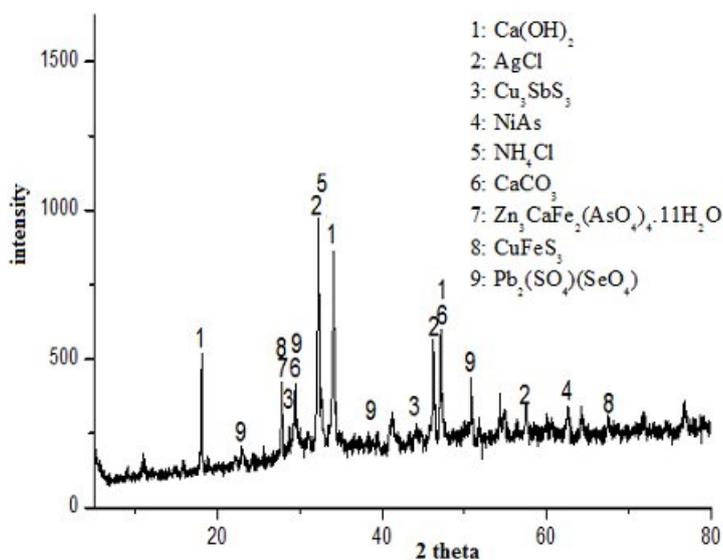


Figure .V.39. diffractogramme de la pâte de ciment contenant 30% en ciment.

Remarque :

Ces formulations ont été déjà réalisées à travers des études précédentes et les résultats obtenus à travers les différents tests montrent que la pâte de ciment contenant 30% en déchet retient mieux les métaux lourds contenus dans le déchet de l'unité BCR [Référence thèse de bélébchouche].

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'évaluation environnementale d'un scénario de valorisation ou de stockage de résidus minéraux requiert une étude expérimentale. Les différents essais mis en œuvre doivent permettre une compréhension du comportement à la lixiviation des matériaux et notamment, des mécanismes de mobilisation (rétention) des polluants.

Du fait de leur teneur en métaux lourds, les déchets récupérés de l'unité BCR sont considérés comme des déchets dangereux. Ils doivent donc être enfouis, après stabilisation dans un Centre de Stockage pour Déchet Ultime (CSDU). Comme pour de nombreux déchets ultimes, cette stabilisation se fait souvent par intégration dans un matériau à base de liant hydraulique ou de géopolymère; La technique la plus répandue dans les industries pour les métaux lourds.

Nos travaux de recherche s'inscrivent dans la perspective d'étendre l'application du procédé de S/S par des liants hydrauliques ou par géopolymère au traitement de ce déchet réel, contenant des métaux lourds essentiellement le plomb, le nickel et le chrome. L'efficacité de ce traitement est déterminée par l'adéquation entre les propriétés de liant ou de géopolymère et les caractéristiques du déchet considéré.

La méthodologie proposée est basée sur la norme européenne ENV-12-920 qui consiste à prendre en compte à la fois les caractéristiques intrinsèques des matériaux, les polluants qu'ils contiennent et les conditions extérieures imposées par le scénario d'utilisation.

Des tests de lixiviation proposés, par la norme citée ci-dessus, sont le test de la toxicité caractéristique(TCLP) le test de Eau des Pores (EP) / test de fraction maximale mobilisable (FMM), et le test de lixiviation sur monolithe TLM. Ces tests visent à déterminer les propriétés intrinsèques et à déterminer le comportement à la lixiviation des polluants intégrés dans des géopolymère et des pâtes à ciment à différents rapport L/S et différents pourcentages en déchet.

L'étude réalisée sur les procédés de stabilisation solidification, par les liants hydrauliques et par géopolymère, initiée au laboratoire LTMGP de l'université de Bejaia concerne un déchet réel qui présente un grand danger pour l'environnement. L'étude réalisé est à l'échelle laboratoire, En perspective, on projette l'application du procédé de stabilisation et solidification à l'échelle industrielle sur tous les matériaux contenant des déchets réels, on cite essentiellement : les cendres volantes et les boues galvaniques avant leurs stockage dans des centres de stockages des déchets ultimes.

➤ L'analyse élémentaire des matériaux étudiés permet de faire des bilans de matière afin de vérifier s'il n'y a pas de perte des polluants durant le procédé de Stabilisation/Solidification

➤ L'introduction du déchet dans les formulations des géopolymères et des pâtes à ciment

avec différents pourcentages visent à choisir les meilleurs échantillons qui présentent de bonnes résistances à la compression et faire une comparaison par la suite entre les deux;

➤ L'estimation de la Capacité d'Absorption en Eau (CAE) permet de justifier la réduction de la surface d'échange déchet-lixiviant pendant la lixiviation.

➤ Le test TCLP permet de déterminer la toxicité des échantillons

➤ le test EP permet une estimation de la composition de l'eau des pores ;

➤ La détermination de la solubilité des polluants en solution et de la fraction maximale mobilisable par rapport au contenu total permet de prévoir la fraction de stabilisation ou la rétention physico-chimique.

➤ Les flux des espèces relargués par les matériaux choisis, dans le test TLM réalisé dans un milieu neutre, nous renseignent sur les mécanismes de relargage des polluants contenus dans le déchet et le comportement des matériaux S/S à long terme.

L'exploitation des résultats des tests appliqués sur les matériaux poreux obtenus par procédés S/S nous permet de tirer les conclusions suivantes :

➤ La stabilisation des déchets récupérés de l'unité BCR à base des liants hydrauliques et géopolymère à ciment a retenu une bonne quantité des métaux lourds.

➤ Pour les matériaux S/S géopolymère, les formulations qui présentent de meilleures performances de point de vue mécanique sont: formulation du Pourcentage en déchet= 10% et la formulation du Pourcentage en déchet= 30% pour la pâte de ciment

➤ L'analyse DRX des poudres des matériaux S/S a montré une rétention et un piégeage des métaux lourds contenus dans le déchet brut dans les phases minéralogiques identifiées.

➤ Les taux de rétention des métaux lourds sont très élevés, selon le test TCLP pour les deux échantillons.

➤ Les phénomènes de type diffusionnel et lessivage qui contrôlent le relargage des espèces chimiques à travers les matériaux S/S géopolymère et pâtes à ciment.

- L'étude comparative réalisée sur les deux meilleures formulations des matériaux S/S, géopolymère et pâtes à ciment, a montré que le matériau S/S géopolymère a la même efficacité avec le matériau S/S pate, pour ce là utilisation du matériau S/S géopolymère est préférable économiquement que de matériau de pate à ciment.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : O. OUESLATI, « durabilité des matériaux cimentaire soumis aux acides organiques résistances chimique, mécanique et de corrosions » Thèse PhD université Laval Québec, (2011).
- [2] :M. LOUSTAU CAZALET« Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques » Thèse :Doctorat : L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2012).
- [3] : DJ ALIOUANE , « la durabilité des fibres de verre dans une matrice de ciment » mémoire de magister université de MBB, Algérie (2012).
- [4] :Z.BELAMRI, « élaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2 ».Mémoire de magister, université mentouri de Constantine, 27/04/2008.
- [5] : J.A.NEYROUD, « formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite ».these pour l'obtention du grade de docteur àl'école polytechnique fédérale,Zurich,1972.
- [6] :M.HARRAT, « contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique étude sur site :unité Mghreb céramique de Touggourt ».mémoire magister de l'université de kasdi Merbah de Ouargla,31/01/2007.
- [7] :H.GABORIAU, "propriétés des bentonites".Géo-bento,Etanchéité par géosynthétiques bentonitiques : état de l'art, paris 2-3 February (1997),2-43.
- [8]:F.MADSEN,R.NUESCH,R.KOERNER,E.GARTUNG,H.ZANZINGER,A .A BALKEMA,ROTTERDAM,BROOKFIELD ,"Characteristics and sealing effect of bentonites" Geosynthetic Clay Liners,(1994),73-98.
- [9] :L .BOUNA, « fonctionnnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par Tio₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux ».Mémoire de doctorat de l'université de toulouse, 02 :11 :2012.
- [10] :C. BARRAL, « Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des installation de stockage des déchets non

dangereux (ISDND) ».thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon,28 :11 :2008.

[11]:S.R.MEER,C.H.BENSON,(2004),”In service hydraulic conductivity of GCLs used in landfill conver. Laboratory and field studies”.Geo Engineering Report No. 04-17,Geo Engineering program, Dept of Civil and Environmental Engineering, Université of Wisconsin- Madison, USA, 2004,107p.

[12]:H.H MURRAY,C ,HARVEY,J.M .SMITH,(1977),”Mineralogy and geology of the Maungaparerua halloysite deposit in New Zealand”.Clays and Clay Minerals,Vol.25,N⁰1, pp.1-5

[13]:I.R.WILSON,(2004),”Kaolin and halloysite deposits of China”.Clay Minerals(2004) Vol.39,pp1-15.

[14]:I.R.WILSON, H. DE SOUZA SANTOS,P.DE SOUZA SANTOS,(2006) ,”Kaolin and halloysite deposits of Brasil”. Clay Ménéirals,Vol.41,N⁰3, pp 697-716...

[15]:P.ROVNANIK,(2000),” Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin – based geopolymer”. Construction and building Materials, 24,1176-1183.

[16] :N.ESSAIDI, « Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymere à base de différentes argiles tunisiennes » these de doctorat e l'université de limoges,12 :12 :2013.

[17] : M,KONESHLOO , « Caractérisation estimation et valorisation de gisement d'argiles kaoliniques du bassin des charentes ». Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris, 16/11/2007

[18] :A.BOURLON, « physico-chimie et rhéologie de géopolymeres frais pour la cimentation des puits pétroliers » .these de doctorat de l'université pierre et marie curie,14 /01/2011.

[19] :E.PRUD'HOMME, « role du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymeres poreux ou denses ».these de doctorat de l'université de limoges,20 /09/2011.

- [20] :J.DELATTE,G.FACY,(1993)des bétons uniques aux géopolymères .arts et métiers magazine,180,8-16.
- [21]:J.DAVIDOVITS,(2011), « Geopolymer chemistry and application ».3^{ème} édition, Institute geopolymere, France,p3-32.
- [22]:J.DAVIDOVITS,(2000),”Geopolymer conference: 30 years of successes and failures in geopolymer application. Market trends and potential breakthroughs”.October 28-29,Melbourne(Australia),16 p.
- [23]:J.DAVIDOVITS,(1991),”Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”.journal of thermal analysis,37,1633-1656.
- [24] :L.TCHADJIE NOUMBISSIE , « comportement thermiques des géopolymères obtenus à partir d’une argile kaolinite ».mémoire de master en chimie de l’ université de Yaoundé I, 2011-2012.
- [25]:H.Xu,J.VAN DEVENTER,(2002),Microstructural characterization of geopolymers synthesized from kaolinite / stibnite mixtures using XRD,MAS-NMR,SEM/EDX,TEM/EDX, and HREM. Cement and concrete Research,32,1705-1716.
- [26]:Z.YUNSHENG,S.WEI,L.ZONGLIN,(200),”composition design and microstructural characterization of calcined kaolin- based geopolymer cement”. Applied Clay Science,47, 271 275.
- [27]:E.R.GRIM,(1968),”Clay Mineralogy”. 2nd edition, New York: McGraw-Hill Book Company.
- [28]:V.D.GLUKHOVSKY,Soil silicates , Gosstroyizdat USSR , Kiev,1959,P.154.
- [29] :H.XU,J.S.JVAN DE VENTRE,(2000), « the geopolymerisation of aluminosilicate minerals”. International Journal of mineral processing, 59,247-266.
- [30] :H .XU, J.S.J.VAN DEVENTRE, the geopolymerisation of aluminosilicate mineral.
- [31] :A.C.DERRIEN, « Synthèse et caractérisation physico-chimique de géopolymère. Application : cinétique de minéralisation de géopolymère et du

biomatériau CaCO₃ synthétiques ».thèse de doctorat de l'université de Rennes 1, 08/10/2004.

[32]:Y. M.LIEW, H.KAMARUDIN,A.M.MUSTAFA AL BAKRI,M. LUQMAN, I.KHAIRUL NIZAR, C.Y.HEAH,(2000), « Investigating the possibility of utilization of kaolin and the potential of métakaolin to produce green cement for construction purposes ». Australian Journal of basic and Applied Science, 5,441-449.

[33] :EHERMANN,C.KUNZE,R.GATZWEILER,G.KIEBIG,J.DAVIDOVITS,(1999) , « Solidification de différents résidus radioactifs avec le géopolymere pour une stabilité à long-terme ».Géopolymere '99 Proceedings,1-15.

[34] :INSTITUT DES GEOPOLYMERES . Articles sur les geopolymeres (consulté le 10.01.2012) [en ligne]. [http:// www.geopolymere . org/fr/Article sur les géopolymeres.](http://www.geopolymere.org/fr/Article_sur_les_geopolymeres)

[35] : Arrêtés du 18 février 1994. Journal officiel de la République Française, 26 avril 1994, NOR : ENVP9430072A et 3A, p.6117-24

[36] : CHAABANE L « Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets ultimes stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques » Thèse Magister 17/05/2014

[37]: Jolicoeur,C. and Simard ,M.A.Chemical Admixture Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. Cement and concrete Research, 1998, Vol.20,87-101.

[38]:ADDOU Ahmed traitement des déchets valorisation, élimination .Ouvrage édition

[39] : Q.Y.Chen a, M.Tyrer b, collines c, X.M .Yang a, P.Carey c de CD "Gestion des déchet 29 (2009) 390-403 Immobilisation de métal lourd dans ciment-based solidification /stabilisation . 18 janvier 2008 admis 25 maras 2008 accessible en ligne.

[40]: A Jean-Emmanuel Aubert LMDC. INSA/UPS. 135, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex.

[41] : Catherine Fantozzi-Merk, Thèse en sciences et Technique du déchet n° d'ordre : 03ISAL0038/2003. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

[42]: (AFNOR. Liants Hydrauliques : Définition, Classification et Spécification des Ciments. NF P 15-301, Paris: AFNOR, 1981, pp. 1-11.)

[43] : Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation A review Q.Y. Chen a,*, M. Tyrer b, C.D. Hills c, X.M. Yang a, P. Carey Centre for Contaminated Land Remediation, Medway School of Science, University of Greenwich, Chatham Maritime, Kent ME4 4TB, UK Accepted 18 January 2008 Available online 25 March 2008(p391).

[44]: Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, n°734, 1982. pp. 41-48. Guillon, E, (2004) Durabilité des matériaux cimentaires.

[45] : Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications. Fiches Techniques. Le Ciment et ses Applications. Collection Technique Ciment béton, Paris, 1997, p1 ,11et 14.

[46] : Bhatti, M.S.T, (1987) Fixation of metallic ions in Portland cement, Proceedings of the national conference on hazardous waste and hazardous materials, pp.140-145. Washington DC, Etats-unis.

[48]: Murat, M. Sadok, E.H; 1990 Role of foreign Cations in solution on the hydration Kinetics of high alumina cement . In : R. Mangabhai(Ed), Cement aluminate (Ed. By R. Mangabhai), pp155-166. E F.N. Spon, London.

[49]:Conner, J.R; 1990 Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van Nostrand Reinhold, New York. 692p.

[50]: Cocke, D.L; 1990 The binding chemistry and leaching mechanism of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. Journal of hazardous materials, p 24,231-253.

[51]: A.KACI, H. AMOKRANE ; Caractérisation physico-chimique des déchets industriels stabilisés/solidifiés par des liants hydraulique, mémoire de l'université béjaia 2011/2012 pp13-25

[52] : C. Le Gressus, « Microscopie électronique a balayage » technique de l'ingénieur p 865.

- [53] : PAPADAKIS, M. et VENUAT, M. Réaction d'hydratation. In : Fabrication et utilisation des liants hydrauliques, 2^{ème} Edition, chapitre 9, 1966, PP 187-205
- [54] : IMYIM Apichat, Méthodologie d'évaluation en environnementale des déchet stabilises/solidifies par un liant hydraulique. Thèse en science et technique du déchet, institut national des sciences appliquées de lion, 2000, 32,63-65P.
- [55] : APICHAT.I, PIERRE.M, LIGIA.T, FLORENCE.S, RADU.B, JACQUES.M
Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (Laepsi) Polden Insa de Lyon. Article SCIENCES ET TECHNIQUES - N° 18 - 2eme trimestre 2000
- [56]: A. BENARD, Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine. France, 267p. (2003).
- [57]: AFNOR. Méthodes d'essais des ciments – partie 1 : Détermination des résistances mécaniques n° NF. EN 196-1, 1995, 25p
- [58]: R. BARNA et D. BLANC, « Stabilisation-solidification des déchets », Edition techniques de l'ingénieur, (2006).
- [59]: Q. Y. CHEN, M. TYRER, C.D. HILLS, X.M. YANG et P. CARY, « I Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation », sciences direct, Waste Management 29 pp390–403, (2009).
- [60]: X.C. QIAO, C.S. POON B et C.R. CHEESEMAN, « Investigation into the stabilization/solidification performance of Portland cement through cement clinker phases », Journal of Hazardous Materials B139, pp 238–243,(2007).
- [61]: S. Kumar, R. Kumar, Mechanical activation of fly ash effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymers, Ceram.Int.37(2011) 533–541.
- [62]: N. Böke, G.D.Birch, S.M.Nyale, L.F.Petrik, Newsynthesismethodforthe productionofcoal fly ash-basedfoamedgeopolymers, Constr.Build.Mater.75 (2015)189–199.
- [63]: K. Somna,C.Jaturapitakkul,P.Kajitvichyanukul,P.Chindaprasirt,NaOH-acti- vatedground fly ashgeopolymercuredatambienttemperature,Fuel90 (2011)2118–2124.
- [64]: A.Fernández-Jiménez,A.Palomo,Mid-infraredspectroscopicstudiesofalkali- activated fly ashstructure,MicroporousMesoporousMater.86(2005) 207–214.

[65]: U.Rattanasak, P.Chindapasirt, Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer, Miner. Eng. 22(2009)1073–1078.

[66]: E.ulHaq, S.Kunjalukkal, A.Licciulli, Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based géopolymère – a comparative study, Ceram.Int. 40 (2014)2965–2971.

[67]: P.Chindapasirt, C.Jaturapitakkul, W.Chalee, U.Rattanasak, Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers, Waste Manag. 29(2009)539–543.

[68]: Cours 3^{ème} année « Recyclage des matières construction » .2013 .

ANNEXE A

Courbes d'étalonnages

Les différentes techniques utilisées (SAA) pour l'analyse des différentes espèces étudiées se basent sur les données expérimentales présentées dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 elles sont illustrées dans les figures 1, 2, 3, 4 et 5

Tableau 1 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Potassium

Absorbance $\lambda=766.5 \text{ nm}$	0.062	0.096	0.130	0.160	0.194	0.242	0.268	0.317	0.317
Concentration (ppm)	0,100	0,200	0,300	0.400	0.600	0.700	0.800	0.900	1

Tableau 2 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Sodium

Absorbance $\lambda=589 \text{ nm}$	0,0899	0,1855	0,3579	0,5671
Concentration (ppm)	0,1	0,2	0,4	0,6

Tableau 3: Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Plomb

Absorbance $\lambda=283,3 \text{ nm}$	0.0009	0.0065	0.0457	0.0887	0.1294	0.1668	0.2046
Concentration (ppm)	0,50	2,00	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00

Tableau 4 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Calcium

Absorbance $\lambda=422,7 \text{ nm}$	0.0245	0.0481	0.0961
Concentration (ppm)	0.1968	1.0743	2.0661

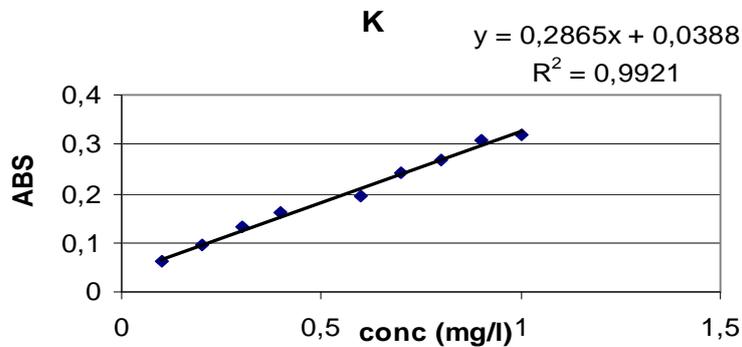


Figure 1 : la courbe d'étalonnage du Potassium

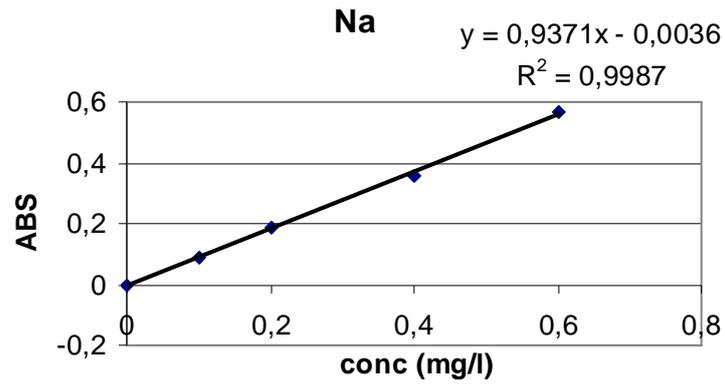


Figure 2 : la courbe d'étalonnage du Sodium

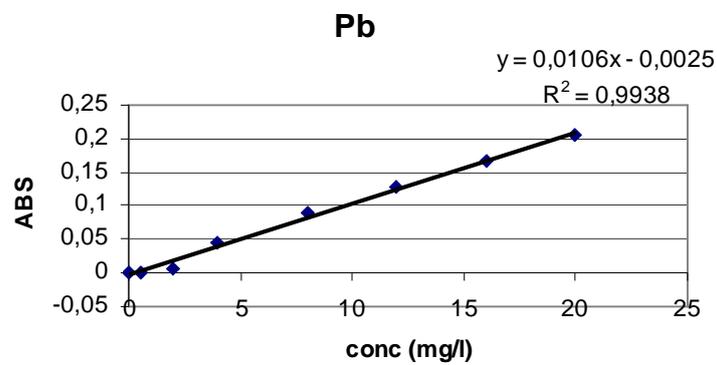


Figure 3 : la courbe d'étalonnage du plomb

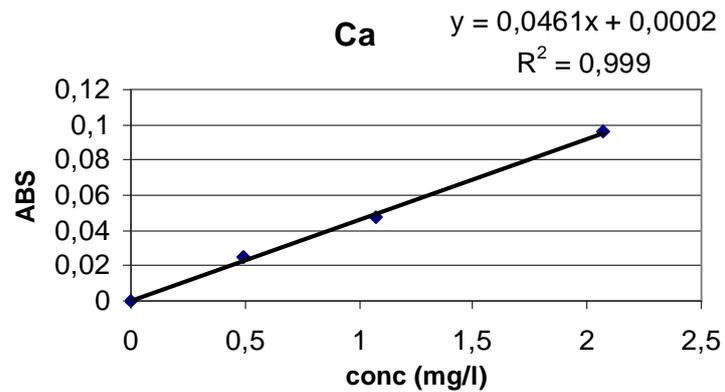


Figure 5 : la courbe d'étalonnage du Calcium

ANNEXE B

Tableau 6: Evolution de la résistance mécanique des matériaux S/S (pate de ciment)

les éprouvettes	Rf (ciment) (MPa)	Rc(ciment) (MPa)
0%	5,75	37,1
10%	4,06	35,04
20%	4,2	35,3
30%	4,5	35,5
40%	2,95	33,12

Tableau 7: Evolution de la résistance mécanique des matériaux S/S (pate géopolymère)

les éprouvettes	Rf(géopolymère) (MPa)	Rc(géopolymère) (MPa)
0%	2,88	10,03
10%	2,67	9,29
20%	2,26	7,47
30%	1,62	5,35
40%	1,59	5,18

Tableau 8: Évolution du pH, , conductivité et potentiel selon les tests TCLP en fonction du rapport de déchet pour les deux matériaux S/S

	PH	Conductivité (ms)	Potentiel (MV)
0%	6,15	9,8	292
10%	6,99	7,89	229
20%	6,25	9,7	236
30%	6,97	10,2	225
40%	6,35	9,5	274

Tableau 9: Évolution du pH, conductivité et potentiel selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour les deux matériaux S/S

L/S	PH	Conductivité (ms)	Potentiel (MV)
2	9,27	11,6	47
5	9,77	11,2	55
10	10,49	4,52	118
50	11,01	1,9	139
100	11,58	1,12	152
200	12,69	0,69	169

Tableau 10: Évolution du pH, conductivité et potentiel selon les tests TLM en fonction du temps de contact pour les deux matériaux S/S (0%)

Temps	PH	Conductivité (MS)	Potentiel (MV)	Masse (g)
6h	12,43	2,2	334	108,6
18h	12,55	2,1	321	117,85
24h	11,74	2,9	288	108,9
48h	11,72	2,8	296	108,5
5jour	12,4	2,2	319	108,27
7jour	12,01	2,6	323	108,19

Tableau 3: Évolution du pH, conductivité et potentiel selon les tests TLM en fonction du temps de contact pour les deux matériaux S/S (10%)

Temps	PH	Conductivité (ms)	Potentiel (MV)	Masse (g)
6h	10,88	0,9	130	100,48
18h	11,12	0,8	106	99,98
24h	10,99	0,7	115	100,14
48h	10,76	0,8	126	100,28
5jour	10,96	0,9	111	100,34
7jour	10,72	0,7	157	101,1

ANNEXE C

metakaolin

Minéral	Formule chimique	Coude
Quartz	SiO ₂	00-005-0490
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	00-014-0164
muscovite	KAl ₂ (Si ₃ B)O ₁₀ (OH.F) ₂	00-046-1383

Tbleaux. Diffractogramme X du liant hydraulique, le ciment CPA

Minéral	Formule	2Théta
alumino-ferrite tétracalcique	C ₄ AF	15.3 ; 39.5
aluminates tricalcique	C ₃ A	17.3 ; 42.9 ; 64.7 ; 73.4
silicates tricalciques	C ₃ S	29.1 ; 33.4 ; 34.8 ; 51.9
silicates bicalcique	C ₂ S	31.8 ; 47.1 ; 54.7 ; 58.2 ; 63.5

Tabeaux. Diffractogramme X du déchet brut (BCR).

Formule chimique	2Théta
AgCl	27.4 ; 32.7 ; 46.9 ; 58.1
CaCO ₃	29.1 ; 48.4
ZnO	47.7
(Fe,Ni)S ₂	35.6 ; 66.7
Cr ₂ O ₃	54.9
Pb ₂ (AsO ₄)OH	43.1
PbTe	39.3
PbFeAsO ₄ (OH)	47.3 ; 66.9
NiAs ₂	76.4

RESUME

Géopolymères sont des 'gels' de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice (tels que le métakaolin ou des cendres volantes)

Le procédé de S/S consiste à évaluer le comportement des déchets stabilisés soumis à une lixiviation à long terme, et à développer un modèle numérique capable de prévoir le comportement de ces déchets dans des conditions de stockage données

La réduction des métaux lourds présents dans les effluents industriels par adsorption sur des matériaux naturels constitue une option technologique de plus en plus étudiée à travers le monde. Toute fois, la mise en application d'un tel procédé à l'échelle industrielle requiert l'utilisation d'adsorbants facilement disponibles et peu coûteux. Le présent travail visait donc à étudier la capacité d'un géopolymère à réduire la toxicité des métaux lourds pour les rendre moins toxique.

Nous avons dans un premier temps caractérisé la poudre du géopolymère, du déchet et du ciment afin de confirmer sa synthèse. Pour cela, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées à savoir : DRX, MEB, DSC, SAA, RX, IR et l'UV-visible.

Dans un second temps, nous avons étudié la réduction des métaux lourds pour ce là on suit la concentration de métaux lourds restants dans la solution de TCLP pendant le traitement a été réalisé par la technique UV-visible ou SAA.

Plusieurs paramètres ont été étudié tel que le PH, le potentiel, la conductivité des solution du TCLP, EP, TLM, FMM.

Les résultats obtenus ont montré que le géopolymère est efficace pour la réduction des métaux lourds. En effet le rendement de réduction atteint est de 97% pour une concentration de géopolymère de 10% déchet BCR.