



Université Abderrahmane Mira de Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Mines et géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Mines et geologie
Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par

KHOUAN Faiza

LEBDIRI Zahia

Thème

*Caractérisation et utilisation de poussières de four de ciment
CKD dans la Stabilisation/Solidification des déchets de l'unité
B.C.R Bordj-Ménaiel Boumerdès*

Soutenu le 06 /10/2016 devant le jury composé de:

Président : Pr MAZA Mustapha

Examineur : Mr AKDIM Abdelghani

Promoteur : Dr MOUSSACEB Karim

Co-promoteur: Mr BOUZEROURA Mansour

Année Universitaire: 2015-2016

Remerciement

Nous tenons tout à remercier tout d'abord le dieu tout puissant pour la patience et la force pour mener à bien notre travail.

Nos remerciement les plus sincère vont à notre promoteur Dr MOUSSACEB Karim et plus particulièrement à notre Co-promoteur Mr BOUZEROURA Mansour qui a su nous conseillé et guidé.

Nous remercions les membres du jury Pr. MAZA Mustapha et Mr. AKDIM Abdelghani d'avoir accepté de nous examiner.

Nous tenons sans oublier de remercier les membres des laboratoires « Génie Civil » et « Science et technologie » de la faculté de technologie qui nous a laissé utiliser leurs laboratoires.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

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

A mes chères sœurs **Khalida, Douaa** et **Halima** et mes chers deux frères **Tayeb** et **Yacine** pour, Leur présence malgré la distance qui nous sépare.

A toute ma famille ainsi qu'à mes amis.

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

Faiza

Dédicace

Je dédie ce mémoire

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

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

A toute ma famille ainsi qu'à mes amis.

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

Zahia

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	01
I.1.Classification réglementaire et compatibilité des déchets	01
I.1.1. Définition des déchets	01
I.1.2.Classification des déchets	02
I.1.2.1. Selon leur nature	02
I.1.2.2. Selon leur mode de traitement et d'élimination	02
I.1.2.3. Selon le comportement et les effets sur l'environnement.....	02
I.1.2.4. Selon l'origine	03
I.2. Les métaux lourds	04
I.2.1.Définition.....	04
I.2.2. Sources d'émissions des métaux lourds.....	04
I.2.2.1. Sources naturelles	04
I.2.2.2. Sources industrielles	05
I.2.2.2.1. Plomb.....	05
I.2.2.2.1.1. Impact sur la santé.....	05
I.2.2.2.1.1.2. Impact sur l'environnement.....	06
I.2.2.2.2. Chrome.....	07
I.2.2.2.2.1. Impact sur la santé.....	07
I.2.2.2.2.2. Impact sur l'environnement.....	08
I.2.2.2.3. Nickel.....	09
I.2.2.2.3.1. Impact sur la santé.....	09
I.2.2.2.3.2. Risques environnementaux.....	10
I.3.Procédé de Stabilisation/Solidification.....	11
I.3.1. Principe	11
I.3.2. Maturité.....	11
I.3.3. Description.....	11

I.3.3.1. Solidification.....	11
I.3.3.2. Stabilisation	12
I.3.4. Les critères d’admissibilité des déchets au centre de stockage	12
I.3.5. Les caractérisation des déchets stabilisés/solidifiés	13
I.3.6. Objectif du Stabilisation/Solidification.....	13
I.3.7. Avantages de S/S au liant hydraulique-ciment.....	14
I.3.8 La stabilisation/La solidification à base des liants hydrauliques-ciment.....	15
I.3.8.1. Généralités sur les liants hydrauliques.....	15
I.3.8.1.1 Le ciment :Définition et étapes de fabrication.....	15
I.3.8.1.1.1. Définition du ciment.....	15
I.3.8.1.1.2 Etapes de la fabrication du ciment.....	15
a)Les matières premières et leur extraction	15
b)Stockage et préparation des matières premières.....	16
c) Homogénéisation.....	17
d) Cuisson de Clinker.....	18
e)Broyage et stockage du ciment.....	18
f)Conditionnement et Expédition.....	19
I.3.8.1.1.3. Propriétés de ciment anhydre.....	19
I.3.8.1.1.4. Caractérisation du ciment.....	19
I.3.8.1.1.5. Hydratation du ciment Portland	20
I.3.8.1.2. Production de poussières de four à ciment (CKD).....	23
i. Généralités sur les CKD.....	23
ii. L’utilisation de CKD	24
ii.1. Stabilisation des sols.....	24
ii.2. Stabilisation/ Solidification des déchets	25
ii.3. Méthodes usuelles de gestion des CKD	26
I.3.9. Comportement des déchets stabilisés/solidifiés.....	27
I.3.9.1. Comportement à lixiviation.....	27
I.3.9.2. Méthodologies d’évaluation.....	28
I.4. Description de l’unité BCR Bordj Ménaiel.....	28
I.4.1. Généralités sur les aciers inoxydables.....	29
I.4.2. Structure et caractéristiques des aciers inoxydables.....	29
I.4.2.1. Influence des différents éléments d’alliage sur la structure.....	29
I.4.2.2. Caractéristiques physiques des deux métaux inoxydables.....	29

I.4.2.3. Composition chimique des deux aciers.....	30
I.4.2.4. Les différents groupes d'aciers inoxydables.....	30
I.4.3. Processus de fabrication.....	31
I.4.3.1. Description de la zone d'argentage.....	31
I.4.3.2. Zone d'épuration.....	32
I.4.4. Déchets de l'unité de BCR Bordj Ménaiel.....	33
Références bibliographiques	

CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Introduction

II.1. Formulation des matériaux	35
II.2. Mise en œuvre de la solidification.....	35
II.2.1. Préparation des échantillons.....	35
II.3. Essais mécaniques	36
II.3.1 Mesure de résistance à la compression et à la flexion.....	36
II.3.1.1. Objectif de l'essai.....	36
II.3.1.2. Définition de l'essai.....	36
II.3.1.3. Principe de l'essai.....	36
II.3.1.4. Equipement nécessaire.....	36
II.3.1.5. Malaxage des mortiers.....	37
II.3.1.6. Moulage des éprouvettes.....	37
II.3.1.7. Démoulage des éprouvettes prismatiques.....	38
II.3.1.8. Essai de rupture par flexion.....	38
II.3.1.9. Essai de rupture par compression.....	38
II.3.1.10. Préparation des matrices monolithiques et des fractions granulaires.....	39
II.3.1.10.1. Préparation des monolithes.....	39
II.3.1.10.2. Préparation de la poudre à analyser	39
II.3.2. Mesure des temps de début et de fin de prise.....	41
II.3.2.1. Objectif de l'essai :	41
II.3.2.2. Principe de l'essai.....	42
II.3.2.3. Equipement nécessaire :	42
II.4. Méthodes physiques d'analyses.....	43
II.4.1. Analyse par diffraction des rayonnements X (DRX).....	43
II.4.1.1. Principe et mode opératoire.....	43

II.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	44
II.4.3.Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (IRTF)	44
II.4.3.1.Principe.....	45
II.5.Méthodes chimiques d'analyses.....	46
II.5.1. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique SAA.....	46
II.5.2. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	47
II.5.2.1. Principe.....	47
II.5.3.Test de l'influence du PH sur la solubilisation des polluants (I pH).....	48
II.5.4.Test de l'Eau des Pores (EP) et la Fraction Maximale Mobilisable (FMM).....	48
II.5.5.Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)	49
II.5.5.1.Objectif	49
II.5.5.2.Principe.....	49
II.5.6. Test de lixiviation TCLP	50
II.5.6.1. Principe	50
II.5.6.2. Objectif	50
II.5.7. Analyse par florescence X (FX).....	51
Conclusion.....	51
Références bibliographiques	

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction.....	52
III.1.Caractérisation des matières premières	52
III.1.1. DECHET.....	52
III.1.1.1 Composition chimique.....	52
III.1.1.2. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	53
III.1.1.3.. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	53
III.1.1.4. Analyse Infrarouge rouge (IR).....	54
III.1.1.5. Analyse infrarouge après TCLP.....	55
III.1.2. CIMENT PORTLAND (CEM I)	57
III.1.2.1.Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	57
III.1.2.2.Caractérisation par la Fluorescence X (FX).....	57
III.1.3. CKD1.....	58
III.1.3.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	58

III.1.3.2. Caractérisation par la Fluorescence X (FX).....	58
III.1.3.3. Analyse Infrarouge rouge (IR).....	59
III.1.4. CKD2.....	60
III.1.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	60
III.1.4.2. Caractérisation par la Fluorescence X (FX).....	60
III.1.4.3. Analyse Infrarouge rouge (IR).....	61
III.1.4.4. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	61
III.2. Propriétés mécaniques des matériaux stabilisés/solidifiés.....	62
III.2.1. Sans déchet.....	62
III.2.1.1. Le temps de prise.....	62
III.2.1.2. Essais mécaniques.....	63
III.2.1.2.1. Détermination de la résistance mécanique.....	63
III.2.2. Avec déchet.....	65
III.2.2.1. Essais mécaniques.....	65
III.2.2.1.1. Résistances mécaniques.....	65
III.3. Caractérisation des matériaux Stabilisé/Solidifié.....	67
III.3.1 Caractérisation de matériau par des rayons X (DRX).....	67
III.3.2. Analyse Infrarouge rouge (IR).....	67
III.3.3. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	68
III.3.4. Caractérisation par le test TCLP.....	69
III.4. Comportement des matériaux S/S à la lixiviation.....	69
III.4.1. Test Eau de pores EP et Fraction Maximale Mobilisable FMM.....	69
III.4.1.1. Influence du rapport L/S sur le pH.....	69
III.4.1.2. Solubilité des espèces chimiques.....	71
III.4.2. Test de l'Influence du pH I pH.....	73
III.4.2.1. Solubilité des espèces chimiques.....	73
III.4.3. Test de Lixiviation sur Monolithes TLM, dynamique de relargage.....	74
III.4.3.1. L'évolution de pH.....	74
III.4.3.2. Evolution des concentrations d'éléments chimiques.....	75

Référence bibliographique

Annexe

CONCLUSION

LISTE DES ABREVIATIONS

S/S	Stabilisation/Solidification
CPA	Ciment Portland Artificiel
CPJ	Ciment Portland aux ajouts
TLM	Test de Lixiviation sur Monolithe
I pH	Test d'Influence du pH
EP	Test de l'Eau des Pores
FMM	Test de Fraction Maximale Mobilisable
FS	La Fraction Soluble (en mg/l)
AFNOR	Association Française de Normalisation
Rc	Résistance à la compression
Rf	Résistance à la flexion
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
BCR	Boulonnerie Coutellerie Robinetterie
L/S	Liquide / Solide
CKD	Poussières de four de ciment (Cement Kiln Dust)
CNA	Capacité de Neutralisation Acide
C-S-H	Calcium Silicate Hydraté

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.01 : Propriétés chimiques du Nickel.....	09
Tableau I.02 : Critères d'admission des déchets ultimes.....	12
Tableau I.03 : Coût moyen de traitement des déchets industriels spéciaux (en €/tonnes)....	14
Tableau I.04 : Résumé des différentes méthodes de gestion des déchets ultimes.....	15
Tableau I.05 : Analyse Chimique Des CKD.....	21
Tableau I.06 : Intervalle De La Variation Chimique Des CKD.....	26
Tableau I.07 : Liste partielle des déchets dangereux traités par CKD (Source USET).....	30
Tableau I.08 : Propriétés physiques des deux aciers inoxydables X8Cr17 et X5CrNi18/9 ..	30
Tableau I.09 : Composition chimique de l'acier X5CrNi18/9	30
Tableau II.01 : Différentes analyse effectuées sur le lixiviat.....	50
Tableau III.01 : Composition chimique élémentaire du déchet de l'unité BCR.....	53
Tableau III.02 : Les bandes identifiées pour le déchet..... ;.....	55
Tableau III.03 : Les bandes identifiées pour le déchet après TCLP.....	56
Tableau III.04 : Composition chimique du CEM I.....	57
Tableau III.05 : Quantification des éléments chimiques par FX.....	59
Tableau III.06 : Les bandes identifiées pour le CKD1.....	59
Tableau III.07 : Quantification des éléments chimiques par FX.....	60
Tableau III.08 : Les bandes identifiées pour le CKD2.....	61
Tableau III.09 : L'évolution de temps de prise (début et fin de prise) en fonction de rapport ciment/CKD.....	62
Tableau III.10 : l'évolution des résistances à flexion et à compression en fonction de quantité de CKD ajoutée.....	64
Tableau III.11 : l'évolution des résistances à flexion et à compression en fonction de quantité de CKD ajoutée.....	65
Tableau III.12 : Les bandes identifiées par IR de E5.....	68
Tableau III.13 : Evolution du ph selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour E5.....	70
Tableau III.14 : Résultats d'analyse chimiques des tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour E5.....	71

Tableau III.15 : Résultats de test I pH.....	73
Tableau III.16 : Evolution du Ph en fonction du temps (jours) en milieu neutre et sulfaté....	74

LISTE DES FIGURES

Figure I.01 : Schéma de fabrication du ciment	17
Figure I.02 :L'évolution des principaux constituants lors de l'hydratation du ciment.....	22
Figure I.03 : Schéma du cycle des matières volatiles dans le four (SAMET, 1995).....	24
Figure I.04 : Constructing a pavement base using CKD (Courtesy of Lafarge North America)	25
Figure I.05 :Schéma de la zone d'épuration.....	32
Figure I.06 : (a) Schéma simplifié d'un filtre-presse et (b) détail de plateaux (Emilien koller Dunod).....	33
Figure II.01 : Malaxeur à mortiers utilisé pour la fabrication des monolithes.....	37
Figure II.02 : Les moules utilisés dans la préparation des monolithes.....	38
Figure II.03 :La rupture des éprouvettes.....	38
Figure II.04 : Application des forces de compressions.....	39
Figure II.05 :Appareil de compresser les matériaux.....	39
Figure II.06 : Schéma de quartage.....	41
Figure II.07 : Appareil Vicat.....	42
Figure II.08 :Appareil Vicat.....	42
Figure II.09 :Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.....	44
Figure II.10 :Schéma du principe de la spectroscopie IR.....	45
Figure II.11 :Image de l'appareil du spectrophotomètre IR.....	46
Figure II.12 :Schéma de principe d'un spectrophotomètre.....	48
Figure III.1 :Micrographie d'une vue générale du déchet brut (à gauche) et micrographie d'un point a du déchet brut (à droite).....	53
Figure III.2 :Spectre DRX du déchet brut.....	54
Figure III.3 :Spectre Infrarouge du déchet réel.....	55
Figure III.4 :Spectre Infrarouge du déchet après TCLP.....	56
Figure III.5 :Diffractogramme X du CEM I.....	57
Figure III.6 : Diffractogramme de CKD1	58
Figure III.7 : Spectre Infrarouge de CKD1.....	59
Figure III.8 : Diffractogramme de CKD2.....	60
Figure III.9 :Spectre Infrarouge de CKD2.....	61
Figure III.10 :Micrographie du CKD2.....	62

Figure III.11 : Temps de début et de fin de prise.....	63
Figure III.12 : Résistances mécanique 7 jours.....	64
Figure III.13 : Résistances mécaniques 28 jours.....	64
Figure III.14 : Résistances à la flexion et à la compression après 28 jours en fonction de quantité de CKD ajoutée.....	66
Figure III.15 : Diffractogramme de matériau S/S E5.....	67
Figure III.16 : Spectre Infrarouge de formulation E5.....	68
Figure III.17 : Micrographie d'une vue générale du E5 (à gauche) et d'un point a du même formule (à droite).....	69
Figure III.18 : Evolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour E5.....	70
Figure III.19 : Evolution des concentrations des espèces chimiques suivies en fonction du rapport L/S.....	72
Figure III.20 : Evolution de pH en fonction de temps (jours) en milieu neutre et sulfaté.....	75
Figure III.21 : Evolution des concentrations relarguées des espèces chimiques suivies en fonction du temps.....	76

INTRODUCTION GENERALE

Chaque civilisation génère des résidus inutilisés qui, avec le temps, deviennent une source de danger pour la vie des êtres humains et l'environnement. Dans les pays développés, les déchets solides (ménagers, agricoles ou industriels) ne cessent de croître en quantité, de devenir plus complexes, voire plus nocifs. A l'origine de pollutions et de nuisances, ils sont aussi source d'énergie et de matières premières.

Cependant, il est indispensable que le choix des modes d'élimination ou de traitement repose sur la quantité et la qualité des déchets. Il existe cinq grandes stratégies de gestion des déchets industriels [1]. Les deux premières consistent à l'arrêt de la production d'un déchet donné et à l'optimisation du procédé dont il est issu, elles visent une réduction de la quantité des déchets produits. Les deux suivantes ont pour objectif de traiter les déchets, il s'agit du recyclage ou de la réutilisation. 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 déchets secondaires. La dernière stratégie consiste à stocker ces déchets. Elle s'adresse aux déchets exclus (Déchets Ultimes Dangereux) et aux déchets secondaires issus des quatre précédentes stratégies.

La loi Algérienne sur l'élimination et le traitement des déchets ne prévoit aucun procédé de stockage des déchets ultimes de manière définitive.

La sévérité des nombreuses normes d'acceptation des déchets ultimes en centre de stockage ou en décharge a permis l'essor de procédés physico-chimiques d'inertage, notamment par l'utilisation de la technique de Stabilisation/Solidification par les liants hydrauliques (notamment le ciment).

La facilité de mise en œuvre du procédé de Stabilisation/Solidification par liants hydrauliques, son faible coût et la résistance mécanique relativement élevée de matériau durci justifient le fait qu'il soit actuellement le plus utilisé parmi les différents procédés de stabilisation existants (chaulage, fixation physique, fixation chimique et vitrification) dans le monde pour le confinement de déchets minéraux ultimes dangereux.

Les poussières de four de cimenterie, connues aussi sous le nom de 'cement kiln dust' (CKD), sont des résidus industriels récupérés par les filtres électrostatiques lors de la fabrication du clinker. Le clinker est un produit intermédiaire résultant de la combustion de matière première dans la fabrication du ciment Portland.

Notre étude porte sur la caractérisation d'un effluent l'unité Boulonnerie Coutellerie Robinetterie B.C.R et sur la faisabilité de sa Stabilisation/Solidification à l'aide de ciment et de CKD ajoutée en substitution.

Dans notre travail, nous étudions la possibilité de confinement des déchets ultimes de l'unité de coutellerie B.C.R de l'industrie algérienne par le procédé de stabilisation/solidification par les liants hydrauliques (CEM I) en ajoutant des substitution de poussières de four de cimenterie (CKD). Notre objectif c'est d'obtenir une meilleure formulation par rapport au rapport ciment/CKD et de suivre le comportement de déchet stabilisé/solidifié.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres répartis comme suit :

Le premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur le contexte réglementaire du procédé de stabilisation/solidification, une généralité sur les déchets, sur les ciments et sur la production des poussières de four (CKD) ainsi que présentation de l'unité BCR de Bordj-Ménaïel, et les déchets qui se produisent.

Le deuxième chapitre sera consacré à la partie expérimentale. En premier lieu, nous présentons les matériaux d'études et les formulations adoptés. Ensuite, nous décrirons les différentes techniques d'analyse employées pour évaluer l'effet de l'ajout de substitution CKD sur les propriétés physiques et mécaniques des formulations étudiés.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la campagne expérimentale menée sur le déchet BCR.

Enfin, nous terminons ce mémoire par une conclusion qui rappelle les objectifs et les principaux résultats obtenus.

Introduction

Dans cette première partie, nous la consacrons à l'étude bibliographique afin d'étudier l'influence de l'ajout de poussières de four de ciment sur la Stabilisation/Solidification de déchet de l'unité de coutellerie BCR de Bordj Ménéaiel –Algérie. D'abord, Nous allons définir ce qu'est un déchet, la classification de déchet et une généralité sur les métaux lourds et leurs impacts sur la santé humaine et sur l'environnement. En second lieu, nous exposerons une revue bibliographique sur : le procédé de Solidification/Stabilisation à base de liants hydrauliques une description du ciment, étapes de fabrication de ciment, la production de la poussière de four de ciment (CKD) et leur utilisation. Enfin nous allons faire une description de l'UNITÉ BCR.

I.1 Classification réglementaire et compatibilité des déchets

I.1.1 Définition du déchet

La définition du déchet peut être abordée sous différents regards :

❖ Juridique

La loi N°01-19 du 15/07/1983(algérienne) relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets arrête (officiellement) la définition de déchet comme suit : « Déchet : Tous résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation et plus généralement toute substance, ou produit et tous bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer ».[1]

❖ Economique

Un déchet est un produit qui, a priori, n'a aucune valeur marchande ou a une valeur négative. Toutefois cette définition reste subjective et dépend du détenteur, du lieu, du moment. Ainsi les déchets recyclables possèdent une valeur économique.

❖ Environnemental

Les déchets sont des sources de nuisances dès lors qu'ils n'ont pas été rendus inertes. Les effets sont directs (paysage, brûlage, percolation) ou indirects (risque lors du transport, du traitement).

❖ Sanitaire

Les déchets, par leur nature (toxicité) et/ou leur mode de gestion (rejets des installations de traitement par exemple), sont susceptibles de présenter un risque sanitaire (accidents, troubles de la santé).D'un point de vue fonctionnel, les déchets sont caractérisés selon deux critères principaux : leur origine et leur nature.

I.1.2 Classification des déchets

I.1.2.1 Selon leur nature

La classification des déchets d'après leur nature aboutit à trois catégories essentielles : Déchets solides, déchets liquides et déchets gazeux.

I.1.2.2 Selon leur mode de traitement et d'élimination

Les déchets solides sont regroupés en quatre grandes familles

- **Les déchets inertes** : Généralement constitués d'éléments minéraux stables ou inertes au sens de leur incompatibilité avec l'environnement et qui proviennent de certaines activités d'extraction minières ou de déblais de démolition (terre, gravats, sables, stériles,...etc.)
- **Les déchets banals** : cette catégorie regroupe essentiellement des déchets constitués de papiers, plastiques, cartons et bois produit par des activités industrielles ou commerciales et déchets ménagers.
- **Les déchets spéciaux** : Ils peuvent contenir des éléments polluants et sont spécifiquement issus de l'activité industrielle (boues de peintures ou d'hydroxyde métallique, cendres d'incinération...etc.). Certains déchets sont aussi dits spéciaux lorsque leur production importante sur un même site entraîne des effets préjudiciables pour le milieu naturel (déchets des centrales thermiques, phosphogypse, ainsi que certains déchets provenant des laboratoires universitaires et hospitaliers...etc.).
- **Les déchets dangereux** : Issus de la famille des déchets spéciaux, ils contiennent des quantités de substances toxiques potentiellement plus importantes et présentent de ce fait beaucoup plus de risques pour le milieu naturel (poussières d'aciéries, rejets organiques complexes, bains de traitement de surface contenant soit du chrome, cyanure ou une forte acidité, les déchets de C.F.C et mercuriels).

I.1.2.3 Selon le comportement et les effets sur l'environnement

A ce titre on distingue :

- **Les déchets inertes** : Pouvant être différenciés suivant leur caractère plus ou moins encombrant, en débris plus ou moins volumineux jusqu'aux carasses d'automobiles, chars, avions, bus,...etc.
- **Les déchets fermentescibles** : Principalement constitués par la matière organique, animale ou végétale à différents stades et fermentation aérobie ou anaérobie.
- **Les déchets toxiques** : Poisons chimiques ou radioactifs qui sont générés soit par des industries, soit par des laboratoires ou tout simplement par des particuliers qui se

débarrassent avec leurs ordures de certains résidus qui devraient être récupérés séparément (ex : flacons de médicament, seringues, piles,...etc.).

I.1.2.4.Selon l'origine

Principalement cette classification comprend de grandes classes de déchets solides basée sur la source de déchets : Déchet industriel et déchets urbains

- **Les déchets industriels** : Hormis les résidus assimilables ou ordures ménagères, tant par leur nature que par leur volume modeste, on distingue dans cette classe :
 - Les déchets inertes : provenant de chantiers de construction, transformation des combustibles et de l'énergie (gravats, cendres,...etc.), métallurgie (scories, laitiers, mâchefers,..etc.).
 - Les déchets des industries agricoles et alimentaires
 - Les déchets pouvant contenir des substances toxiques par des industries variables (ex : ateliers artisanaux, galvanoplasties, chromage, miroiteries,...etc.).[2]
 - Les déchets radioactifs. [3]
 - **Les déchets urbains** : A partie de la notion << d'ordure ménagère >>, vocable par lequel on a longtemps désigné les résidus des ménages correspondant, par leur origine et leur nature, à une certaine limitation en quantité et en dimensions, on a été conduit du fait de l'évolution du niveau de vie répercuté par les caractéristiques quantitatives et qualitatives des déchets, à passer à la notion plus générale de résidu ou déchets urbains. Selon le mode d'enlèvement des déchets on distingue quatre catégories :
 - Les déchets constitués par des éléments de faible dimension (ordures ménagères, ordures de marché, déchets artisanaux et commerciaux assimilables aux ordures ménagères).
 - Les déchets hospitaliers qui, sans exception, font l'objet de collecte séparée.
 - Les déchets encombrants appelés aussi << les monstres >> constituent par des objets volumineux qui ont été reformés et mis au rebus (vielle baignoire, vieux sommier,..etc.).
 - Les souillures qui proviennent du nettoyage et du balayage des voies publiques (feuilles, branchage, déchets des plages...etc.).[4]

I.2 Les métaux lourds

I.2.1 Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g/cm³. [6]

I.2.2 Sources d'émission des métaux lourds

I.2.2.1 Sources naturelle [6]

Si l'on s'intéresse aux effets sur la santé de quelques microgrammes de métal (10⁻⁶ gramme), les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes. Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se retrouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. On estime le gisement de mercure à 300 milliards de tonnes dont 99% se trouvent dans les sédiments océaniques.

Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les métaux en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles).

En règle générale les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels ils sont dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfates et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiment de ruisseau.

Dans les climats tempérés, le passage des métaux lourds de la roche vers le sol s'accompagne d'une diminution des concentrations de métal dans son environnement par un mécanisme de dilution.

Ces métaux lourds sont répartis sur l'ensemble de la surface du globe, une concentration anormale d'un métal peut signifier la présence d'un gisement exploitable. Mais il existe un grand nombre d'anomalies naturelles en métaux importants.

I.2.2.2 Sources industrielles [7]

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

I.2.2.2.1 Plomb

Il est susceptible de trouver le plomb sous forme de carbonates pour une faible part et de silicates ou d'oxydes. Pendant l'hydratation du ciment, une partie du plomb précipite sous forme d'oxyde de plomb PbO et/ou d'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$. Il peut également se former l'ion complexe $Pb(OH)_3$. Le plomb sous sa forme cationique (Pb^{+3}) est susceptible de s'adsorber sur la surface des grains de ciment ou être intégré aux couches structurales lors de la précipitation des silicates de calcium hydratés (C-S-H) ou être substitué au calcium dans les C-S-H ou l'étringite [8,9].

I.2.2.2.1.1 Impact sur la santé

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des années. Il a été largement utilisé depuis 500 ans av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). Les aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives de plomb. La fumée de cigarette contient aussi de petites quantités de plomb. Le plomb peut pénétrer dans l'eau (potable) lors de la corrosion des tuyaux, ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide. C'est pourquoi les systèmes municipaux de traitement de l'eau doivent maintenant effectuer un ajustement du pH de l'eau pour les eaux destinées à la consommation. Pour ce que l'on en sait le plomb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs.

Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que :

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie ;
- Augmentation de la pression artérielle ;

- Problèmes aux reins ;
- Fausses couches ;
- Perturbation du système nerveux ;
- Dommages au cerveau ;
- Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme) ;
- Capacités d'apprentissage des enfants des enfants diminuées ;
- Perturbation du comportement des enfants : agressivité, comportement impulsif, Hyperactivité ;
- Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur le système nerveux et le cerveau de l'enfant à naître.

I.2.2.2.1.2 Impact sur l'environnement

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les plus grandes particules retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb. De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que la combustion de combustibles, des procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi. Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb ne peut être détruit, il peut seulement changer de forme. Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions du phytoplancton peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent. C'est pourquoi on commence à se

demander si la pollution au plomb peut influencer les équilibres mondiaux. Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles, où des concentrations extrêmes peuvent être présentes. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb. Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire toute entière [10].

I.2.2.2.2 Chrome

Les formes les plus stables du chrome sont le Cr^{+3} et le Cr^{+6} . Du point de vue de l'impact sur l'environnement, le chrome est beaucoup plus toxique à l'état d'oxydation +VI. Il se trouve souvent dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux usées issues de l'industrie de dépôt des métaux. Plusieurs études ont démontré que le chrome provoque une accélération de la prise de ciment. Au cours de l'hydratation du ciment, le Cr^{3+} oxydé en Cr^{6+} , le chrome est incorporé dans la matrice C-S-H, CrO_4^{-5} se substitue à SiO_4^{-4} dans la structure de C-S-H, Cr^{3+} se substitue à Ca^{2+} et Si^{4+} , forme de chaînes Ca-Cr ainsi que $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans le milieu alcalin les espèces suivantes apparaissent : $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$. [11]

I.2.2.2.2.1 Impacts sur la santé

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composé chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir le chrome dangereux : le chrome hexa valent (+VI). L'absorption excessive de chrome (III) peut provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées. Le chrome (+VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et de textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome.

On sait que le chrome (VI) a diverses consistances sur la santé. Quand il est composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on respire le chrome (+VI), il peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont :

- Eruption cutanée ;
- Estomac dérangé et ulcères ;
- Problèmes respiratoires ;

- Système immunitaire affaibli ;
- Dommages au foie et au rein ;
- Altération du matériel génétique.

I.2.2.2.2 Impact sur l'environnement

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous le même effet sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous formes chrome (+III) et chrome (+VI) lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (+III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en Chrome (VI) sont la fabrication de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autres applications du Chrome (+VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome dans l'eau. Lors de la combustion du charbon, il peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol.

La plupart du chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

Le chrome (+III) est un élément essentiel pour les organismes qui peut interrompre le métabolisme du sucre et provoquer des problèmes au cœur lorsque la dose quotidienne est trop faible. Le chrome (+IV) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer le cancer.

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation du chrome. Mais lorsque la quantité du chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par des cultures. En générale, les plantes absorbent uniquement le chrome (+III).

C'est peut-être le type essentiel de chrome, mais lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire ; Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait de rejet de produit dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.[10]

I.2.2.2.3 Nickel

Le nickel est connu de l'homme depuis des millénaires. Les hommes préhistoriques se servaient déjà du nickel contenu dans les météorites pour réaliser des objets usuels. Il a été ensuite utilisé pour la fabrication de pièces de monnaies au début de notre ère. Longtemps confondu avec l'oxyde de cuivre, il n'a été réellement identifié et isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Alex Cronsted. Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie. Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés. Les procédés hydro métallurgique (lixiviations acides ou basiques) pour aboutir de nos jours à une part de marché égale pour ces deux types de traitements.[12]

Dans un premier temps, nous nous attacherons à présenter un bref aperçu des minerais excitants. Ensuite nous étudierons une des applications industrielles les plus importantes de nickel : le nickelage, qui permet un dépôt de nickel sur des pièces métalliques. Mais avant cela nous nous tacherons de présenter quelques propriétés chimiques de cet élément dans le tableau I.01.

Tableau I.01 : Propriétés chimiques du Nickel [12]

Numéro atomique	28
Masse atomique	58.71 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.8
La masse volumique	8.9 g/cm ³ à 20 °C
Température de fusion	1453 °C
Température d'ébullition	2732 °C
Rayon atomique (Van De Waals)	0.124 nm
Rayon ionique	0.069 nm(+2) ;0.06 nm(+3)
Isotope	5

I.2.2.2.3.1 Impact sur la santé. [13]

L'homme utilise le nickel pour différents applications, la plus commune est l'utilisation du nickel comme composants de l'acier ou d'autres produits métalliques ; On peut le trouver dans des produits à base de métaux comme les bijoux. Les aliments contiennent naturellement de petites quantités de nickel. Le chocolat et les graisses sont connus pour en

contenir des quantités importantes. Notre consommation de nickel augmente lorsqu'on mange de grandes quantités de légumes provenant de sols contaminés. En effet, on sait que les plates assimilent le nickel. Les fumeurs ont des poumons qui voient passer de nickel que les non-fumeurs. Enfin, on peut trouver le nickel dans les détergents. L'homme peut être exposé au nickel en respirant, n buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminés par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel. En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut présenter un risque pour la santé. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir les conséquences suivantes :

- Augmentation du risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- Echec respiratoire
- Echec de naissance
- Asthme et bronchite chronique
- Réaction allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux)
- Problèmes cardiaques.

I.2.2.2.3.2 Risques environnementaux

Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols à la retombe après réaction avec l'eau de pluie. Il faut en général un certain temps pour éliminer le nickel de l'air. Le nickel peut aussi finir dans les eaux de surfaces quand il est présent dans les eaux usées. La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines. Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles sur les effets du nickel sur les organismes autres qu'humains. On sait que de hautes concentrations en nickel dans des sols sablonneux peuvent endommager les plantes et de hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel. Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de

cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries.[13]

I.3 Procédés de solidification/stabilisation

I.3.1 Principe

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

I.3.2 Maturité

Le procédé est actuellement commercialisé par plusieurs sociétés en France. Des centres de traitement fixes ainsi que des unités mobiles sont disponibles sur le marché. La solidification et la stabilisation on site font partie des techniques les plus utilisées pour les sols pollués par les métaux. La maturité de la solidification/stabilisation on-site ou ex-situ est beaucoup plus avancée que celle du procédé in-situ (notamment en prétraitement dans les centres d'enfouissement technique).

I.3.3 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. Par conséquent, les objectifs fondamentaux du traitement sont la réduction de l'impact négatif de la contamination sur l'environnement ainsi que l'obtention d'un produit ayant une intégrité structurelle. L'ensemble du processus de solidification/stabilisation est obtenu grâce à l'hydratation des constituants du ciment. La pâte, résultant du mélange du ciment anhydre (avec d'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/stabilisation est d'obtenir de meilleures caractéristiques physico mécaniques, un taux d'immobilisation des contaminants élevé, avec des dosages en ciment (liant le plus utilisé dans la technique de solidification/stabilisation).

I.3.3.1 Solidification

La solidification est un processus qui permet de transformer les déchets en solide de grande intégrité structurelle, c'est-à-dire avec une faible perméabilité et de bonnes caractéristiques mécaniques. La solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux des déchets mais le risque de dispersion des espèces toxiques dans l'environnement est limité au maximum et le contact déchets/environnement est réduit. [19]

I.3.3.2 Stabilisation

Où la fixation chimique consiste à réduire le potentiel polluant des déchets. Il s'agit en effet de transformer les espèces chimiques polluantes en composés stables, ayant un potentiel polluant faible, ou en composés retenus par des mécanismes d'absorption ou d'échanges d'ions, grâce à la formation de liaison chimique entre les polluants et les composés de la matrice. [20]

I.3.4 les critères d'admissibilités des déchets au centre de stockage

La législation fixe comme suite les critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage [21] : “ Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs et évolutifs, de plus ces déchets doivent être stabilisés à long terme .Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites en maximum et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ces caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés”.

Tableau I.02 : Critères d'admission des déchets ultimes [21]

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

I.3.5 Caractérisation des déchets stabilisés/solidifiés

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

L'étude approfondie s'agit de :

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

Selon les objectifs, les tests réalisés sont extrêmement divers. Les mesures de la résistance mécanique en compression ou en traction, le module d'élasticité, la densité, la tortuosité, la perméabilité et la porosité déterminent les caractéristiques physiques et mécaniques du déchet traité.

La diffraction des rayons X, la microscopie, optique ou électronique, la spectrométrie infrarouge, la spectroscopie de photoélectrons permettent d'étudier les phénomènes de fixation des polluants.

La compréhension des mécanismes de relargage nécessite de combiner la « disponibilité physique » des polluants à leur « disponibilité chimique ». La caractérisation physique du déchet déjà exposée est alors complétée par des tests de lixiviation dans différents contextes physico-chimiques.

En pratique cet exercice de caractérisation, refait sur de nombreux déchets traités par différents procédés, permet d'établir des outils du traitement des déchets à adopter en fonction de leurs caractéristiques.

I.3.6 Objectif de la stabilisation /solidification [14]

Les buts recherchés par la stabilisation/solidification sont donc les suivants :

- La transformation de déchet en un solide plus facile à transporter et à stocker.
- La diminution de la surface d'exposition à l'environnement des contaminants.
- La limitation de la solubilité des contaminants en cas de contact avec un fluide lixiviant.

Plusieurs techniques de stabilisation/solidification des déchets ultimes sont actuellement disponibles. La plus courante est celle qui utilise des liants hydrauliques.

I.3.7 Avantages de la stabilisation et de la solidification au liants hydrauliques- ciment

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

La simplicité de la mise en œuvre de ce procédé, la disponibilité des liants hydrauliques (ciment), son faible coût (tableau I.3), une résistance mécanique élevée, la capacité de rétention chimique des polluants à l’intérieur des phases (tableau I.4), une faible perméabilité et une durabilité relativement élevée ont rendu cette technique fiable pour la gestion des déchets ultimes.[15]

Tableau I.3 : Coût moyen de traitement des déchets industriels spéciaux (en DA/tonnes). [17]

Traitement	Coût moyen Hors Taxes en €/t
Neutralisation, précipitation, décantation	3330 DA
Régénération de résines	39330 DA
Déshydratation mécanique des boues	2880 DA
Solidification/stabilisation par liants hydrauliques	<u>3060 DA</u>
Vitrification [16]	450 à 4500 DA
Reconditionnement et enfouissement profond (après traitement)	900 DA pour les autres traitements par contre 3600 DA à 9000 DA pour la vitrification

Tableau I.4 : Résumé des différentes méthodes de gestion des déchets ultimes.[18]

	Méthodes	Stabilité chimique	Stabilité physique	Limite de la circulation d'eau
Déchets ultimes dangereux (boues industrielles d'hydroxydes)	Voie électrolytique : régénération des bains de traitement acides, alcalins, chromiques et cyanurés	Oui	Non	Non concerné
	Traitement physico-chimique de bains et boues : neutralisation, fixation, dé cyanuration de boues minérales et déshydrations	Oui	Non	Non concerné
	Incinération : les déchets liquides sont incinérés, ils sont valorisés en énergie lorsque l'installation le permet	Oui	Non	Non concerné
	Ajout de chaux pour ajuster le pH de la solution et précipiter les métaux	Oui	Non	Non concerné
	Vitrification	<u>Oui</u>	<u>Oui</u>	<u>Oui</u>
	Stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques (généralement le ciment)	<u>Oui</u>	<u>Oui</u>	<u>Oui</u>

I.3.8. La stabilisation/solidification à base des liants hydrauliques- Ciment

I.3.8.1. Généralités sur les liants hydrauliques

Un liant hydraulique est une poudre constituée de sels minéraux anhydres instable. En présence d'eau ils forment une pâte qui fait prise et durcit progressivement [7]. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux. Les matériaux pouzzolaneques, cendres volantes, scories, ciment au laitier sont souvent utilisés comme des liants hydrauliques.

Parmi les différents ciments, les plus utilisés dans la stabilisation/solidification des déchets sont le ciment portland artificiel (CPA) et le ciment portland aux ajouts (CPJ).[23]

I.3.8.1.1 Le ciment : Définition et étapes de fabrication

I. 3.8.1.1.1 Définition du ciment

Le ciment (du latin *cœmentum*, signifiant pierre non taillée) est une matière pulvérulente formant avec l'eau ou avec une solution saline une pâte plastique liante, capable d'agglomérer, en durcissant, des substances variées. Il sert à désigner aussi, dans un sens plus large, tout matériau interposé entre deux corps durs pour les lier.

I.3.8.1.1.2 Étapes de la fabrication du ciment

a) Les matières premières et leur extraction

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

Les principales matières premières (pierres calcaires, marnes crayeuses et schistes argileux ou argiles) sont extraites dans des carrières généralement proches de l'usine. Après un concassage primaire, les matières premières sont transportées vers l'usine où elles sont stockées et préparées. D'autres matériaux tels que la bauxite, le minerai de fer, le laitier de haut fourneau ou le sable de fonderie sont approvisionnés par d'autres sources. [23]

b) Stockage et préparation des matières premières

- **Stockage** : L'utilisation de halls de stockage dépend des conditions climatiques et de la quantité de matière fine (farine ou cru) produite par l'installation de concassage. Pour une usine d'une capacité de production de 3 000 tonnes/jour, ces bâtiments peuvent contenir de 20 000 à 40 000 tonnes de matériaux. Toutes les matières premières potentiellement nocives pour la santé des personnes ou l'environnement doivent être stockées et préparées dans les conditions particulières appropriées. [23]

- **Broyage** : Les matières premières, dans des proportions soigneusement contrôlées, sont broyées et homogénéisées de façon à former un mélange de composition chimique requise. Dans la voie sèche et semi-sèche, elles sont broyées en poudre fine et séchées principalement à l'aide des gaz chauds du four et/ou de l'air d'exhaure du refroidisseur. Un four auxiliaire peut être nécessaire pour fournir le complément de chaleur nécessaire si les matières premières contiennent une forte proportion d'humidité et pour le démarrage du four. Le broyage humide est réservé aux matières premières préparées en voie humide ou semi-humide. Leurs composants sont broyés avec de l'eau pour former une pâte. Pour obtenir le degré de finesse requis et satisfaire aux critères de qualité actuels, les industriels privilégient l'utilisation d'installations de broyage en circuit fermé. [23]

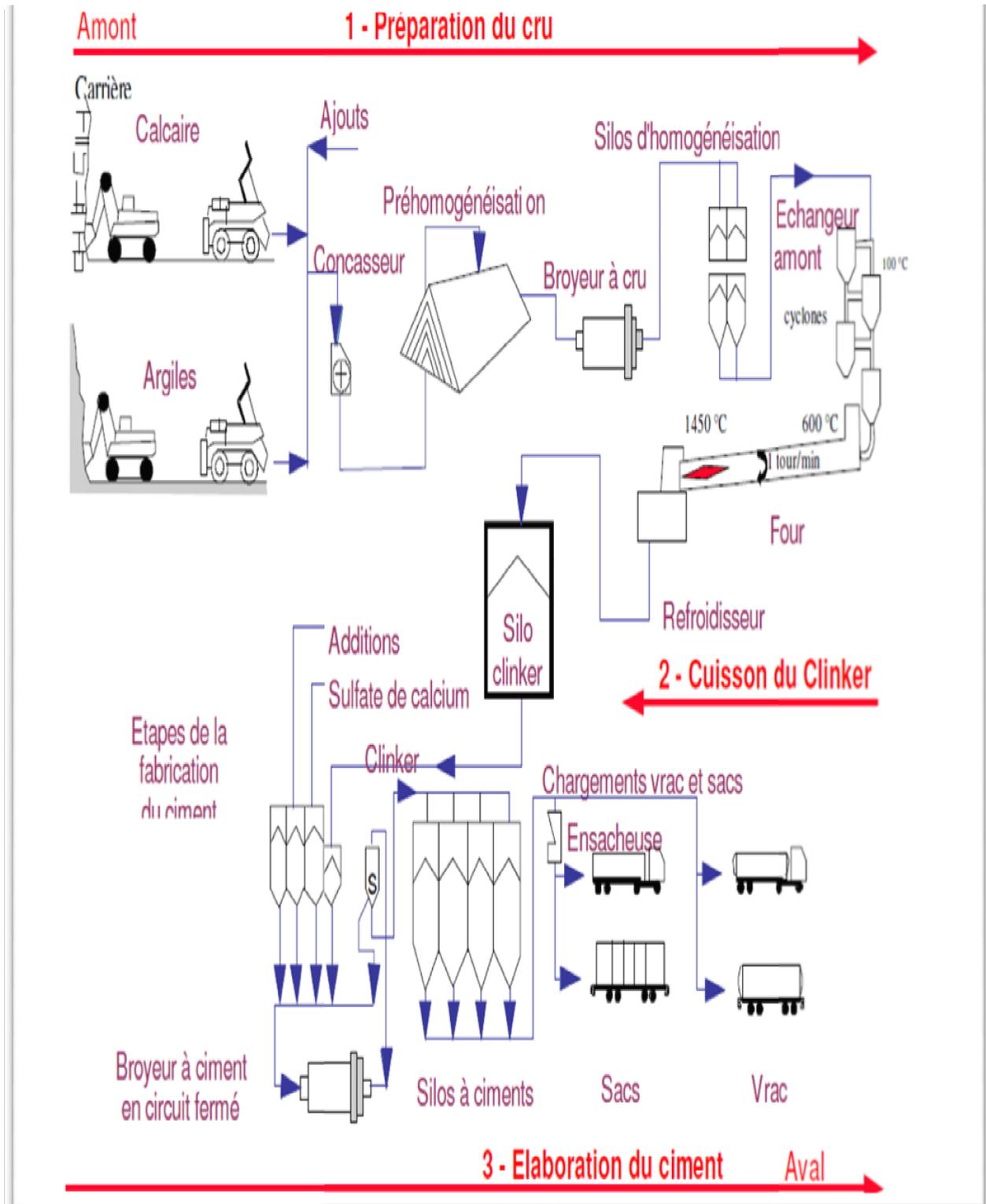


Figure I.01 : schéma de fabrication du ciment [23]

c) Homogénéisation

En sortant du broyeur, le cru ou la pâte doivent être malaxés et homogénéisés une nouvelle fois pour que le mélange acquière sa rhéologie optimale avant introduction dans les différents types de four. Le cru est homogénéisé et stocké dans des silos, la pâte dans des cuves ou dans des silos. [23]

d) Cuisson du clinker

Il s'agit de l'opération la plus importante du procédé de fabrication en termes de potentiel d'émissions, de qualité et de coût du produit. Le cru (ou la pâte pour la voie humide) est introduit dans le four où il est séché, décarbonaté et clinkérisé pour donner le clinker, ce dernier est refroidi par l'air avant d'être stocké. Pendant la cuisson de clinker, de hautes températures sont requises pour transformer le cru en clinker. La température de la charge du four dans la zone de clinkérisation des fours rotatifs doit impérativement être maintenue entre 1 400 et 1 500 °C et celle de la flamme à 2000 °C environ. Le clinker doit également cuire en milieu oxydant ; c'est pourquoi un excès d'air est requis dans la zone de clinkérisation d'un four à ciment. Dans tous les fours, les gaz résiduels traversent un équipement de réduction de la pollution de l'air (filtre électrostatique ou filtre à manches) avant d'être envoyés vers la cheminée principale. Dans la voie sèche, la température des gaz peut être relativement haute et cette chaleur peut être réutilisée dans le broyeur à cru quand il est en marche (fonctionnement compound). Quand il est arrêté (fonctionnement direct), les gaz passent en général dans une tour de conditionnement où ils sont refroidis par un brouillard d'eau avant de passer dans le collecteur de poussières, à la fois pour réduire leur volume et pour améliorer leur aptitude à la séparation.

Tous les composants organiques des matières premières peuvent libérer du monoxyde de carbone mais celui-ci peut aussi apparaître en cas de combustion incomplète du combustible. Les matières premières rejettent du monoxyde de carbone pendant le préchauffage ; ce gaz est rejeté avec les gaz résiduels du four.

Le refroidisseur à clinker fait partie intégrante du four et a une influence déterminante sur les performances et l'économie de l'installation de préparation à hautes températures. Sa fonction est double : valoriser le maximum de chaleur dans le clinker chaud (1 450 °C) pour le recycler dans le procédé et abaisser la température du clinker à un niveau compatible avec le bon fonctionnement des équipements aval. [23]

e) Broyage et stockage du ciment

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

Le ciment Portland est obtenu par broyage et mélange de clinker et de sulfates comme le gypse et l'anhydrite. Les ciments composés contiennent d'autres constituants comme du laitier granulé de haut fourneau, des cendres volantes, des pouzzolanes naturelles ou

artificielles, des calcaires ou des fillers inertes. Ces constituants sont broyés avec le clinker ou doivent être séchés et broyés séparément (les stations de broyage peuvent être implantées ailleurs que sur le site de production du clinker). Le type de ciment à fabriquer détermine le choix du procédé et celui de l'installation de broyage. L'aptitude au broyage, l'humidité et le comportement à l'abrasion des constituants du type de ciment fabriqué sont tous particulièrement importants. Les différents types de ciments sont stockés dans des silos différents, mais il faut souvent plusieurs silos pour stocker un type donné de ciment. Cependant grâce aux nouvelles conceptions, il devient possible de stocker des ciments différents dans un même silo.

f) Conditionnement et expédition

- Expédition en sacs : de 25, 35 ou 50 kg et l'ensachage atteint fréquemment 90 T/h.
- Expédition en vrac : où l'extraction se fait sous le silo sur pont bascule par manches. [23]

I.3.8.1.1.3 Propriétés du ciment anhydre

Mélangé à l'eau, le ciment forme une pâte qui se solidifie dans l'air ou sous l'eau, d'où sa qualification de «liant hydraulique», qualité qu'il partage avec les chaux hydrauliques, par opposition aux chaux aériennes qui ne durcissent pas sous l'eau. Ce phénomène (durcissement dans l'air ou sous l'eau) résulte de l'hydratation du ciment. La présence d'eau au voisinage des grains de ciment est donc nécessaire pour que ce phénomène puisse se poursuivre ; or, il dure plusieurs semaines. D'où l'importance d'éviter la dessiccation prématurée par une protection du béton contre l'évaporation. La quantité d'eau strictement nécessaire à l'hydratation du ciment est d'environ 30 % de la masse du ciment. Le ciment est une poudre dont on peut mesurer la masse volumique absolue, la granulométrie, et la surface spécifique. La masse volumique absolue varie de 2.90 à 3.20 g/cm³ suivant les constituants du ciment. L'intervalle granulaire va de 0 à 200 µm. La détermination de la surface spécifique est une façon de mesurer la réactivité des ciments. Plus la surface spécifique est grande, plus il y a de grains fins et plus le ciment réagit vite.

I.3.8.1.1.4 Caractérisation du ciment

Le ciment anhydre est composé de clinker, de gypse et dans certains cas de constituants secondaires aussi appelés ajouts. Les ciments naturels sont réalisés à partir de roches où argiles et calcaires sont déjà naturellement mélangés alors que les ciments artificiels, concernant presque toute la production, sont obtenus par cuisson à haute température d'un mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20 %). Différentes compositions de ciment associées à des identifications appropriées sont utilisées : [24]

- CEM I (CPA) : clinker > 95%
- CEM II /A et /B (CPJ) (constituants 2aires) : clinker > 65%, ajouts < 35%
- CEM III /A et /B (CHF) (hauts fourneaux) : laitiers 40-75%
- CEM III/C (CLK) (laitiers au clinker) : clinker < 20%, laitiers > 80%
- CEM IV /A et /B (CPL) (pouzzolanes) : clinker 45-90%, pouzzolanes 10-55%
- CEM V /A et /B (CLC) (laitiers et cendres) : clinker 40%, cendres 18-31%, laitiers 18-31%

Les propriétés hydrauliques d'un ciment (son pouvoir liant et durcissant) sont caractérisées selon la norme NF P 15-301 du 01.07.1994, par la résistance en compression simple (R_c) minimale qui est exprimée en MPa (garantie à 95%). Après 28 jours de durcissement en ambiance humide ou sous eau non circulante, à 20°C, elle est mesurée sur un mortier normalisé (mortier constitué en masse, d'une partie d'eau, pour deux parties de ciment et six parties de sable siliceux normalisé : sable de Leucate. Statistiquement, plus de 90% des R_c doivent être inférieures à la R_c maximale de la classe. Trois classes ont été définies :

- Classe 32,5 : $32,5 < R_{c28j} \text{ (MPa)} < 52,5$
- Classe 42,5 : $42,5 < R_{c28j} \text{ (MPa)} < 62,5$
- Classe 52,5 : $52,5 < R_{c28j} \text{ (MPa)}$

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 $0,35 < E/C < 0,90$. Au-dessous de 0,35, l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre ; au-dessus de 0,90, l'eau en excès reste dans les capillaires.

I.3.8.1.1.5 Hydratation du ciment portland

Les caractéristiques physiques de la matrice cimentaire, 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 du rapport 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 et la résistance à la

compression en fin de prise. On prend 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. [30].

Dans le tableau I.05 on présente les principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.[31]

Tableau I.05. Liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.[31]

Dénomination	Formule chimique	Notation
Portlandite	Ca(OH)_2	CH
Silicate de calcium hydraté	$(\text{C-S-H}) (\text{CaO})_x \text{SiO}_2 (\text{H}_2\text{O})_y$	C-S-H
Trisulfoaluminate de calcium hydraté	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot (\text{CS})_3 \cdot \text{H}_{32}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot (\text{CS})_3 \cdot \text{H}_{32}$
Monosulfoaluminate de calcium	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot \text{H}_{12}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CS} \cdot \text{H}_{12}$
Aluminate dicalcique hydraté	$(\text{CaO})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8$ C_2AH_8	C_2AH_8
Aluminate tricalcique hydraté	$(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ C_3AH_6	C_3AH_6
Aluminate tétracalcique hydraté	$(\text{CaO})_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{13}$ C_4AH_{13}	C_4AH_{13}

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 (alite (C3S), bélite (C2S), célit I (C3A), célit II (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 solvatation ou de cristallisation. Les mécanismes d'hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants. [32]

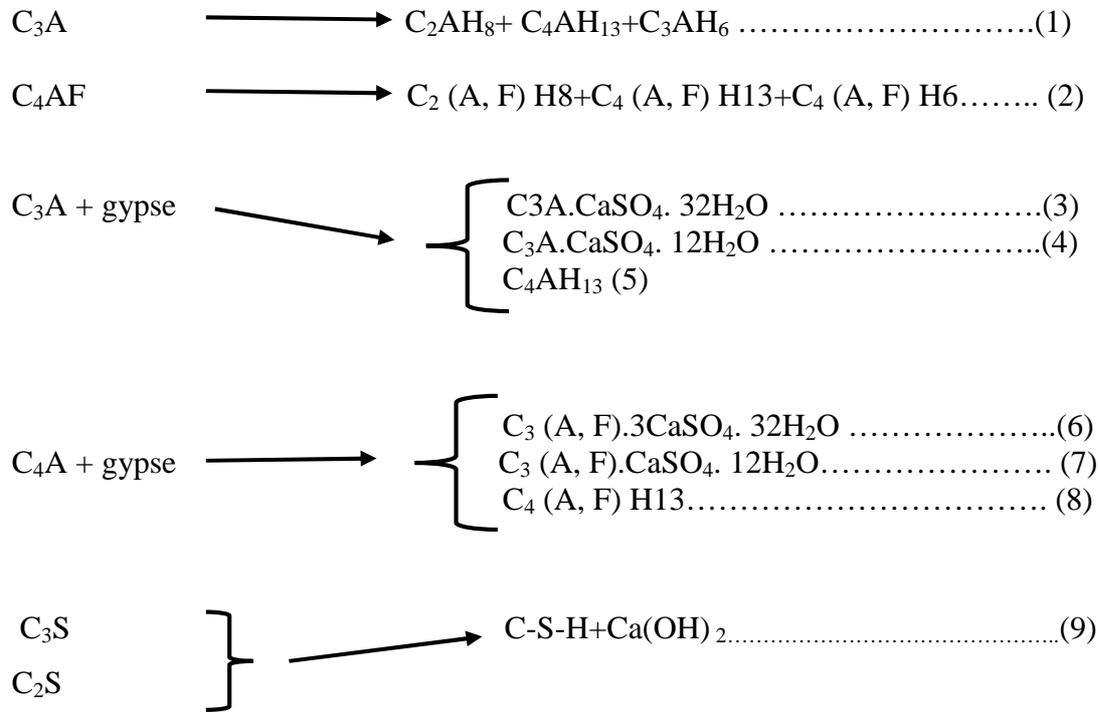


Figure I.02 : L'évolution des principaux constituants lors de l'hydratation du ciment. [32]

Les aluminates C_3A et C_4AF 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 (C_3A) et se transforme en monosulfates (4 et 7). Le C_3A réagit avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (5 et 8). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste. [33]

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 (C-S-H) selon sa composition stoechiométrique 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. [25]

I.3.8.1.2 Production des poussières de four de cimenterie CKD

i. Généralités sur les poussières de four

Deux types de rejets sont habituellement générés lors de la fabrication du ciment : les poussières de four de cimenterie (CKD) et les rejets gazeux. Les poussières se divisent en deux catégories : d'abord les émissions locales issues de l'exploitation des carrières, du transport, du stockage, et de l'expédition du ciment. En général, ces dernières n'affectent que l'environnement interne de l'usine. La deuxième catégorie concerne les poussières émises par les gaz d'échappement des cheminées provenant du four et des broyeurs.

En outre, la production des CKD peut entraîner une diminution voire éliminer les métaux toxiques tels que les métaux lourds du ciment. Cette réduction est assurée essentiellement par le cycle des volatils dans le four lors de la fabrication du ciment.

En effet, l'alimentation du four en matières premières et en combustible, génère habituellement des composés mineurs volatils, essentiellement des composés de potassium, de sodium, de soufre, et de chlore [25]. Ces produits à l'état vapeur dans les zones les plus chaudes du four se condensent dans les zones les plus froides [26] en fonction de la durée et des conditions de cuisson, ainsi que des espèces chimiques présentes.

Ce phénomène de cycle des volatils se développe seulement dans une partie bien délimitée du four. Les vapeurs en se condensant sur les particules de poussières vont soit, être entraînées par le flux gazeux en dehors du four (Cycle ouvert), soit ramenées vers les zones chaudes ou elles se transforment en vapeur (Cycle fermé) (Figure I.03).

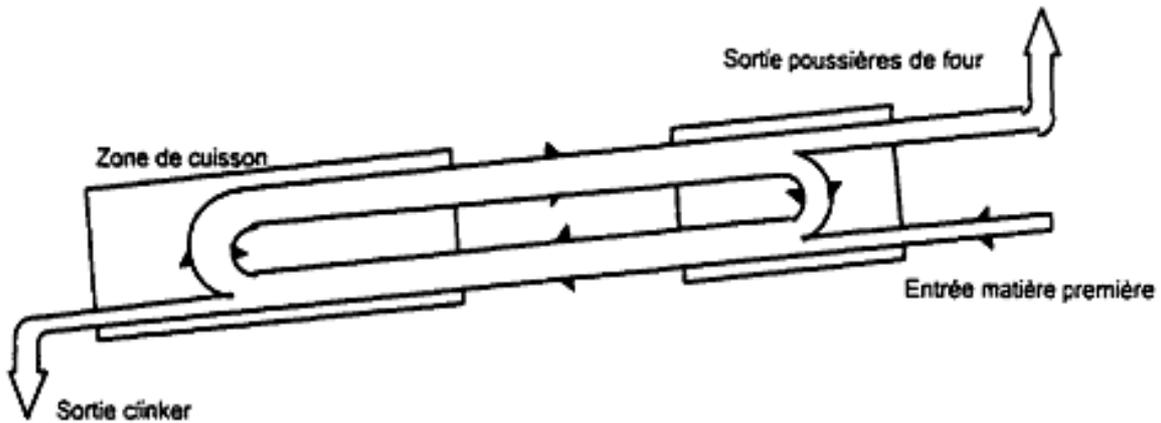


Figure I.03 : Schéma du cycle des matières volatiles dans le four (SAMET, 1995).[25]

ii. L'utilisation de CKD

ii.1 la stabilisation des sols

La valeur des CKD ne se limite pas à son utilisation en tant que matière première pour le retour dans le four à ciment ou comme additif dans un ciment portland mélangés. CKD est également utilisé dans une variété d'autres applications telles qu'elles ou en combinaison avec d'autres additifs. Des méthodes pour la détermination et l'évaluation des caractéristiques de CKD adaptées à diverses applications sont données dans la norme ASTM D5050 Guide standard pour l'utilisation commerciale de la poussière de four de cimenterie CKD. Car de la teneur en chaux libre et de sa capacité à accroître l'efficacité d'autres stabilisants tels que des cendres volantes, CKD a été largement utilisé comme liant dans le sol stabilisé base et applications Embase de chaussées. (Figure I.04)



Figure I.04 : Construction d'un revêtement de base en utilisant le CKD (l'Amérique).

ii.2 Stabilisation / Solidification des déchets

L'utilisation de CKD a également été rapporté dans un certain nombre de projets de solidification / stabilisation, principalement dans rattrapage les actions et les installations de gestion des déchets dangereux centrales. La qualité d'absorption de la poussière, le long à sa nature très alcaline rend très efficace pour le traitement des déchets. Conner (1990) est allé dans les détails sur la chimie et l'applicabilité de l'IRC dans la stabilisation des sols et des boues, y compris plusieurs études de cas. Un document par Mackay et Emery (1992) décrit la stabilisation de les sols et les boues contaminées dans lequel CKD est utilisé en conjonction avec d'autres produits à base de ciment tels que le ciment de laitier, de la poussière de four à chaux, les cendres, la chaux hydratée et de ciment portland voler.

Plusieurs utilisations de CKD pour la stabilisation / solidification des déchets spécifiques ont été proposés depuis plusieurs décennies. Coccozza (1977) et Holley (1992) breveté des procédés dans lesquels les gaz de combustion résidus de désulfuration sont traités pour produire, des solides de lixiviation résistant stables. Ader et Al (1989) ont proposé un procédé pour la stabilisation des mercures qui contient déchets bien que Kigel et al (1994) ont développé un traitement de déchets de minerai de chrome en utilisant CKD. Funderburk

(1990) a proposé une méthode de solidification et d'immobilisation des déchets dangereux dans une organique matrice à l'aide CKD comme l'un des composants et Weszely (1996) ont proposé un processus général sur la solidification de déchets dangereux.

Au port de Richmond sur la baie de San Francisco, CKD a été utilisé dans le cadre d'un sédiment rentable programme d'assainissement. Le CKD a été utilisé pour transformer les sédiments contaminés dragués dans un marais et rivage dans un remplissage d'ingénierie. Environ 5.100 mètres cubes de matériaux traités ont été réutilisés en tant que matériau Embase structurel pour un stationnement asphalté (Bourne, 2007).

Le tableau I.06 présente une liste partielle des déchets qui peuvent être traités avec CKD.

Tableau I.06 : - Liste partielle des déchets dangereux traités par CKD (Source USET)

Déchetsaqueuses	Les déchetshuileux
Métauxlourds	Les déchets liquides organiques et inorganiques
Déchetspétroliers	Contamination des sols
Boues de forage	Les déchets figuratifs

ii.3 Méthodes usuelles de gestion des CKD

Les méthodes de gestion des poussières de four de cimenterie actuellement utilisées sont : Le recyclage, le traitement et le retour au four, l'entreposage et/ou la réutilisation. Un sondage effectué en 1991 sous l'égide de Portland Cernent Association (PCA) a montré que 97 % des cimenteries entreposaient leur sous-produit dans des décharges, soit sous forme d'amoncellement ou carrément dans des bassins. Afin d'apprécier et de juger ces méthodes, il semble utile d'en faire une brève description. [27]

a) Les décharges : L'entreposage est fait, dans ce cas, au-dessous du niveautopographique entre plusieurs couches de terre ou de matériaux meubles. Souvent l'exploitation, pour cette fin, est focalisée dans la portion retirée de la carrière de calcaire ou d'un ravin proche. Cette technique représente 52% des unités de gestion des déchets industriels.

b) Les amoncellements (piles) : Contrairement aux décharges, l'entreposage peut être au-dessus du niveau topographique ou non, et peut être contenu dans une carrière. Les CKD sont accumulées dans une région donnée où, généralement, un ensemencement et un

développement de certaines espèces végétales est plausible après mise en place sur les tas d'une couche de terre végétale.

Cette particularité peut être illustrée par l'exemple de la cimenterie AshGrows située à Inkoma, USA où les monticules accumulés, au cours des années, recouverts de schistes ont étéensemencés avec certaines espèces végétales. En conséquence des résultats de réhabilitation obtenus, cette technique a été adoptée par 43 % des unités présentant une problématique similaire.

c) **Les bassins (Ponds) :** Ce type d'unité de gestion des déchets est assez rare et consiste à stocker les CKD sous l'eau. Cependant, l'inconvénient de ce genre d'unité est le maintien d'une charge hydraulique de façon permanente sur les poussières, pouvant entraîner la migration de contaminants vers les eaux souterraines.[27]

I.3.9. Comportement des déchets stabilisés / solidifiés(s/s)

I.3.9.1 Comportement à la lixiviation

Le comportement des matériaux stabilisés/solidifiés vis-à-vis de l'eau va avoir un rôle primordial. En effet, l'eau, en s'introduisant dans la matrice solide poreuse, perturbera l'équilibre établi durant la solidification et initialisera un processus de relargage des polluants dans l'environnement, c'est le phénomène de lixiviation.

A l'intérieur des pores de la matrice solide existe une solution (eau des pores) éventuellement en contact avec une phase gazeuse (de l'air par exemple). La présence d'alcalins (ions Na^+ et K^+) en grandes concentrations dans cette solution interstitielle entraîne un pH élevé aux environs de 13. Lors de contact de la matrice avec une phase liquide externe, les étapes suivantes se succèdent : Les alcalins très mobiles sont "rapidement" relargués en abaissant le pH dans l'eau des pores de la matrice cimentaire. Une fois que le calcium issu de la portlandite est relargué, le pH diminue de nouveau et on assiste à une décalcification lente et progressive des $C-S-H$ qui se dissolvent. Ces différentes dissolutions provoquent des modifications dans la microstructure de la matrice solide.

En ce qui concerne les éléments mineurs, tels que les métaux lourds, plusieurs auteurs ont mis en évidence le contrôle du relargage par la solubilité des espèces dans le contexte chimique de la solution des pores d'une part, et par évolution du pH à l'intérieur de la matrice d'autre part, notamment près de l'interface matrice - lixiviant.

Deux cas limites doivent donc être distingués pour l'évaluation du comportement à long terme des matériaux à base de liants hydrauliques contenant des déchets ; les espèces

dont la solubilité est indépendante des conditions physico-chimiques et les espèces dont la solubilité dépend du contexte et plus particulièrement du pH (cas des métaux amphotères).

I.3.9.2. Méthodologie d'évaluation

Selon la définition réglementaire, “ 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 ”.

L'objectif d'évaluation environnementale est de vérifier le maintien des performances du matériau s/s afin de s'assurer que les procédés utilisés ne consistent pas en une simple dilution des polluants dans une matrice inerte. Par ailleurs, il faut aussi vérifier que les objectifs techniques du procédé de S/S tels que l'amélioration de la rétention physico-chimique des polluants et des propriétés physiques du déchet sont atteints à courts et longs termes.

Aujourd'hui, nous ne pouvons plus envisager une valorisation d'un déchet dans un scénario impliquant un contact avec un lixiviant sans avoir au préalable l'étude de son comportement dans de telles conditions. C'est dans cette optique qu'a été élaborée la norme européenne ENV 12-920 qui a pour but de déterminer le comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées pour pouvoir prédire son comportement à long terme. Il faut noter que si le déchet subit un traitement ou participe à la formulation d'un matériau avant son utilisation dans un scénario bien défini, l'évaluation du comportement doit porter sur le déchet traité.

I.4 Description de l'UNITÉ BCR

L'unité de coutellerie de Bordj-Ménaïel est une filiale de groupe BCR, a été créée en 1977 suite à un accord entre l'état algérien et son homologue suisse.

Le groupe BCR (boulonnerie, coutellerie, robinetterie) est l'unique entreprise nationale utilisatrice de l'acier inoxydable.

L'unité coutellerie de Bordj-Ménaïel (ORFEE) fait partie du groupe BCR. Ses objectifs sont naturellement pour :

- ❖ Satisfaction progressive d'une part importante de la demande nationale en produits finis dans le secteur de la mécanique.
- ❖ Dégager une rentabilité satisfaisante à partir de l'ensemble des moyens de l'exploitation.
- ❖ Valoriser au mieux et veiller au développement des ressources humaines disponibles sur le marché national.

I.4.1 Généralités sur les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables se présentent en plusieurs familles dans la composition chimique et les propriétés physiques et mécaniques différentes sensiblement, en plus leurs présentations en tant que produits sidérurgiques, elles sont à peu près aussi variés que celles des aciers ordinaires si nous multiplions le nombre de nuances par le nombre de formes possibles, nous constaterons que le monde des aciers inoxydables se présente de façon complexe. De surcroît si le facteur déterminant le choix est en règle générale, la résistance à la corrosion pour les produits plats, les produits longs, le choix résulte d'un compromis entre les caractéristiques physiques, mécaniques et la corrosion parfois, le facteur déterminant peut être d'ordre physique tel que l'absence de fragilité à basse température ou encore au magnétisme et enfin plus rarement au coefficient de dilatation.

Les aciers inoxydables sont essentiellement des alliages Fer-Carbone renferment des additions massives de Chrome ou des additions simultanées de Chrome et de Nickel.

I.4.2 Structure et caractéristiques des aciers inoxydables

I.4.2.1 Influence des différents éléments d'alliages sur la structure

Lorsque nous chauffons le Fer pur dont la structure à la température est cubique centrée (Fer ou ferrique), il subit une transformation allotropique à 910°C.

T > 910 °C la structure devient cubique à face centrée (Fer ou austénite), cette structure persiste jusqu'à la température de 1400 °C environ à laquelle une nouvelle transformation allotropique aura lieu. Le Fer a une structure cubique centrée. Cette variation allotropique qui existe au-dessus de 1410 °C est appelée Fer, l'ajout des éléments d'addition à l'acier tel que le Chrome-Nickel, influent sur les différents domaines des phases.

I.4.2.2. Caractéristiques physiques des deux métaux inoxydables

Les caractéristiques physiques de ces métaux inoxydables sont représentées dans le tableau 07.

Tableau I.07: Propriétés physiques des deux aciers inoxydables **X8Cr17** et **X5CrNi18/9**. [28]

Nuance	Masse Volumique Kg / m.m ³	Module D'élasticité 10.10N / m.m ³			Coefficient dilatation linéique		Conductivité thermique W / m. °c	Capacité thermique massique	Résistivité	Magnétisme
		Traction		Torsion	100°c	300°c				
		200°c	300°c	20°c		20°c				
X8Cr17	7.7	220	205	81.5	0	0	30	0.46	70	Oui
X5CrNi18 /9	7.9	200	179	84	16.0	17	15	0.5	72	1.02

I.4.2.3. Composition chimique des deux aciers

Les **Tableaux I.08 et I.09** montrent les résultats de composition chimique obtenus par le laboratoire d'analyse de l'unité des deux aciers :

Tableau I.08 : Composition chimique de l'acier **X5CrNi18/9**. [28]

Eléments	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Mo	Cu	Nb	Ti	N
C. chimique	0,0502	17,76	8,15	0,323	1,48	<0,001	<0,001	0,297	0,310	<0,001	0,00476	0,06

Tableau I.09 : Composition chimique de l'acier **X8Cr17**. [28]

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cu	Nb	Ti	N	Cr
C. chimique	0,0629	0,453	0,281	<0,001	<0,001	0,0285	0,137	<0,001	0,00262	0,0531	16,60

D'après les deux tableaux, nous remarquons que la composition des deux (02) aciers est différente en éléments suivants : Ni, Cr, Mn, Si et Cu.

I.4.2.4. Différents groupes d'aciers inoxydables

- **Acier ferrique (X8Cr17)**

L'observation microscopique, nous a permis de mettre en évidence la structure complètement ferrique de l'acier à base Fer-Cr dont la teneur en carbone et de 0,08% de Cr.

La structure de cet acier n'est pas sensiblement modifiée par le réchauffage ou le refroidissement. Il reste par conséquent essentiellement ferrique et toujours magnétique. Il ne

durcit que légèrement à la trompe et seulement à un degré modéré au travail à froid. Il est doué d'une résistance relativement élevée et après un recuit convenable d'une bonne ductilité.

- **Acier austénitique (X5CrNi18/9)**

L'acier austénitique est un acier à base de Fer, Cr et Ni dont la teneur en carbone est de 0,005%, de 9% de Ni et de 18% de Cr, un acier non magnétique, il peut être durcit par la trompe mais il est cependant possible de l'écrouir par le travail à froid qui le rend légèrement magnétique, soumis au recuit et acquière un plus haut degré de ductilité et de ténacité que les aciers ordinaires au carbone.

I.4.3 Processus de fabrication

- **Moulage** : Transformation mécanique, les déchets produits sont de la même nature que la matière première (acier).
- **Argentage** : l'opération se fait en plusieurs étapes, nous citons essentiellement: Attaque acide, Dégraissage : chimique et électrolytique, Nickelage, Pré-argentage, Argentage.

I.4.3.1 Description de la zone d'argentage

L'opération d'argentage se fait en plusieurs étapes qui sont :

- **Préparation des outillages** : Les outillages sont plongés dans un bain d'attaque acide qui se compose d'une solution HCl, après un rinçage dans un bain H₂O déminéralisée nous faisons les passer dans un bain du dégraissage chimique dont la composition est inconnue puis dans un bain du dégraissage électrolytique (composition inconnue). Les outillages sont rincés pour la deuxième fois avant qu'ils soient plongés dans le bain de nickelage.
- **Nickelage** : pour que l'argent se fixe sur la surface des outillages il faut que ce dernier subisse l'opération de nickelage qui se fait dans un bain dont la composition est la suivante : NiCl₂.6H₂O, HCl, Anode de Ni.
- **Pré-argentage** : après le nickelage nous rinçons les outillages puis nous procédons à au pré-argentage dont la composition du bain est la suivante : KAg(Cn)₂.KCn, Anode d'argent, Brillanteries (composition inconnue), Sel de base (composition inconnue).
- **Argentage** : cette opération suit directement celle de pré-argentage. La composition de bain d'argentage est la même que la précédente avec des concentrations plus élevées, enfin les outillages sont rincés deux fois avec l'eau déminéralisée. Le schéma de la zone d'argentage est représenté dans la figure I.05.

Bain d'attaque acide avec HCl	Rinçage avec H₂O	Bain de dégraissage chimique	Bain de dégraissage électrolytique	Rinçage avec H₂O	Bain de Nickelage NiCl₂ 6H₂O HCl Anode de Nickel	Rinçage avec H₂O	Bain de pré-argentage K Ag(Cn)₂ K Cn Anode d'argent brillanteries sel de base	Bain d'argentage
--------------------------------------	------------------------------------	------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---	------------------------------------	---	------------------

Figure I.05. Schéma de la zone d'argentage.

I.4.3.2 Zone d'épuration

La saturation des bains de la zone d'argentage nécessite de stocker les rejets dans deux fosses, une est destinée au stockage des solutions basiques et l'autre pour les solutions acides.

Le traitement des rejets se fait dans un bac, pour le concentré acide le traitement se fait avec la solution de NaOH. Par pour le concentré basique, s'il y a présence de Cyanure (Cn) nous devons procéder à un traitement préliminaire avec de l'eau de NaClO avant d'ajouter la solution de HCl. [28]

Les solutions traitées passent dans le filtre à pression tout en récupérant d'une sortie le déchet sous forme d'une boue et l'eau d'évacuation d'une autre sortie. La zone d'épuration et le filtre à pression sont schématisés respectivement dans les **Figure II.06** et **Figure II.07**.

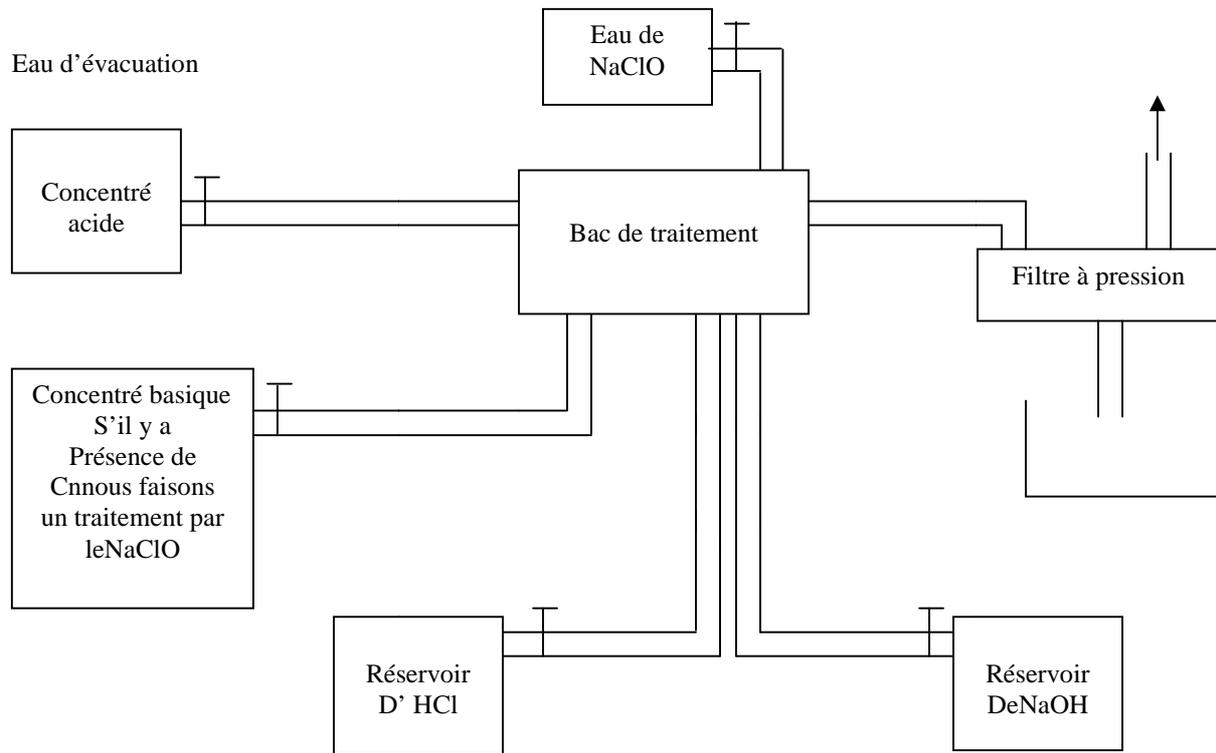


Figure I.06 : Schéma de la zone d'épuration. [28]

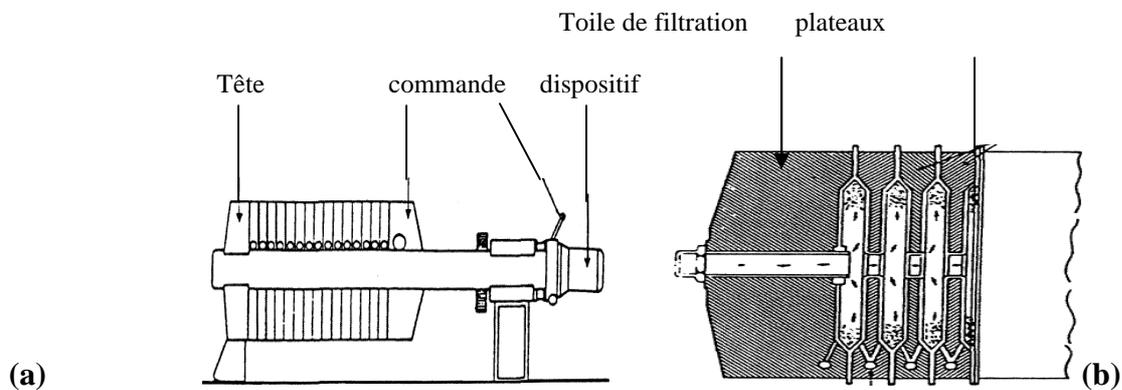


Figure I.07 : (a) Schéma simplifié d'un filtre-presse et (b) détail de plateaux (Emilien kollerDunod). [29]

I.4.4 Déchets de l'unité de BCR de Bordj-Ménaiel

Les déchets de l'unité proviennent essentiellement de la zone d'argantage et qui sont traités dans la zone d'épuration, le déchet récupéré est sous forme d'une boue humide, il est

stocké dans des grands sacs en plastique qui sont préservés dans des conteneurs en métal dans une décharge propre à l'unité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUES

- [1] : MEHU, J. ET PERRODIN ,Y. Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés. Villeurbanne (Fr) : RE.CO.R.D, 1991.128 p, Rapport N° 91-302.
- [2] : FNADE : MURIEL,Morcet. Eco-profil du stockage des déchets dangereux en sites collectifs en France.
- [3] : Gwenaëlle Brons-Laot, thèse en science et technique de l'ingénieur/2002 institut nationale des sciences appliquées de Lyon, page 48,49.
- [4] : Journal officiel de la république algérienne N° 27 : 4 rabie et aoul 1426 13 avril 2005.
- [5] : Copyright © 1998-2008, Lentech : traitement de l'eau et de l'air.
- [6]: CONNER, J. Chemical fixation and Solidification/Stabilization Of hazardous wastes. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.p692.
- [7] : AFNOR. Liants hydrauliques :définition, classification et spécification des ciments. NF p15-301, Paris : AFNOR ?1981 ? PP 1-11.
- [8] : BOUHIDEL, Mona. «Application d'analyse du cycle de vie (acv) pour un développement durable : cas des cimenteries algériennes», Mémoire Magister, 2009.
- [9] : ICR Research-corporate, profiles, International, cement Review, 2008, August, pp. 18-29.
- [10] : KADEM, D. Evaluation et comportement des métaux lourds(cd – cr- cu- ni-pb et zn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (el-Hajar-Annaba –Algérie). Influence de la végétation sur la dynamique de ces métaux, thèse, université Mentouri de CONSTANTINE ,07/2005, page 11, 12, 1315, 17,21.
- [11] : BERNARD, M. Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisations, livre 1997, page 23.
- [12] : LOUCOURCELLE, LOUIS. Nickelage chimique (M1565+. Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques.07/1997.13p.
- [13] : NGÖ,C. et REGENT,A. Déchets et pollution, édition Dunod, 2004.
- [14]: SHRIF, T. SOLARS, .J. Montgomery, D. et Perry, R. The Use of Activated Charcoal and Tetra-Alkyl ammonium-Substituted Clays in Cement-Based Stabilization/solidification of Phenols and Chlorinated Phenols. In: Coté , P.L. GILLIAM,T.Environmental Aspects of stabilization and solidification of Hazardous and Radioactive Wastes. Philadelphia: ASTM, 1989, pp.273-286

- [15]: BARTH, E. PERCIN. AROZARENA, M. ZIELENIEWSKI, J. DOSANI, M. MAXEY, HR. HAKANSON, S.PRYATELY, C.WHIPPLE, T. KRACITZ, R. CULLINANE, M. JONES JR, L. MALONE, P. (1990) Stabilization and solidification of Hazardous Wastes. US-EPA, Noyes Data Corporation. New Jersey
- [16] MEHU, J. BAZIN, Gr. C.-VOLATIER, L. (2004) Classification réglementaire et éco comptabilité des déchets. Les techniques de l'ingénieur Doc.G2 030.
- [17] : Brunet JF (2000) Drainage Miniers Acides- Contraintes et remèdes-Etat des connaissances. Editions de BRGM (ISBN/ 2-7159-0926-8°.Orléans.
- [18] : MIJINO, V. (2007) Modification de la composition de déchets métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation, Dissertation, thèse de doctorat, université de' Limoges.
- [19] FREEMAN, H. M HARRIES, F. Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics. In: Hazardous waste remediation - Innovative treatment technologies. Pennsylvanie (USA), p.261, (2005).
- [20] : MOYEUX. V., Evaluation des procédés de stabilisation, la démarche française. In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, p.49, (2001).
- [21] : Arrêtés du 18 février 1994. Journal officiel de la République Française, 26 avril 1994, NOR : ENVP9430072A et 3A, p. 6117-24.
- [22] : Dreux, G. Béton hydraulique- composition des bétons. In : Techniques de l'ingénieur, 1987, pp.1-14.
- [23] : COMMISSION, E. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles industries du ciment, de la chaux et de la magnésie. Ministère de l'énergie et du développement durable et de la mer en France, Paris, p. 10-121, (2010).
- [24] : Normalisation Française. P 15-301. Paris : AFNOR, 1994, pp.1-11.
- [25] : KLEMM, W. 1993, " Cement kiln dust: a look at its uses and characteristics ", Proceedings of the 29th International cement seminar, U.S.A.
- [26] : Al-Shaded, Sabah. HAMAD, O. 2009, "Investigation of cement dust from Iraqifactories", PhD. Thesis, University of Technology.
- [27] :HATIMI, Imad Eddine. Mémoire de maîtrise et sciences appliqués, Génie civil, Sherbrooke(Québec), Canada, Janvier 1999.
- [28] : Documents internes de BCR.
- [29] : KOLLER, Emilien. Schéma simplifié d'un filtre-presse, EditionDunod, 2004. 168 p.
- [30] : SAUSSAYE, L. Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects Géotechniques et

Physico-chimiques des perturbations de la solidification, Thèse de doctorat, Université de Caen, (2012).

[31] : XUAN .V.U, YANN. M, LAURENT .D, ERIC. B., Comportement du béton sous fortconfinement : effet du rapport eau/ciment. Université de Grenoble, France, (2007).

[32] :SPENCE. R.D, GILLIAM. T. M, MRGANE, I.L, AND OSBORNE. S.
Stabilization/solidification of wastes containing volatile organic compounds in commercial cementations waste forms» Philadelphia: ASTM, p. 61, (2000)

[33] : ICR Research-corporate, profiles, International, cement Review, 2008, August, pp.18-29.

Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux d'études, des tests expérimentaux et des techniques de caractérisation et d'analyse afin d'évaluer l'influence de l'ajout de substitution de CKD sur la stabilisation de déchet de coutellerie BCR de Bordj-Ménaïel à court et long terme. Ces essais ont été réalisés au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université de Bejaia, laboratoire de Génie civil de l'université de Tizi-Ouzou, laboratoire de Centre Des Technologies avancée (CDTA) à Alger et laboratoire de la cimenterie de Ain-Al-Kebira-Setif. Pour chaque procédure expérimentale nous présenterons son objective et son principe.

II.1 Formulation des matériaux

Les formulations retenues pour chaque matériau à base de liant hydraulique (CPA) dont les proportions de polluants, CKD et de ciment étaient acceptables d'un point de vue mécanique, sont déterminées d'après le protocole expérimentale qui est conforme à la norme CEN EN 196-1 [1].

Afin d'étudier les phénomènes physico-chimique contrôlant le relargage des constituants, notamment ceux influençant la solubilisation, des matériaux présentant des niveaux de basicité différents dopés en déchets purs ont été utilisés. Pour cette étude nous avons choisi dans la préparation des mortiers, le ciment et poussières de four de cimenterie CKD comme liant hydraulique ,déchets BCR ,les fibres métallique et l'eau déminéralisée. Les éléments suivis pendant l'étude expérimentale sont : SO_4^{2-} , Fe^{+2} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} et PO_4^{2-} . Les formulations des matériaux fabriqués sont enregistrées dans l'annexe.

II.2 Mise en œuvre de la solidification

II.2.1 Préparation des échantillons

Le ratio eau/ciment (E/C) de ces mélanges est très important, même s'il ne peut pas toujours être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé de solidification. Il conditionne la qualité du mortier et la porosité ouverte du matériau (volume des pores, taille et géométrie des pores, distribution poreuse) ainsi que le taux d'hydratation à 28 jours. Un ratio de 0.5 permet de favoriser la diffusion ; ce qui permet d'obtenir une capacité constante sans avoir besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante » [2].

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

amène à adapter un mode de préparation des échantillons qui les protégés au maximum de l'air. Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaires en acier de dimension (4*4*16 cm³) et l'enrober avec le papier para film, après le démoulage on les enveloppe à nouveau avec la para film et on les garde à l'abri de l'air.

Chaque matériau est préparé dans un malaxeur par Gachet de 3 Kg. Le ciment et le déchet sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène, la quantité de CKD désirée est ajouté et l'ensemble est malaxé pendant quelques minutes. Il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour roncier le fond de récipient à l'aide d'une spatule afin que l'hydratation se produise de façon homogène. Après le malaxage, le mortier est versé dans son moule. Les moules obtenus ont été stocké à labri de l'air à température ambiante (20 ± 3 °C) pendant 7 et 28 jours.

II.3. Essais mécaniques

II.3.1 Mesure de résistance à la compression et à la flexion

II.3.1.1 Objectif de l'essai

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

II.3.1.2 Définition de l'essai

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de 4×4×16 cm³ en mortier placé sur deux rouleaux distants de 100 mm. A partir des deux morceaux obtenus par rupture de l'éprouvette de flexion, on effectue l'essai de rupture par compression, en plaçant chaque demi-prisme entre deux plaques carrées de 40×40mm qui seront déposées entre les plateaux d'une presse.

II.3.1.3 Principe de l'essai

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

II.3.1.4 Equipement nécessaire

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

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

II.3.1.5 Malaxage des mortiers

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

- On introduit l'eau en premier dans la cuve du malaxeur (figure 04), y on verse ensuite le ciment, aussitôt après, on met le malaxeur à vitesse lente.
- Après 30 s de malaxage, on introduit régulièrement le sable, le déchet et les fibres pendant les 30 s qui suivent. On met alors le malaxeur à sa vitesse rapide et on continue le malaxage pendant 30s supplémentaires.
- On arrête le malaxeur pendant 1min 30s. Pendant les 15 premières secondes, on enlève au moyen d'une raclette tous le mortier adhère aux parois et au fond du récipient en le repoussant vers le de celui-ci.
- On reprend ensuite le malaxage à grande vitesse pendant 60s



Figure II.01 : Malaxeur à mortiers utilisé pour la fabrication des monolithes

II.3.1.6 Moulage des éprouvettes

Avec le mortier préparé pour chaque série d'éprouvette, on remplit le moule $4 \times 4 \times 16$ cm³. Le moule utilisé dans la préparation des monolithes est présenté sur figure II.02.

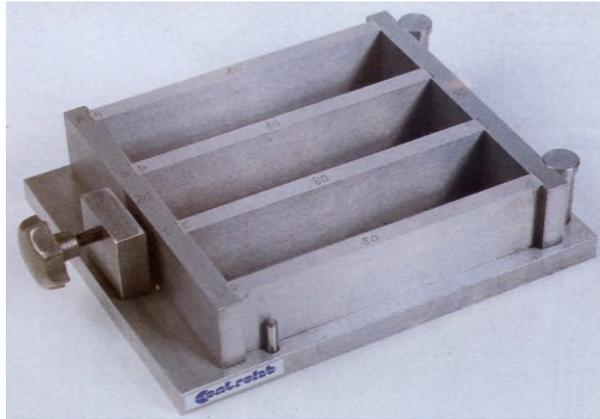


Figure II.02 :Le moule utilisé dans la préparation des monolithes

II.3.1.7 Démoulage des éprouvettes prismatiques

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

II.3.1.8 Essai de rupture par flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) 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 (figure II.03). Ensuite, on récolte les résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes qui sont données directement par la machine d'essai. Cette contrainte est appelée résistance à la traction par flexion et si F_f est exprimée en Newton, R_f est exprimée en MPa.

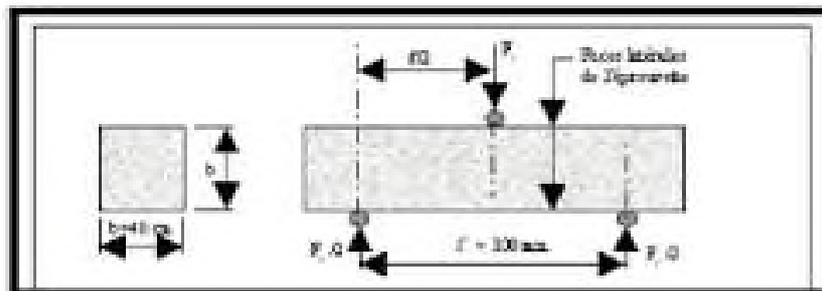


Figure II.03 :La rupture des éprouvettes.[3]

II.3.1.9 Essai de rupture par compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du demi-prisme, de chaque éprouvette obtenue après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier présentée en figure II.05. 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 (figure II.04) jusqu'à rupture de l'éprouvette. On lit sur la machine la charge de rupture F_c et la contrainte de rupture R_c . Cette contrainte est appelée résistance à la compression et si F_c est exprimée en Newton, R_c est exprimée en MPa.

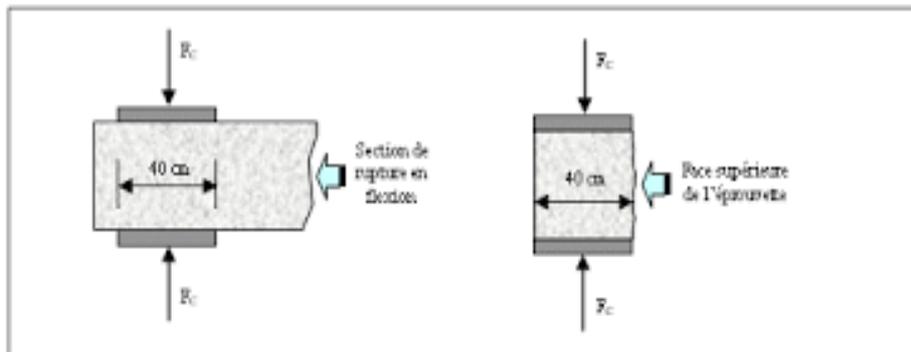


Figure II.04 : Application des forces de compressions.



Figure II.05 : Appareil de compresser les matériaux.

II.3.1.10. Préparation des matrices monolithiques et des fractions granulaires

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

II.3.1.10.1. Préparation des monolithes

Les cubes monolithiques sont obtenus par tronçonnage à sec des blocs de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de manière à obtenir des cubes $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$.

II.3.1.10.2. Préparation de la poudre à analyser

Les matériaux granulaires sont obtenues par broyage à sec jusqu'à une granulométrie inférieure à 100 μ

a) Echantillonnage

Avant de procéder à une analyse quelconque d'un échantillon solide, celui-ci doit subir un traitement mécanique qu'est la phase la plus délicate pour obtenir un échantillon représentatif. Pour atteindre ce but, nous appliquons les différents procédés mécaniques suivants :

b) Concassage

Cette opération sert à réduire les dimensions des blocs de matière première à une granularité de l'ordre de quelques millimètres.

Pour cela, nous avons utilisés le concasseur de laboratoire LTMG.P .

c) Broyage

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

d) Tamisage

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

e) Homogénéisation

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

f) Quartage

La matière finement broyée est mise en forme d'un cercle partagé en quatre parties égales, dont nous prenons les deux parties opposées. C'est une opération de réduction de poids de l'échantillon souhaité pour l'analyse. Sa réalisation, nécessite application de la loi de Richards donnée par la relation figure II.06 :

$$Q \geq Kd^2 \dots\dots\dots II.06.$$

Q : poids de l'échantillon.

K : coefficient de la répartition de l'échantillon

d : diamètre de plus gros grain.

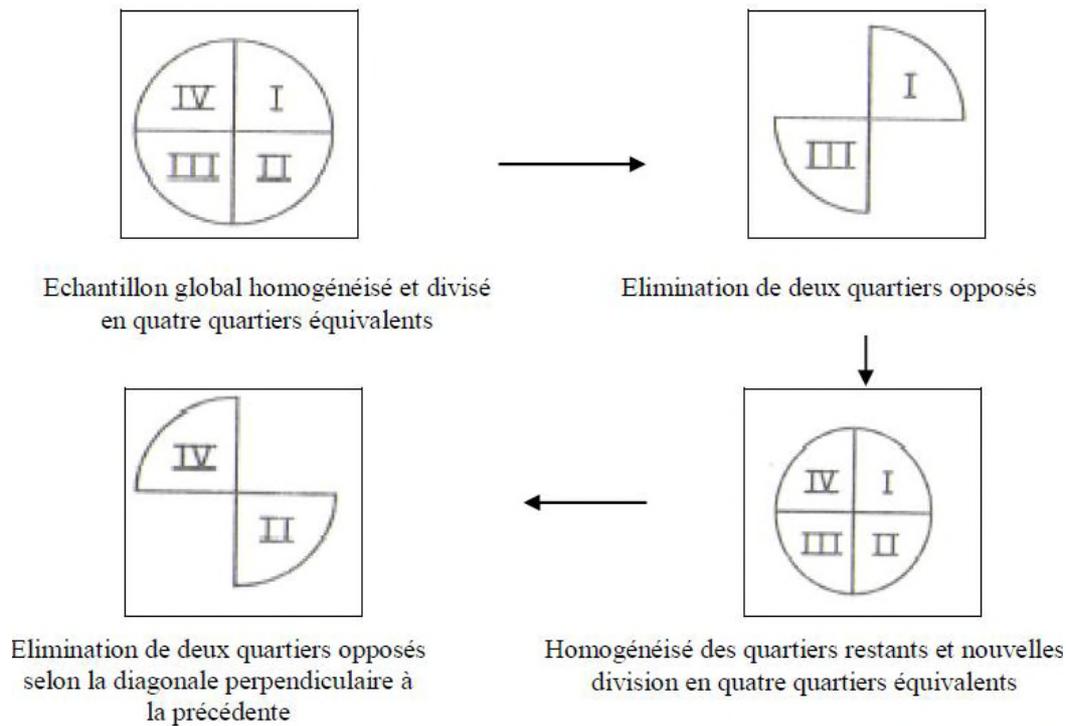


Figure II.07:Schéma de quartage

f.1) Représentativité de l'échantillon

Soit : la représentativité d'un échantillon est déterminée par la loi de richards [4] :

$$Q = p$$

$$Kd = p'$$

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

f.2) Réduction sans broyage

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

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

II.3.2 Mesure des temps de début et de fin de prise

II.3.2.1 Objectif de l'essai :

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

Les essais se font à l'aide de l'aiguille de Vicat qui donne deux repères pratiques : Le début de prise et la fin de prise présentée sur la figure II.08.

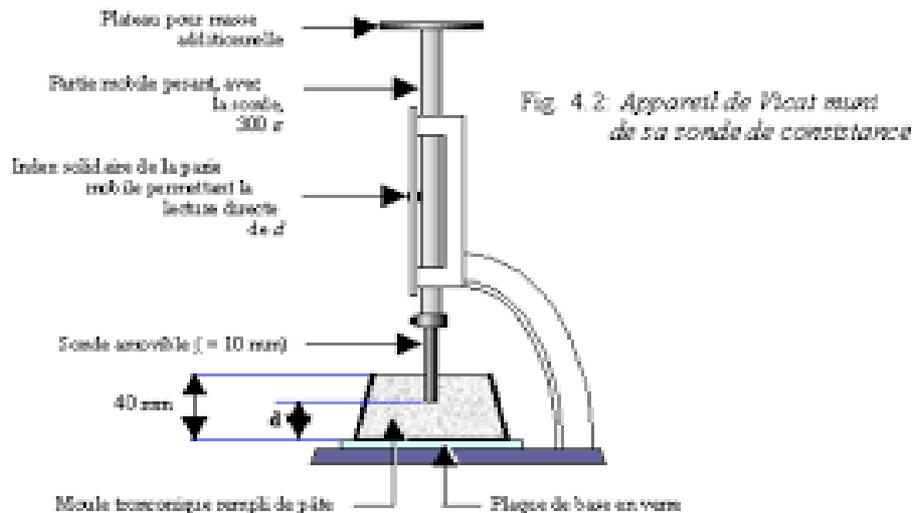


Fig. 4.2: Appareil de Vicat muni de sa sonde de consistance

Figure II.07 :Appareil Vicat

II.3.2.2 Principe de l'essai

L'essai consiste à suivre l'évolution de la consistance d'une pâte de consistance normalisée ; l'appareil utilisé est « appareil de VICAT » (figure III.8) équipé d'une aiguille de 1.13 mm de diamètre. Quand sous l'effet d'une charge 300g l'aiguille s'arrête à une distance d du fond de moule telle que $d = 4\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$ on dit que le début de prise est atteint. Ce moment, mesuré à partir de début de malaxage, est appelé « TEMPS DE DEBUT DE PRISE ». Le « TEMPS DE FIN DE PRISE » est celui au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce plus que de 0.5 mm.

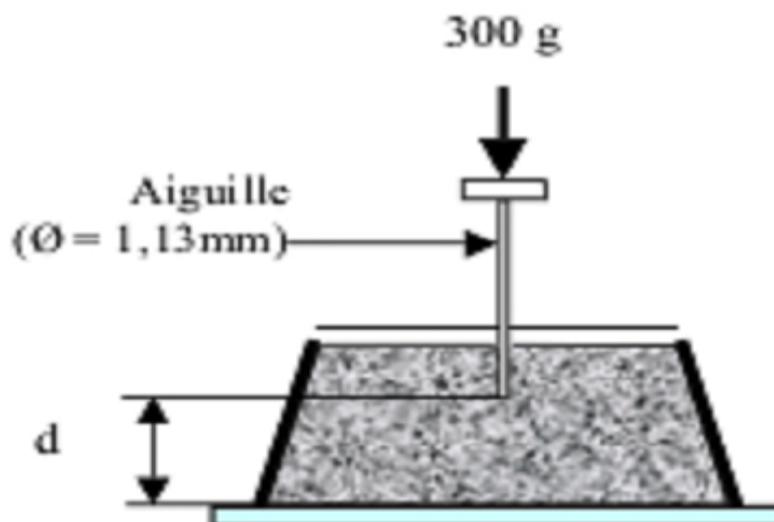


Figure II.08 : Appareil Vicat

II.3.2.3 Equipement nécessaire :

- Salle climatisée : l'essai doit se dérouler dans une salle, dont la température est de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ et dont l'humidité relative est supérieure à 90%. A défaut d'une telle humidité

relative, l'échantillon testé pourra, entre deux mesures, être entreposé dans l'eau maintenue à $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

- Malaxeur normalisé : avec une cuve de 5 litres de contenance et d'une pale de malaxage pouvant tourner à 2 vitesses (dites lente 140Tr/min et rapide 285 Tr/min).
- Appareil de Vicat (l'appareil est composé d'un moule tronconique de 40 mm de hauteur et d'une tige coulissante équipée à son extrémité dans l'aiguille de 1.13 mm de diamètre.
- Balance précise à 0.1 g prés.
- Chronomètre précise à 0.1 s prés.

II.4 Méthodes physiques d'analyses

II.4.1 Analyse par diffraction des rayonnements X (DRX)

II.4.1.1 Principe et mode opératoire

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés. Elle s'applique sur des poudres ou des échantillons massifs pour déterminer la nature des phases minérales cristallines. Actuellement la diffraction des rayons X intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopique.

Les rayons X sont indissociable de quelques grands noms de la physique tel Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale.[5]

La condition de la réflexion est donnée par l'équation de Bragg figure II.09 :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \dots\dots\dots \text{II.09}$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident.

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

d: Distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

n: L'ordre de diffraction.

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle à la longueur d'onde $1,54051 \text{ \AA}$, produit par une anticathode de cuivre, à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X diffractés au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de

l'échantillon dont l'angle d'incidence égale 2θ mesurée par le déplacement du compteur (figure II.10). Cela a pour conséquence la production d'un spectre continu sur lequel se détachent les raies caractéristiques de l'échantillon analysé.

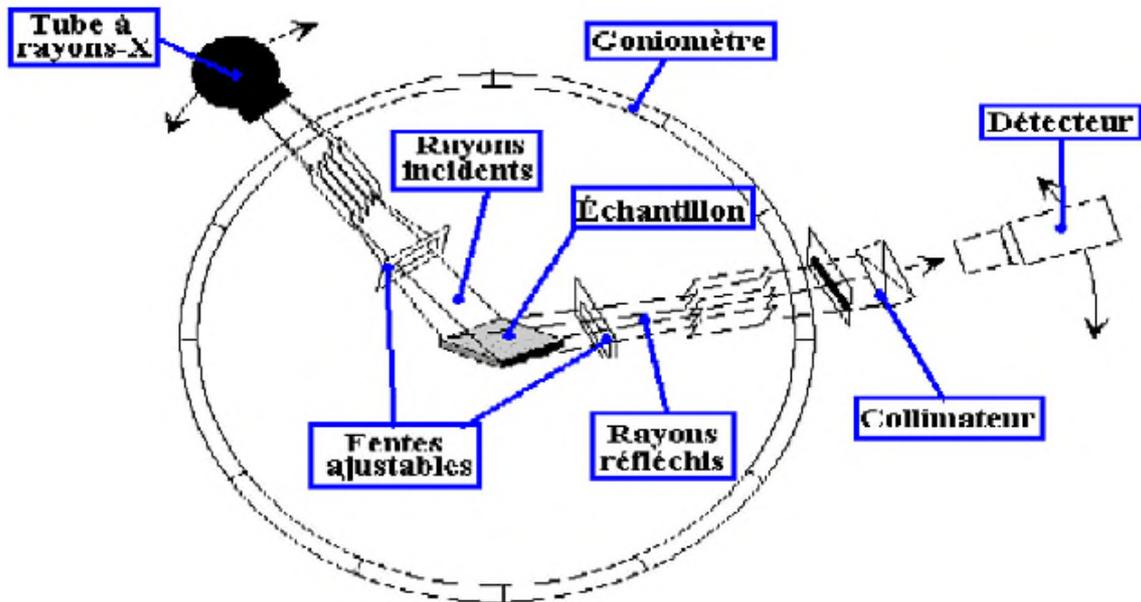


Figure II.10 :Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

II.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy; SEM), 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 dimensions excessivement réduites [6].

II.4.3 Spectroscopie infrarouge transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation de la DRX permet d'étudier les principales phases minérales cristallisées présentes dans la matrice mais ne donne aucune information concernant les phases amorphes présentes dans le matériau. L'analyse des matériaux par IRTF peut nous permettre d'accéder à des informations concernant les phases amorphes (figure II.11). La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via

la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. [7]

II.4.3.1 Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence de vibrations proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibration d'élongation ou de déformation). [8]

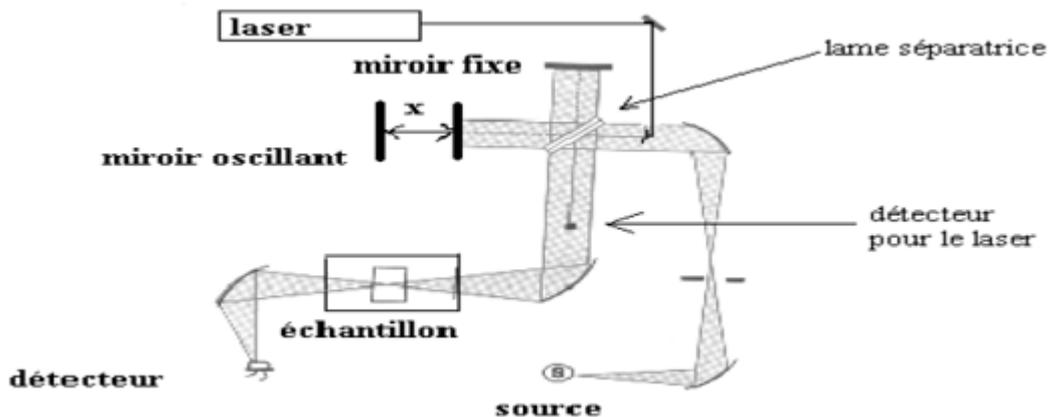


Figure II.11 : Schéma du principe de la spectroscopie IR.

Le spectre IR conduit à l'obtention d'un spectre pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmittance (T) qui est exprimée en pourcentage(%) sur les spectres que nous avons obtenus. De même les longueurs d'ondes ont été exprimées sous forme de nombre d'onde ν (cm^{-1}) sachant que $\nu = 1/\lambda$ (pour moyen IR : $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$). [9]

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones: [8]

- Proche infrarouge : $\lambda = 0.8 \text{ à } 2.5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500\text{cm}^{-1}$).
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2.5 \text{ à } 25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000\text{cm}^{-1}$).
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500\text{cm}^{-1}$).

Les analyses par spectroscopie infrarouge (IR) sont effectuées dans le laboratoire de Chimie industrielle de l'université A/Mira de Bejaia à l'aide d'un spectrophotomètre IR de type Affinity-1 SHIMADZU, représenté dans la figure II.12.



Figure II.12 : Image de l'appareil du spectrophotomètre IR.

II.5 Méthodes chimiques d'analyses

II.5.1 Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique SAA

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

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

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

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre

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

Cette absorption est proportionnelle à la concentration en métaux contenue dans l'échantillon suivant la loi de Beer Lambert montrée ci-dessous (figure II.13). [10]

$$A = \xi l C = \log \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots \text{II.13}$$

Avec :

- A : Absorbance ;
- ξ : Constante caractéristique, dépend de l'atome absorbant en (l /mole.cm) ;
- l : La longueur de la flamme ;
- C : Concentration de solution en élément absorbant ;
- I_0 : Puissance incidente ;
- I : La puissance absorbée.

II.5.2 Analyse par spectrophotométrie UV Visible

La spectrophotométrie UV Visible est une méthode d'analyse quantitative et qualitative qui présente un grand intérêt pour le dosage des cations et des anions. Elle est fondée sur la mesure de la quantité d'énergie absorbée par les molécules traversées par un faisceau de lumière monochromatique. L'énergie absorbée correspond à une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau excité.

II.5.2.1 Principe

Le principe de l'appareillage est basé schématiquement sur un ensemble formé par une source lumineuse, un système optique dispersif et un détecteur (figure II.14). Cet ensemble nous permet d'obtenir un spectre UV Visible sous forme de courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde, et de réaliser un dosage en faisant varier l'absorbance en fonction de la concentration. La limite peut atteindre parfois une valeur en concentration estimée à quelque ppm seulement. L'intensité de cette absorption est en fonction de la concentration de l'espèce absorbée, elle est exprimée par la loi de Beer-Lambert (figure II.13)

Cette analyse dépend de la construction d'une courbe d'étalonnage qui doit être linéaire dans le domaine des concentrations choisis, à partir des solutions de concentrations connues des composés à doser.

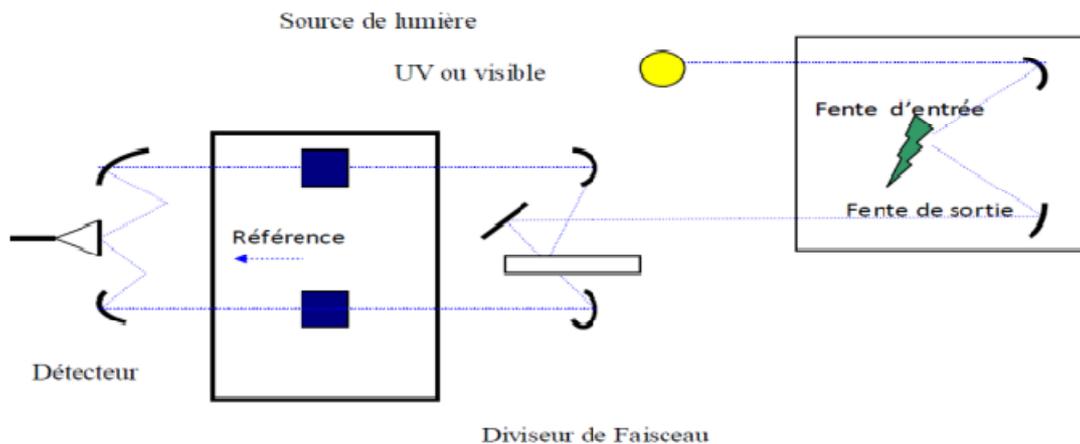


Figure II.14 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre

II.5.3 Test de l'influence du pH (IpH)

Les objectifs principaux de ce test est d'évaluer la disponibilité et la solubilité des espèces chimiques étudiées en fonction de pH, évaluer la capacité de neutralisation acide (CNA) des matériaux, leurs pouvoir acido-basique et d'appréhender les résistances potentielles des matériaux stabilisés/solidifiés aux agressions auxquelles ils sont soumis [11]. Pour le test proprement dit, divers échantillons de matériau broyé, de granulométrie inférieure à 1mm, sont mis en contact avec une série de solutions acides ou basiques de concentrations différentes. L'humidité de matériau est prise en compte pour obtenir un ratio Liquide/Solide (L/S) de 10 L/Kg. La mise en contact d'un échantillon de matériau broyé avec de l'eau déminéralisée permet d'obtenir le pH naturel de matériau.

Le test se déroule sous agitation mécanique continue (10 retournements par minute pendant 7 jours à température ambiante ($20 \pm 3^\circ\text{C}$)). Le pH est mesuré au bout de deux jours (48h), quand l'état stationnaire est considéré atteint. Un acide nitrique et une base d'hydroxyde de sodium ont été utilisés afin de couvrir une large gamme de pH (les valeurs de Ph en fin de test se situent entre $\text{pH} = 2$ et 13). A la fin du temps de contact, les solutions de lixiviation sont filtrées par un filtre. La solution est ensuite divisée en deux parties l'une sera utilisée pour l'analyse des anions et l'autre sera acidifiée à $\text{pH} = 2$ avec de l'acide nitrique concentré (65%) pour l'analyse des cations et des métaux lourds par la SAAF.

II.5.4 Test de l'eau des pores (EP) et la Fraction Maximale Mobilisable (FMM)

Le test de l'eau de pores et la fraction maximale mobilisable (EP-FMM) vont permettre d'appréhender la solution contenue dans les pores de la matrice et d'observer la solubilité des polluants inorganiques et des espèces chimiques qui leurs solubilités dépendent de la quantité de phases fortement soluble de la matrice [12]. L'estimation de la composition initiale du

système poreux saturé en eau, sera donc déterminée grâce à l'extrapolation vers le faible ratio L/S qui est l'équivalent de la capacité d'absorption en eau à 64 jours de lixiviation. Le test FMM est utilisé pour évaluer la fraction disponible des phases dont leur solubilité est contrôlée à des ratio L/S plus faible.

Les deux tests sont exécutés sur les matériaux ayant une granulométrie inférieure à 1mm. Les matériaux sont mis en contact avec l'eau déminéralisée en respectant les ratios L/S : 2, 5, 10, 50, 100 et 200 [12]. La mise en équilibre est réalisée à température ambiante ($20\pm 3^\circ\text{C}$) pendant 7 jours. Les mélanges matériaux sont soumis à 10 retournements par minute grâce à un agitateur rotatif. A la fin du temps de contact, les solutions de lixiviation sont filtrées à l'aide d'un filtre. La solution de lixiviation est ensuite divisée en deux parties l'une sera utilisée pour l'analyse des anions et l'autre sera acidifiée à $\text{pH} = 2$ avec de l'acide nitrique concentré (65%) pour l'analyse des cations et des métaux lourds par la SAAF.

II.5.5 Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)

II.5.5.1 Objectif

L'objectif de ce test dynamique (renouvellement périodiques contenus dans un matériau monolithique poreux et de caractérise les mécanismes de transfert en solution de ces polluants. Des variantes de ce test peuvent également être mises en œuvre dans le but de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur l'intensité ou la dynamique de relargage des éléments contenus dans le monolithe étudié.

II.5.5.2 Principe

En ce qui concerne ce test, un bloc monolithique de dimensions connues ($4*4*4$) est mis en contact avec une solution de lixiviation de volume fixe. Le lixiviant est renouvelé à des durées de contact choisies de manière à pouvoir déterminer l'intensité et la dynamique de relargage de certains éléments par l'analyse des lixiviats obtenus. Les lixivants utilisés sont l'eau déminéralisée (cas de milieu neutre) et une solution sulfatée de 5% de Na_2SO_4 (équivalent à 33.8 g/L de SO_4^{2-} , soit une concentration de 0.352 mol/L) [13-14].

A chaque renouvellement de la solution de lixiviation, le ratio Liquide/Surface (L/S_f) est maintenu constant égale à $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. Les cubes monolithiques soumis à la lixiviation sont obtenus par tronçonnage à sec des éprouvettes de manière d'obtenir des cubes d'arêtes de 4cm.

Le bloc monolithique, pour chaque matériau est placé dans une éprouvette en verre de volume d'un 1 litre ; suspendu par un fil permettant à la lixiviation de circuler librement, donc le transfert de matière peut ainsi s'effectuer par toutes les phases de bloc. Les éprouvettes

utilisées sont bien fermées afin d'éviter l'évaporation des solutions et l'entrée d'air qui entraîne différents processus physico-chimiques tel que la carbonation des solutions de lixiviation ce qui donne des faux résultats.

L'expérience est réalisée à température ambiante ($20\pm 3^{\circ}\text{C}$). Le rythme de changement des solutions est imposé par les temps de contact matrice/solution de 6h, 18h, 1j, 2j, 5j, 7j soit total de 16 jours des lixiviations continu. Après chaque séquence de contact, les blocs monolithiques sont soigneusement égouttés, sur toute ces faces, et réintroduites dans les éprouvettes de lixiviation, cependant les lixiviants sont filtrés sur papier filtre, un nouveau volume d'eau déminéralisée et une nouvelle séquence de lixiviation commence. Par suite on détermine les paramètres physico-chimiques des éluâtes obtenus pour chaque matériau stabilisé/solidifié.

II.5.6 Tests de lixiviation TCLP

II.5.6.1 Principe

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

II.5.6.2 Objectif

Le but de TCLP est de simuler la mobilité des substances dans des conditions très particulières dans un déchet.

➤ Mode opératoire

La démarche consiste à mettre en agitation 10g de l'échantillon à analyser granulométrie inférieure à 1mm dans une solution de lixiviation, le lixiviant est un mélange de 64.3 ml de la soude 1N et 5.7 ml d'acide acétique 1N, ajusté avec l'eau distillée jusqu'à 1l de solution. Le pH de la solution de lixiviation est de $4,93\pm 0,05$, pendant 18 heures, le lixiviat est ensuite filtré à travers un papier filtre de $0,45\mu\text{m}$, et finalement on détermine la composition du lixiviat, les analyses effectuées sur lixiviat sont récapitulées dans le tableau II.01.

Tableau II.01 : Différentes analyse effectuées sur le lixiviat.

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

II.5.7 Analyse par Fluorescence X (FX)

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier. Cette fluorescence, perpendiculaire au faisceau primaire, se diffracte alors sur un cristal analyseur selon la loi de Bragg (figure II.09) :

Ce mode d'analyse non destructif, réalisable dans la pratique pour tous les éléments à partir du bore ($Z=5$). Cette étape est donc nécessaire afin de quantifier les éléments contenus dans chaque échantillon du matériau [71].

Conclusion

Le temps de début et de fin de prise et la résistance mécanique ont été étudié afin d'évaluer l'influence de l'ajout de substitution de CKD sur la stabilisation de déchet de coutellerie BCR de Bordj-Ménaïel.

Les tests de lixiviation visent à déterminer les propriétés intrinsèques et à déterminer le comportement à la lixiviation des matériaux, en fonction de deux paramètres principaux : le pH et le ratio L/S . Ainsi, ils vont permettre d'appréhender les paramètres contrôlant le relargage des espèces chimiques suivies à savoir les métaux lourds.

Les techniques, DRX, IR, MEB ont été utilisé pour évaluer l'épaisseur dégradée des blocs monolithes soumis aux tests de lixiviation dans différents milieux (neutres et sulfatés) et pour confirmer la capacité de matériau cimentaire à piéger les polluants en leurs sein.

Après cette phase descriptive des matériaux utilisés, formulations adaptés, dispositifs expérimentaux mis en œuvre et modèle de simulation proposé, nous allons procédés dans le chapitre suivant à l'exposition des résultats obtenues et à leurs discussions.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIE

- [1] : IMYIM, A. Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydraulique. Thèse : Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2000. P 182,58.
- [2] : VIOLAINE, Minjo. Thèse N°[7-2007], Modification de la composition de déchets métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liant hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation, le mars 2007, p 65.
- [3] : PEYRONNARD, Olivier, Apport méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiâtes de boues d'hydroxydes métalliques, Thèse, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Années 2008, page 62, 63,75.
- [4] : D.MERABET et All, Homogénéisation et calcul de mélange des matières premières à ciments, projets de recherche J0601/01/05/1996 et AC39704, Laboratoire de technologie des matériaux, université de Bejaia, 2003.
- [5] : Agence Française de Normalisation Qualité des sols : Sols, sédiments, boues de station d'épuration. Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acide n°X31-151, 1993, p.7-7.
- [6] : RUSTE, J. (2009) Microanalyse X par sonde électronique-Principe et instrumentation. Les techniques de l'ingénieur Doc. P 885.
- [7] : BOURRELIER, P. BERTHELIN, J. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc, p440, (2008).
- [8] : BAIZE, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Edition INRA, (France) p 408, (1998).
- [9] : TOKALIOGLU, S. KARTAL, S. ELCI, L. Determination of heavy metals and Speciation in lake sediments by flame absorption spectrometry after four-stage extraction procedure. Analytical Chemical. Acte, p33-40, (2000).
- [10] : M. TARDAT-HENRY, J. PAUL-BEAUDRY, Chimie des eaux, Edition Le Griffon d'argile, livre, 1984, Page 45.
- [11] : Arrêté du 18 décembre 1992. Relatif au Stockage de Certains Déchets Industriels Spéciaux Ultimes et Stabilisés pour les Installations Existantes. Code Permanent Environnement et Nuisances, feuillets 96, 1994, pp. 1894-1989B.

[12] : PLANEL, D. (2002) Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation des bétons. Dissertation, thèse de doctorat, université de Nantes

[13]: WANG, DX. ABRIAK, N. ZENTAR, R. (2012) Stabilization / solidification of dredged marine sediments for road construction. *Environmental Technology* 33:95-101

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

Introduction

L'objectif de cette étude est d'appliquer le procédé de stabilisation/solidification au déchet de l'unité B.C.R par optimisation des matériaux S/S.

La caractérisation des matières premières, essentiellement le déchet, le sable normalisé, le ciment et le CKD est exposé 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 Infra-rouge (FTIR), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la fluorescence X.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation de la spéciation chimiques 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 TCLP, le test TLM, le test I pH, le test EP et le test FMM. On termine notre travail avec une conclusion.

III.1. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES

La réalisation des formulations mortiers et pâtes des matériaux S/S est subordonnée initialement par une caractérisation globale des matières premières rentrants dans leurs confections à savoir le déchet de l'unité BCR de BORDJ MENEIL –Algérie, le sable normalisé, le liant hydraulique utilisé et l'eau déminéralisée.

III.1.1 Déchet

En vue de caractériser le déchet récupéré de l'unité B.C.R de BORDJ MENAIL – 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 :

III.1.1.1. Composition chimique

Le déchet brut a été caractérisé, par le test TCLP, dans le but de se prononcer sur son admission au non au centre de stockage. Les résultats sont obtenus à l'aide de différentes méthodes d'analyses (SAA, UV). Les résultats obtenus sont illustrées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Composition chimique élémentaire du déchet de l'unité BCR.

Eléments	Zn ²⁺	Fe ²⁺	SO ₄ ⁻	PO ₄ ⁻	Pb ²⁺	Ni ²⁺
Concentrations en (mg/kg)	9.8	86.53	307	2.25	165.5	355.2

Les résultats enregistrés dans le tableau III.01 montrent que les concentrations moyennes de métaux lourds dangereux, à savoir : le Nickel et le Plomb, sont très importantes et dépassent de très loin les normes exigées par la réglementation en vigueur [1].

III.1.1.2 Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies obtenues, les spectres EDX et la quantification en éléments chimiques sont représentés sur la figure III.1.

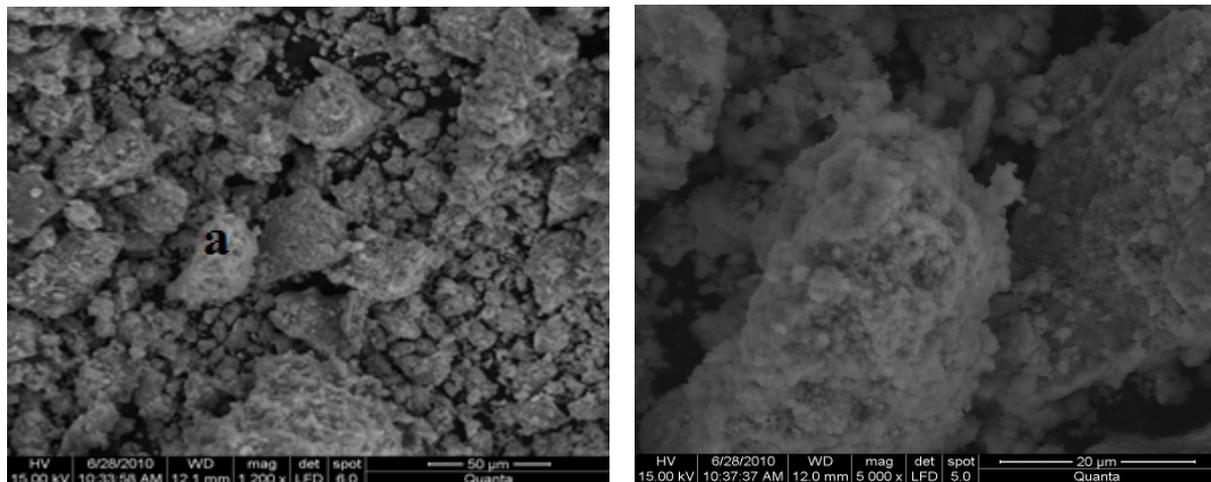


Figure III.1. Micrographie d'une vue générale du déchet brut (à gauche) et micrographie d'un point a du déchet brut (à droite).

La micrographie obtenue pour le déchet brut par le MEB (figure III.01) montre une surface hétérogène cristallisée sous formes de grains de nuance blanchâtres et grisâtres, ce qui reflète la présence des métaux lourds en grande proportion.

III.1.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La toxicité des déchets dépend non seulement de la concentration des éléments polluants, mais aussi de leur spéciation et la nature des phases d'accueil [2]. La figure III.2 illustre le spectre DRX du déchet brut.

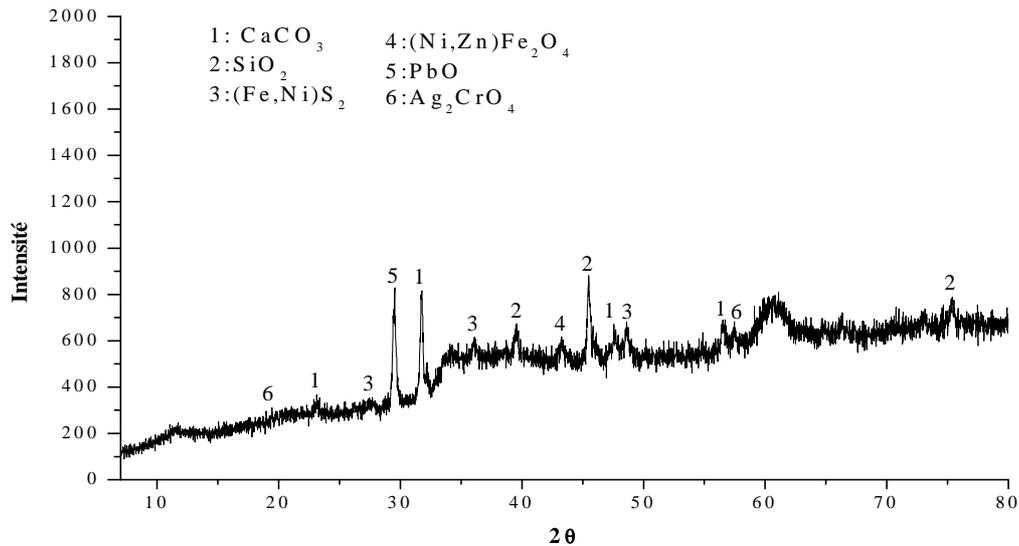


Figure III.2. Spectre DRX du déchet brut.

Le spectrogramme obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence de phases cristallines complexes (comme illustré sur la figure III.02) contenant les éléments chimiques tels que le Nickel, le Plomb, le Chrome et le Zinc.

III.1.1.2.4. Analyse Infrarouge rouge (IR)

La figure III.3 montre les différentes bandes de vibrations obtenues lors de cette analyse. Une recherche bibliographique a été réalisée afin d'identifier les différentes bandes d'absorption du spectre du déchet. Il ressort de cette recherche, que les bandes d'absorptions identifiées sur le spectre montrent l'absence de groupements fonctionnels 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 la figure III.3 et le tableau III.2.

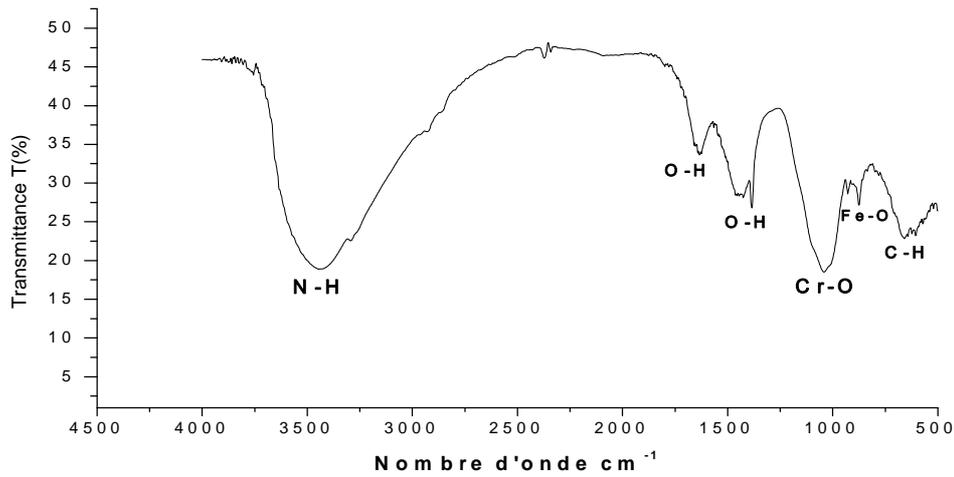


Figure III.3. Spectre Infrarouge du déchet réel.

Tableau III.2. Les bandes identifiées pour le déchet

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

III.1.1.5. Analyse infrarouge après TCLP

L'analyse par spectromètre IR révèle différentes bandes de vibration. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.4 et le tableau III.3.

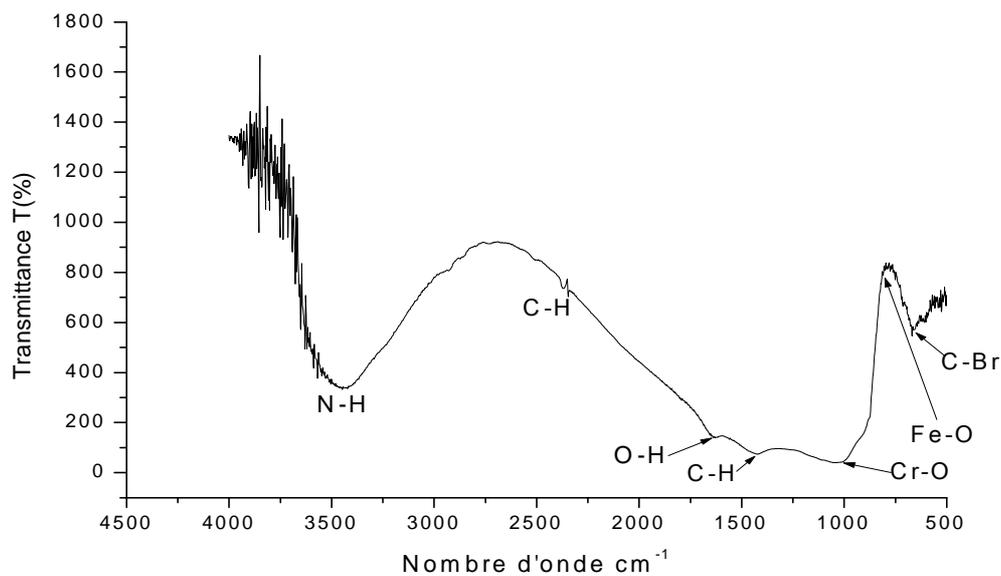


Figure III.4. Spectre Infrarouge du déchet après TCLP.

Tableau III.3. Les bandes identifiées pour le déchet après TCLP.

Fonction	Bande d'absorption (cm^{-1})
C-H	1429
	2375
N-H	3456
Cr-O	1010
C-Br	678
O-H	1644
Fe-O	872

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

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

Dans le cadre de cette étude, deux formulations ont été adaptées, matériaux S/S sous forme mortiers (le ciment CEM I, CKD (poussières de four de cimentrie), le déchet et l'eau

déminéralisée) et les matériaux S/S sous forme pâtes (sable normalisé, ciment CEM I, le déchet et l'eau déminéralisée).

III.1.2 CIMENT PORTLAND (CEM I)

III.1.2.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX du ciment CEM I utilisé dans les formulations est illustrée sur la figure III.5, elle montre la présence des quatre phases minéralogiques du ciment à savoir : les silicates tricalciques C_3S , les silicates bicalcique C_2S , les aluminates tricalcique C_3A et les alumino-ferrite tétracalcique C_4AF .

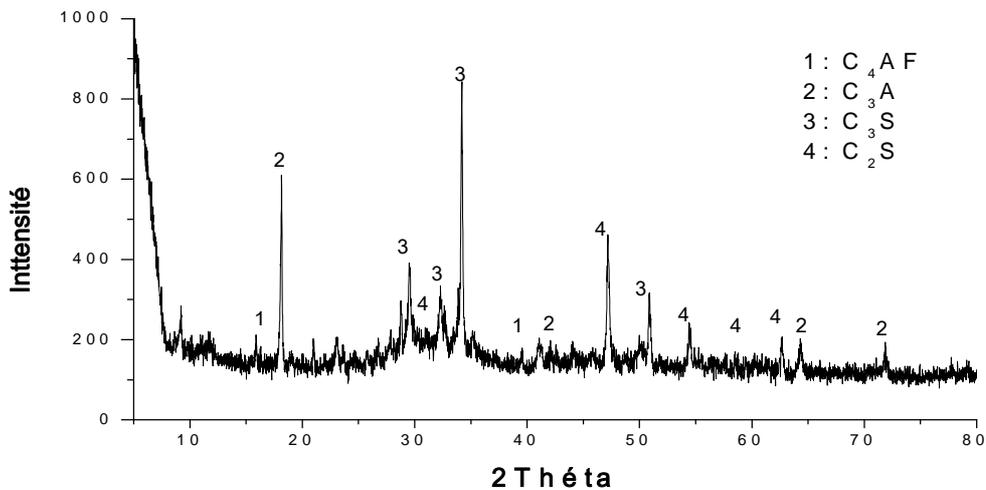


Figure III.5. Diffractogramme X du CEM I.

Le spectre obtenu montre que le sable normalisé est constitué essentiellement du quartz SiO_2 . Une analyse par fluorescence X a été effectuée sur le sable normalisé, cette dernière a montré qu'il est constitué de 100% de silice SiO_2 .

III.1.2.2 Caractérisation par la Fluorescence X (FX)

Le tableau III.4 regroupe les éléments constituant le CEM I obtenus par FX. Cette analyse chimique montre que le SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 et Al_2O_3 sont les constituants principaux du ciment, par contre les autres éléments sont présents en traces.

Tableau III.4 : Composition chimique du CEM I

	Composition chimique (%)								
	SiO_2	CaO	SO_3	K_2O	Na_2O	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Cl
Ciment CEM I	22.53	62.77	1.65	0.21	0.10	1.86	5.53	5.32	0.02

III.1.3. CKD1

Le CKD récupérée de la cimenterie de Hammam Dalaà m'ssila représente une composition chimique et minéralogique déterminée par plusieurs analyses.

III.1.3.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le CKD 1 utilisé dans les formulations des mortiers a été analysé par la DRX et le spectre obtenu est illustré sur la figure III.6.

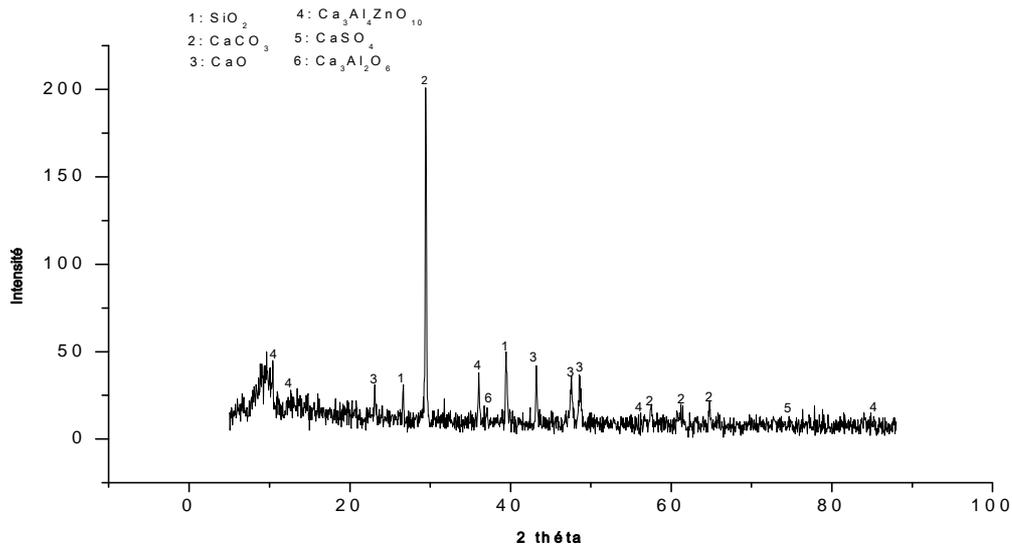


Figure III.6.Diffractogramme de CKD1.

La caractérisation minéralogique réalisée par le DRX sur les CKD montre l'existence des phases cristallisées, à savoir 1.SiO₂ ; 2.CaCO₃ ; 3.CaO ; 4.Ca₃Al₂ZnO₁₀ ; 5.CaSO₄ ; 6. Ca₃Al₂O₆.

III.1.3.2 Caractérisation par la Fluorescence X (FX)

Les compositions chimiques du CKD1 (en % massique) déterminées par fluorescence X au niveau de laboratoire de la cimenterie de Hammam Dalaà m'ssila. Les résultats obtenus par FX du CKD1 sont reportés dans le tableau III.5

Tableau III.5 :Quantification des éléments chimiques par FX

	Composition chimique (%)								
	SiO ₂	CaO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	autres
CKD1	11.81	43.48	0.74	0.50	00	1.13	2.28	4.05	36.01

III.1.3.3. Analyse Infrarouge rouge (IR)

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.7 et le tableau III.6.

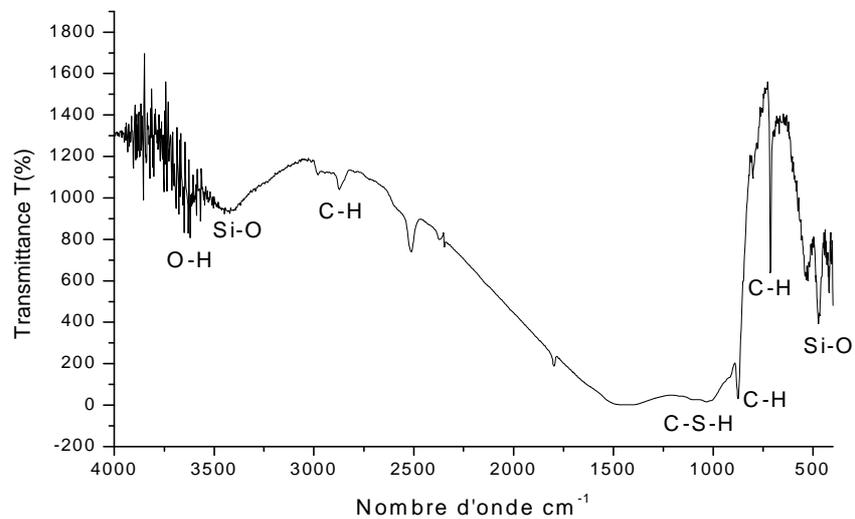


Figure III.7 : Spectre Infrarouge de CKD1

Tableau III.6.Les bandes identifiées pour le CKD1

fonction	Bande d'absorption (cm ⁻¹)
O-H	3627
C-H	2866
	862
	705
C-S-H	1018
Si-O	3422
	460

III.1.4. CKD2

Le CKD récupérée d'Ain El-kebira Setif représente une composition chimique et minéralogique déterminée par plusieurs analyses.

III.1.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le CKD 2 utilisé dans les formulations des mortiers a été analysé par la DRX et le spectre obtenu est illustré sur la figure III.8.

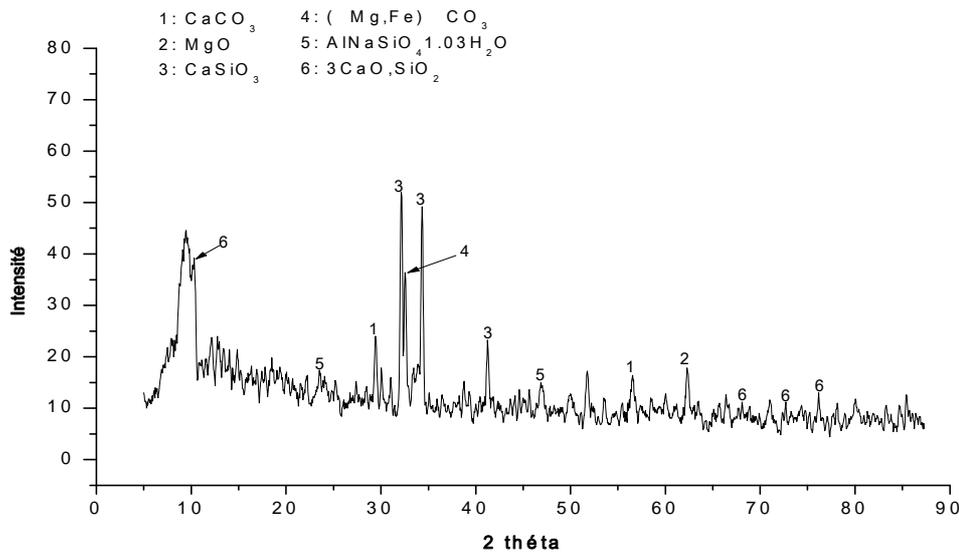


Figure III.8. Diffractogramme de CKD2.

La caractérisation minéralogique réalisée par le DRX sur les CKD montre l'existence des phases cristallisées, à savoir 1.CaCO₃ ; 2.MgO ; 3.CaSiO₃ ; 4.(Mg,Fe) CO₃ ; 5.AlNaSiO₄ 1.03 H₂O ;67.CaO, SiO₂

III.1.4.2. Caractérisation par la Fluorescence X (FX)

Les compositions chimiques du CKD2 (en % massique) déterminées par fluorescences x au niveau de laboratoire de la cimenterie de Ain El kebiraSetif .

Les résultats obtenus par FX du CKD2 sont reportés dans le tableau III.7

Tableau III.7: Quantification des éléments chimiques par FX

	Composition chimique (%)								
	SiO ₂	CaO	SO ₃	K ₂ O	PEF	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cl ⁻
CKD	21.98	66.61	0.35	0.32	0.35	1.21	5.02	4.15	0.009

Il a été observé que les compositions chimiques des formulations conçues des de type de CKD1 et CKD2 est presque semblable à celle du ciment

III.1.4.3. Analyse Infrarouge rouge (IR)

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.9 et le tableau III.8.

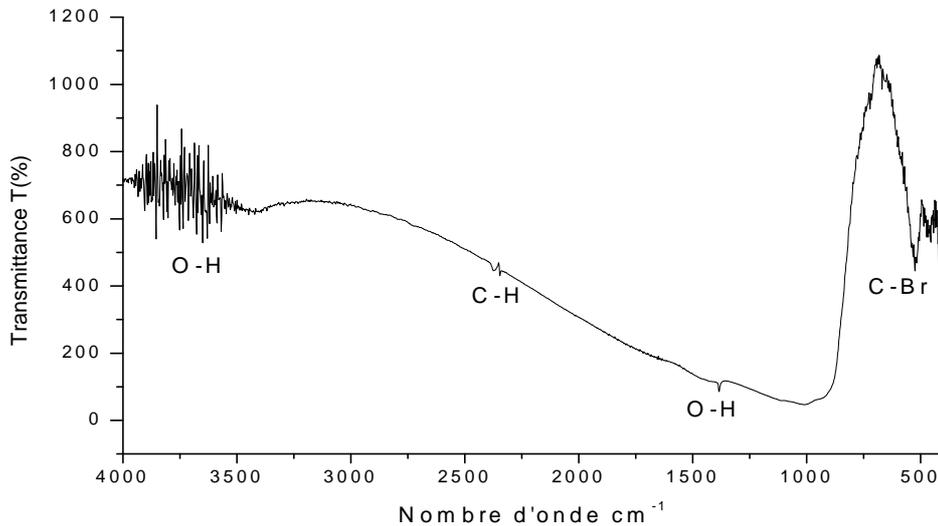


Figure III.9. Spectre Infrarouge de CKD2

Tableau III.8. Les bandes identifiées pour le CKD2

fonction	Bande d'absorption (cm ⁻¹)
O-H	3665
	1381
C-H	2359
C-Br	523

III.1.4.4. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies du CKD1 obtenues par le MEB présentés sur les deux figures III.10 montre une structure hétérogène.

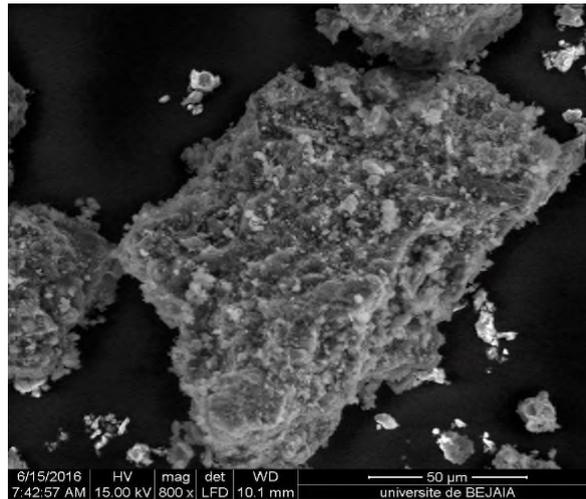


Figure III.10. Micrographie du CKD2.

III.2. Propriétés mécaniques des matériaux stabilisés/solidifiés

Une fois les formulations mortiers ont été confectionnées selon le protocole expérimental présenté en chapitre II, les matériaux obtenus après une période de 28 jours sont subi un tas de tests. Les résultats obtenus sont illustrées dans ce qui suit.

III.2.1. Formulations sans déchet

III.2.1.1. Mesure du temps de début et fin de prise

Les résultats obtenues représentent l'évolution de temps de prise (début et fin de prise) en fonction de temps sont illustrés sur la figure III.11 et le tableau III.9.

Tableau III.9 : L'évolution de temps de prise (début et fin de prise) en fonction de rapport ciment/CKD.

Les formulations	Temps début de prise (min)	Temps fin de prise (min)
Ciment (témoin)	120	285
F 5	160	315
F 10	175	340
F 15	220	380
F 20	235	420
F 25	285	435
F 40	385	525

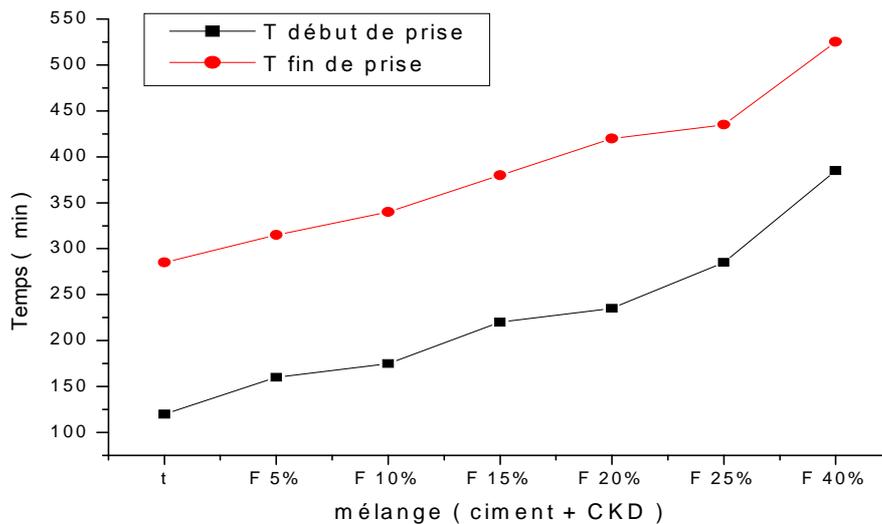


Figure III.11. Temps de début et de fin de prise

III.2.1.2 Essais mécaniques

Les essais mécaniques sont effectués sur les échantillons après 7 et 28 jours de cure au niveau de Laboratoire de Génie Civil à Tizi-Ouzou. Les résultats obtenus sont illustrés dans ce qui suit.

III.2.1.2.1 Détermination de la résistance mécanique

La résistance mécanique a été réalisée pour étudier l'effet de l'ajout de substitutions des CKD sur la résistance des formulations montrées sur le tableau. Les propriétés mécaniques des matériaux sont acquises par les réactions d'hydratations du ciment et des CKD principalement au cours de la prise, laquelle correspond à la cristallisation et l'organisation des hydrates formés (ex ; portlandite, C-S-H...) en une structure mécaniquement résistante. La résistance à la flexion et à la compression, des formulations confectionnées, a été suivie à 7 jours et à 28 jours de cure. Les résultats de l'évolution des résistances mécaniques obtenus sur les formulations confectionnées sont montrés sur les figures III.12 et III.13 et le tableau III.10.

Tableau III.10 : l'évolution des résistances à flexion et à compression en fonction de quantité de CKD ajoutée.

Les formulations	7 jours		28 jours	
	R _f (MPa)	R _c (MPa)	R _f (MPa)	R _c (MPa)
T	3.73	35.49	4.62	55.25
P	3.76	36.96	4.72	55.47
F5	2.17	23.92	2.69	24.62
F15	2.15	21.47	2.48	23.47
F25	2.03	22.16	2.33	24.16
F35	1.97	15.42	2.05	17.42
F45	1.39	14.08	1.87	16.08

R_c : résistance de compression

R_f: résistance de flexion

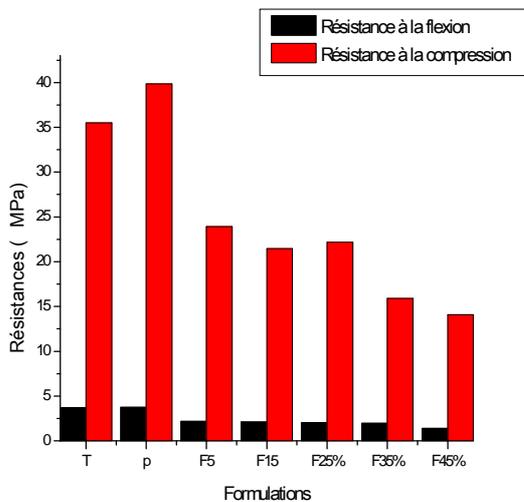


Figure III.12. Résistances mécaniques
7 jours.

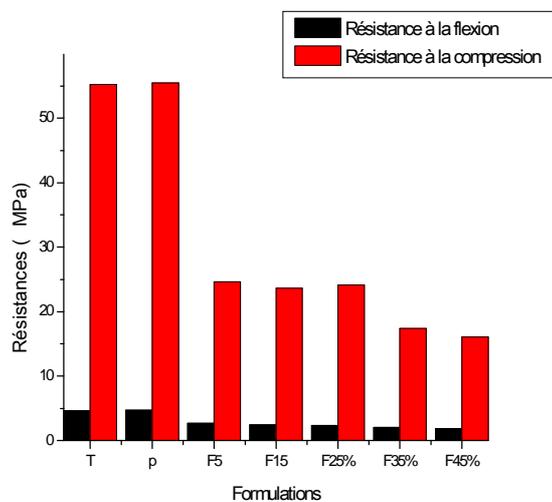


Figure III.13: Résistances mécaniques
28 jours.

D'après les résultats illustrés sur le tableau III.9, 10 et sur les figures III.11, 12,13, on constate que :

- Les valeurs des résistances à la compression sont très importantes par rapport au rapport Ciment/ CKD et celles à la flexion sont faible.
- le temps de prise augment avec l'augmentation de quantité de CKD.

- Les valeurs des résistances mécaniques des échantillons sont différentes.
- La résistance mécanique diminue avec l'augmentation de la quantité des CKD dans les formulations

L'affaiblissement de résistances mécaniques et l'augmentation de début et fin de prise des formulations en fonction de l'augmentation de la quantité des CKD peut être expliqué par

III.2.2 Formulations avec déchet

III.2.2.1 Essais mécaniques

Les essais mécaniques sont effectués sur les échantillons après 28 jours de cure.

III.2.2.1.1 Résistances mécaniques

La résistance à la flexion et à la compression, des formulations confectionnées a été suivie à 28 jours de cure. La figure III.14 et le tableau III.11 représentent l'évolution des résistances mécaniques des formulations confectionnées.

Tableau III.11 : l'évolution des résistances à flexion et à compression en fonction de quantité de CKD ajoutée.

Les formulations	Après 28 jours	
	R _f (MPa)	R _c (MPa)
T	4.62	55.25
P1	4.72	55.47
E (5%)	3.89	35.29
E (15%)	3.49	26.09
E (25%)	3.43	27.26
E (35%)	3.41	21.96

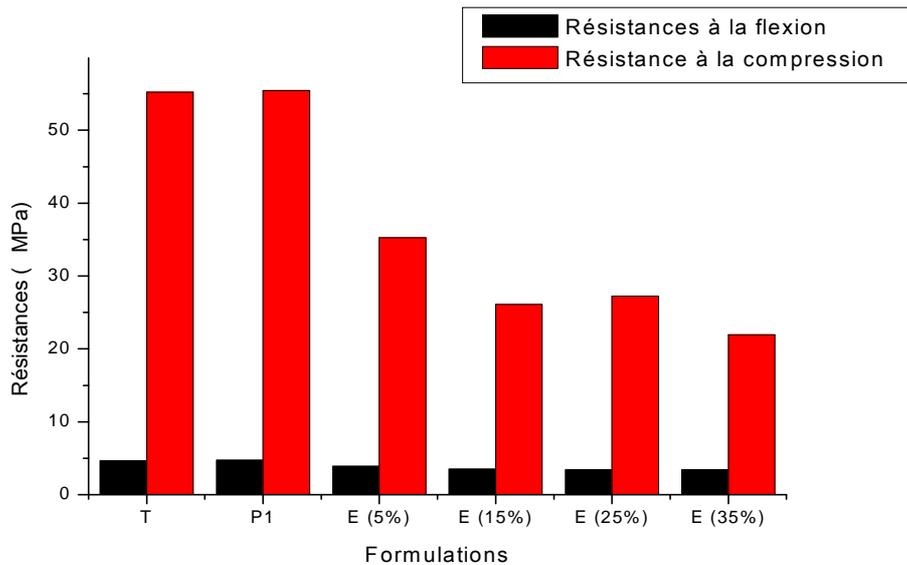


Figure III.14 : Résistances à la flexion et à la compression après 28 jours en fonction de quantité de CKD ajoutée.

D'après les résultats illustrés sur le tableau III.10,11 et sur les figures III.12,13,14, on constate que :

- Les matériaux témoins T et P1 présentent des résistances élevées ; elles sont de l'ordre **55.25 MPa** pour le T et **55.47 MPa** pour le P1.
- En comparant ces résultats avec les résultats montrés sur le tableau III.10, on distingue une augmentation de résistance des matériaux stabilisés.
- La résistance mécanique diminue avec l'augmentation de quantité de CKD ajoutée dans les formulations, du fait de diminution des phases minéralogique du ciment dans le mélange.
- la formulation E5 présente la meilleure performance de point de vue mécanique .

On conclut que l'ajout du déchet a modifié les résistances mécaniques des matériaux S/S du fait que ce dernier contient des métaux lourds qui ont influencé l'hydratation des matrices cimentaires.

Pour la suite de travail, uniquement la formulation E5 qui présente une bonne résistance mécanique fera l'objet d'une caractérisation minéralogique (DRX) , (IR) et différents tests de lixiviation notamment : l'eau de pores (EP), fraction maximale mobilisable (FMM), IpH et le test de lixiviation sur monolithe (TLM).

III.3 Caractérisation de matériau Stabilisé/Solidifié

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

Une caractérisation des phases minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée sur les matériaux S/S mortier choisis et les spectres ainsi obtenu est présenté sur la figure III.15.

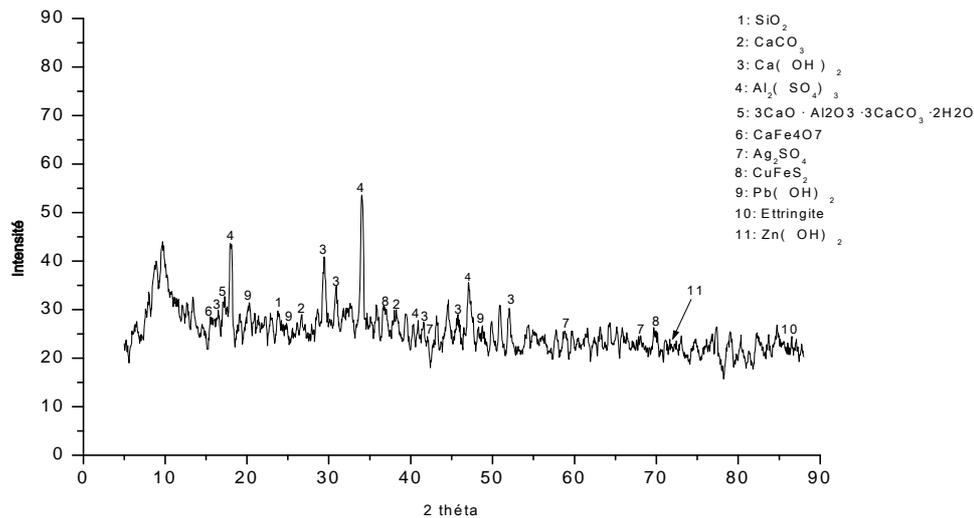


Figure III.15 Diffractogramme de matériau S/S E5.

L'analyse DRX de l'échantillon E5 montre la présence de la portlandite Ca(OH)_2 et de l'ettringite qui résultent de réactions d'hydratation [3]. Les phases Zn(OH)_3 et Pb(OH)_2 ont été détectées, elles sont formées pendant l'hydratation du ciment par substitution du calcium par le zinc et le plomb [4]. Cette analyse, montre aussi la formation d'autres phases complexes.

III.3.2 Analyse Infrarouge rouge (IR)

L'identification des différentes bandes d'absorption a été réalisée à l'aide des tables de vibration de Mollah [5] et Silva [6].

Le tableau III.12 et la figure III.16 illustrent les résultats obtenus.

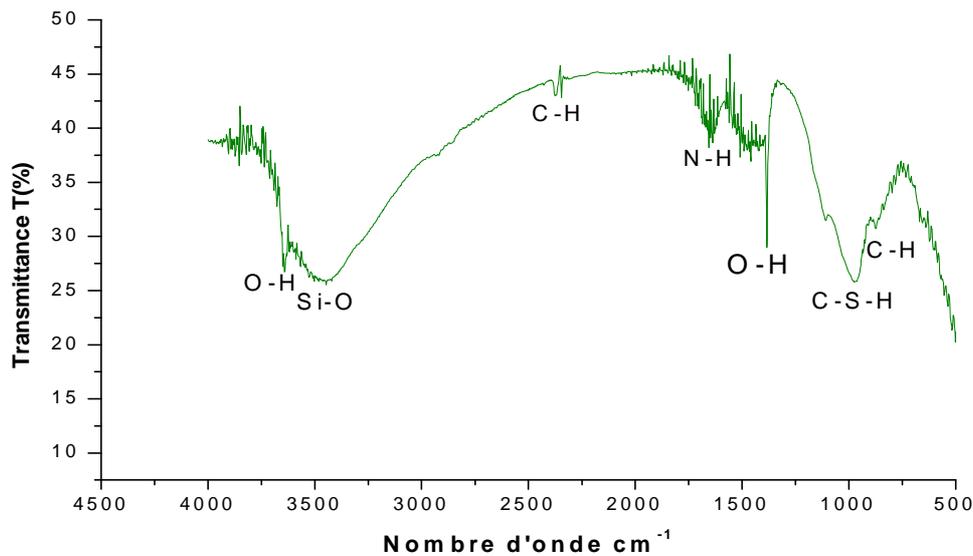


Figure III.16. Spectre Infrarouge de formulation E5.

Tableau III.12 : Les bandes identifiées par IR de E5.

fonction	Bande d'absorption (cm ⁻¹)
O-H de portlandite Ca(OH) ₂	3643
	1388
Si-O	3442
C-H	873
	2372
C-S-H	973
N-H	1656

D'après les spectres, nous observons la présence des bandes correspondant à la vibrations de la liaison Si-O, cette liaison peut provenir de quartz et des C-S-H .

Nous constatons aussi l'apparition de la bande caractéristique des C-S-H qui est le résultat des réactions d'hydratation. La détection de la bande caractéristique de la portlandite est confirmée par le DRX.

III.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique a été fait dans le but de déterminer et de détecter les différentes phases.

D'après la photographie du matériau S/S présentée sur la figure III.17 , On distingue un grand changement de structure par rapport à la structure de polluant. On remarque une existence de plusieurs phases. Nous avons pu observer la présence d'un cristal que l'on peut attribuer à la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

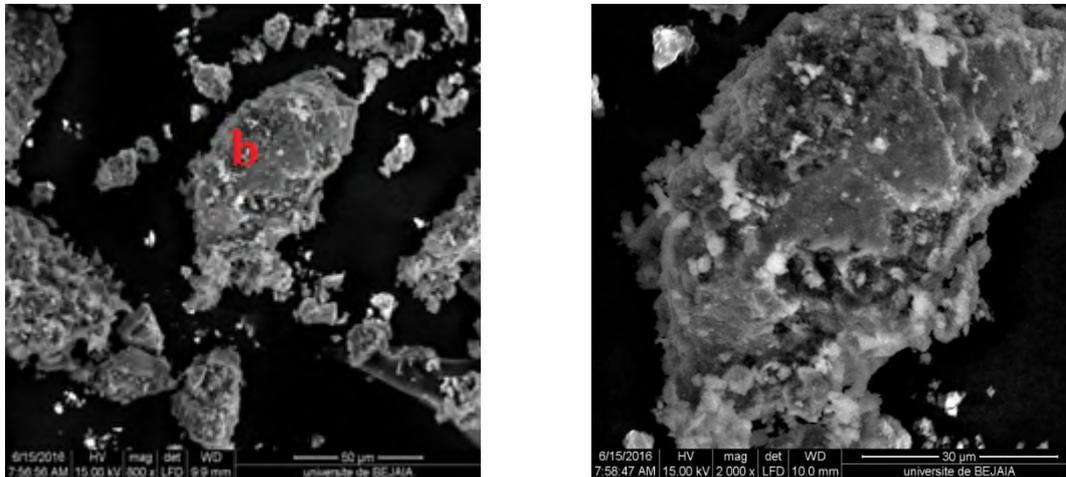


Figure III.17 Micrographie d'une vue générale du E5 (à gauche) et d'un point b du même formule (à droite).

III.3.4 Caractérisation par le test TCLP

Pour caractériser quantitativement la mobilité des polluants, un ensemble de tests de lixiviation a été appliqué sur l'impact des déchets et des matériaux qui les incorporent sur l'environnement. Une lixiviation sur matériaux broyés a été faite par le test TCLP.

III.4 Comportement des matériaux S/S à la lixiviation

III.4.1 Test eau de pores EP et fraction maximale mobilisable FMM

III.4.1.1 Influence du rapport L/S sur le pH

L'évolution du pH en fonction du rapport L/S est montrée sur la figure III.18 et le tableau III.13.

Tableau III.13 : Evolution du ph selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour E5.

		Rapport L/S					
		2	5	10	50	100	200
EP et FMM	PH	13.68	13.63	13.54	12.53	12.31	12.06

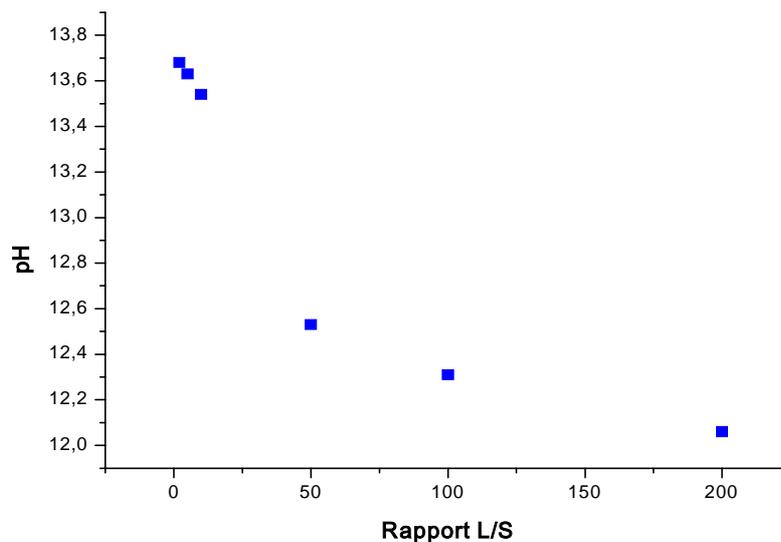


Figure III.18. Evolution du pH selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour E5.

L'évolution du pH observé dans la figure présente un pH basique. On enregistre une diminution du pH avec l'augmentation du rapport L/S. Ce caractère basique vient de quelque phases minéralogiques qui peuvent être formées au cours de la S/S tel que le $Pb(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Ca(OH)_3$ et $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2CaCO_3 \cdot 2H_2O$. La dissolution de ces phases dans la solution de lixiviation donne OH^- .

Le test EP et FMM permet d'étudier l'évolution de la composition des solutions à l'équilibre avec la diminution du rapport L/S, de plus ce test permet d'estimer la concentration des éléments fortement solubles contenus initialement dans l'eau de pores saturés. Cette évolution s'effectue à partir des courbes qui représentent pour chacun des éléments concernés la concentration en fonction du rapport L/S.

III.4.1.2 Solubilité des espèces chimiques

- **Zinc, Fer, Nickel, Plomb, Sulfate et le Phosphate**

Les résultats d'analyse chimiques des lixiviats obtenus, lors des tests EP et FMM sont montrés sur le tableau III.14 et sur la figure III.19.

Tableau III.14. Résultats d'analyse chimiques des tests EP et FMM en fonction du rapport L/S pour E5.

		Rapport L/S					
		2	5	10	50	100	200
EP et FMM	Zn	0.0976	0.0994	0.0985	0.0955	0.1384	0.0808
	Fe	5.251	5.014	4.450	3.983	1.2507	1.5578
	Ni	56.1	33.4	25.6	15.65	10.94	7.65
	SO ₄	73.461	86.538	76.730	30	13.461	19.423
	PO ₄	0.1065	0.0908	0.5663	0.1647	0.065	0.1377
	Pb	15.8	12.6	10.2	9.61	5.99	3.62

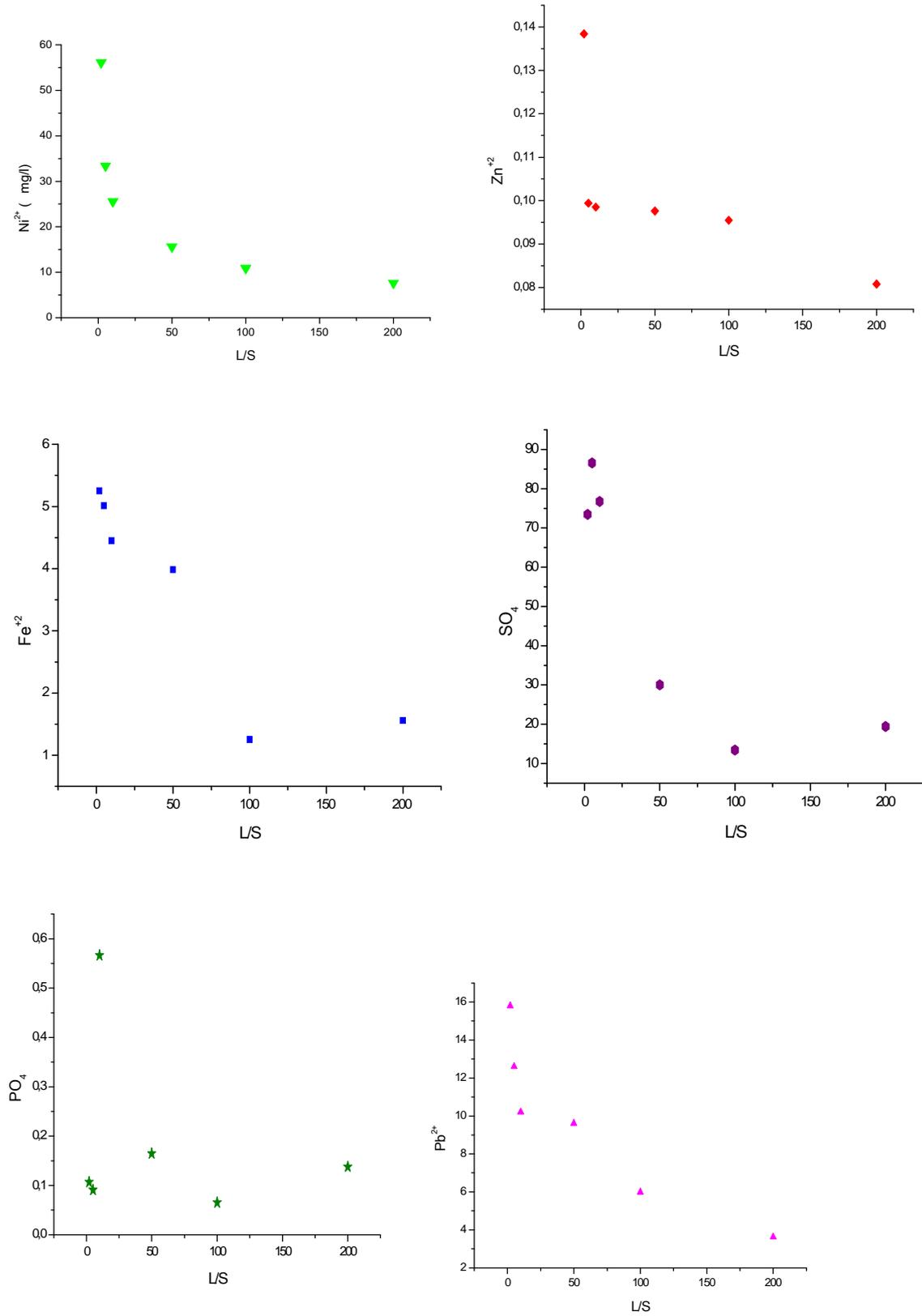


Figure III.19 .Evolution des concentrations des espèces chimiques suivies en fonction du rapport L/S.

A partir de la figure III.19, on tire ce qui suit :

Les dissolutions des sulfates et des phosphates sont inversement proportionnelles au rapport L/S. il est noté que le niveau de solubilisation est plus élevé (indiqué sur la figure III.) Pour le rapport L/S égal à 2, 5, 10 par rapport aux celle de rapport L/S égale 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.

Les concentrations les plus élevées en ce qui concerne le Plomb et le Nickel sont observées pour les ratios L/S les plus faibles. Le niveau de solubilisation de ces éléments est élevé. Ce phénomène peut être expliqué par l'immobilisation de ces métaux dans les matériaux S/S dans des phases formées pendant l'hydratation [4]. Dans une première analyse qualitative des phénomènes, le relargage de ces éléments semble alors par la solubilité des phases solides les plus solubles.

III.4.2 Test de l'influence du pH IpH

III.4.2.1 Solubilité des espèces chimiques

- **Zinc, Fer, Nickel, Plomb, Sulfate et le Phosphate**

Les résultats d'analyse chimiques des lixiviats obtenus, lors de test d'IpH sont montrés sur le tableau III.15.

Tableau III.15. Résultats de test I pH

		pH					
		2	4	6	8	10	12
I pH	Zn	0.623	2.3675	nd	0.714	nd	0.717
	Fe	42.44	12161	16.469	45.24	11.737	17.596
	Pb	0.419	0.124	0.273	0.219	0.263	0.142
	SO ₄	3490.38	2425	1473.07	2178.84	1363.46	188.46
	PO ₄	9.087	9.0045	9.4758	9.5475	5.3921	5.8295
	Ni	99.1	36	28.1	32	20.02	20.9

D'après les résultats obtenus, on distingue que :

- La solubilisation du Plomb dépend des caractéristiques des liants et du pH des solutions ; au milieu acide ($\text{pH} < 6$) les concentrations du Plomb sont importantes. Les résultats présentés par le tableau III.15 sont dû à la spéciation différente du Pb dans les différents matériaux. Le minimum de solubilisation du plomb semble situé aux alentours de $\text{pH}=10$ et à $\text{pH}=12$. (En rappel, le plomb se présente en milieu basique sous forme de complexe $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ou se précipite sous forme des sulfates, carbonates ou $\text{Pb}(\text{OH})_2$ même si on suppose qu'il n'est plus sous forme de PbO après l'hydratation du ciment.
- la concentration de Nickel est très élevée à des pH faibles.

D'une manière générale, on remarque une diminution des concentrations des métaux lourds avec l'augmentation de pH.

III.4.3 Test de lixiviation sur monolithe (TLM), dynamique de relargage

Ce test met en œuvre selon le protocole expérimentale présenté dans le chapitre 2. La dynamique de relargage a été étudiée sur la formulation E5 dans deux différents milieux (sulfaté et neutre). Les résultats du test TLM sont les paramètres chimiques de PH, les concentrations et les flux de relargage des espèces chimiques suivies (Zn, Fe, Ni, Pb, SO_4^{2-} et le PO_4). Ces résultats sont présentés graphiquement en fonction du temps du contact.

III.4.3.1 L'évolution du PH

L'évolution du PH en fonction du temps montre un niveau de basicité pour le matériau S/S dans les deux milieux sulfaté et neutre étudié qui a un PH entre 11 et 13, cette basicité est dû au relargage progressive et continu des espèces tel que Zn et Fe qui forment avec l'eau des bases alcalines.

Les résultats obtenus sont illustrées sur le tableau III.16

Tableau III.16. Evolution du Ph en fonction du temps (jours) en milieu neutre et sulfaté.

		Rapport L/S					
		0.25	0.75	1	2	5	7
PH	Milieu neutre	12.16	12.06	11.95	12.05	11.77	11.78
	Milieu sulfaté	12.37	12.45	12.44	12.94	12.36	12.36

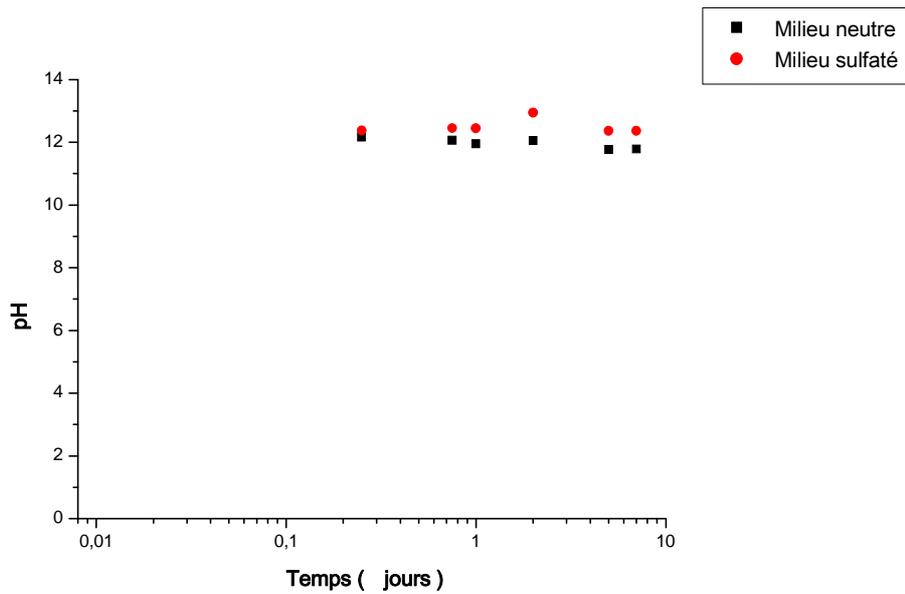


Figure III.20. Evolution de pH en fonction de temps (jours) en milieu neutre et sulfaté.

III.4.3.2 Evolution des concentrations d'éléments chimiques

La dynamique de relargage a été étudiée sur le matériau E5, en effectuant des tests de lixiviation sur monolithe dans deux milieux différents à savoir le milieu déminéralisée et/ou le milieu sulfaté.

Les résultats expérimentaux du test TLM sont illustrés dans la figure III.21

Les éluâts récupérés pour ce matériau mortier S/S montrent une nature basique. Les valeurs du PH enregistrées comprises entre 11 et 13. Elles sont variées d'une séquence à l'autre.

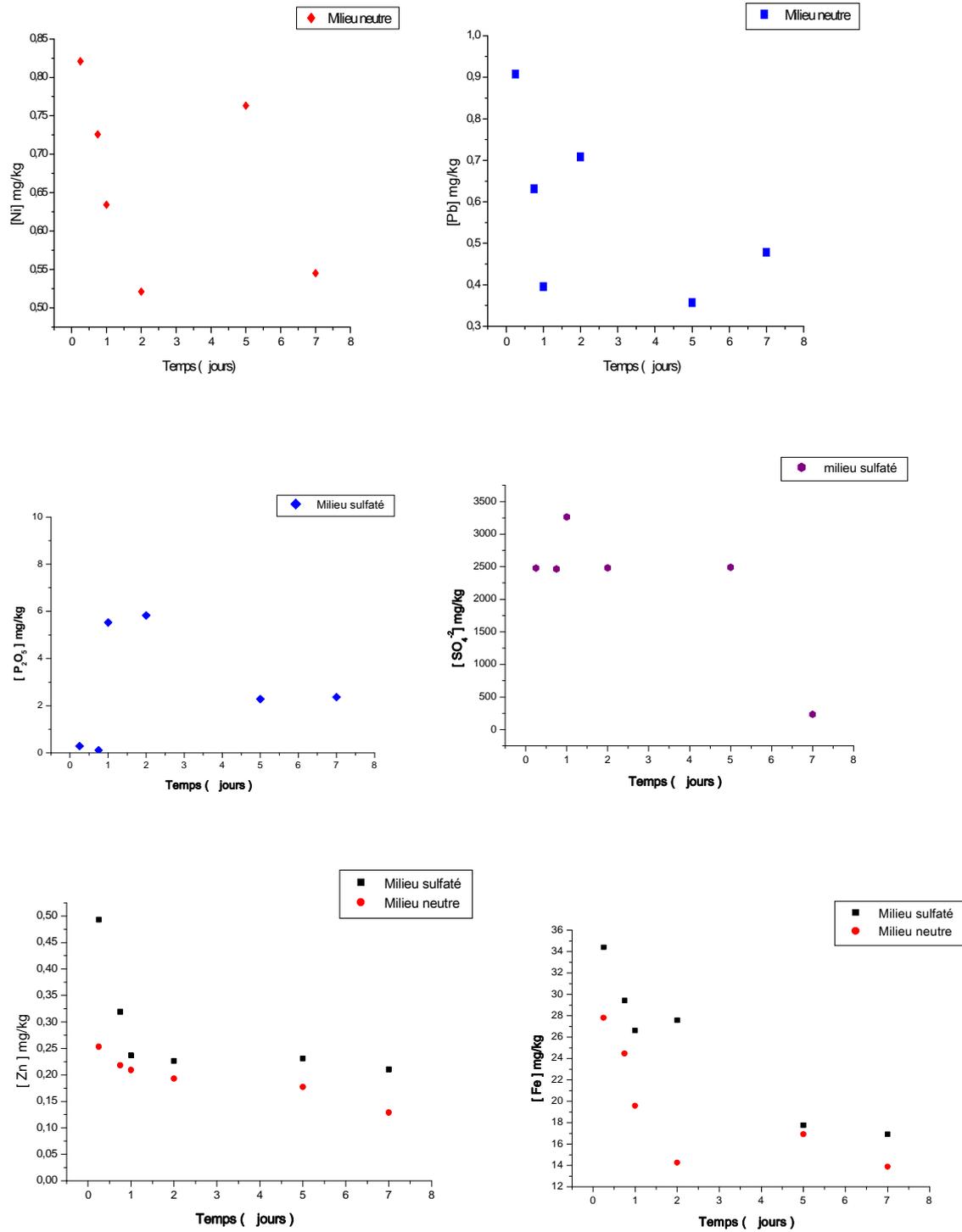


Figure III.21 .Evolution des concentrations relarguées des espèces chimiques suivies en fonction du temps.

D'après la figure III.21. On observe :

La dissolution des éléments chimiques dans le milieu sulfaté est plus grande que celle dans le milieu neutre cela est dû à l'attaque acide des SO_4^- sur le matériau, dans le cas de Zn et Fe.

On remarque un début de relargage (les premiers points) de type diffusionnel. Les concentrations diminuent ensuite 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 la surface (lessivage) au début de la lixiviation augmente les concentrations relarguées. Les phénomènes de dissolution et de la diffusion dans le système poreux contrôlent alors le relargage des espèces chimiques, et cela c'est le cas de Pb, Ni, Zn et Fe.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIE

- [1]: AFNOR (2012) Caractérisation du déchet-Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification NF X31-21.
- [2]: FORESTIER, LL. LIBOUREL, G. (1998) Characterization of fuel gas residues from municipal solid waste combustors. *Environmental Science & Technology* 32:2250-2256
- [3]: GOUGAR, MLD. SCHEETS, BE .ROY, DM.(1996) Ettringite and C-S-H Portland cement phases for wasteion immobilization: a review. *Waste Management*16:295-303
- [4]: CHEN, QY. HILLS, CD .TYRER,M. Slipper I, SHEN,HG. BROUHG, A. (2007) Characterization of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*147:817-825
- [5]: MOLLAH, MY. KESMEZ, M. COCKE, DL. (2004) An X-ray diffraction (XRD) and Fouriertransform infrared spectroscopy (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification /stabilization (S/S) of arsenic (V) in Portland cement type-V .*The Science of the Total Environment*325:255-262

CONCLUSION GENERALE

Notre travail s'illustre dans le cadre de l'application du procédé de stabilisation/stabilisation du traitement de déchet de l'unité B.C.R , tout en utilisant un mélange de ciment et poussières de four de cimenterie (CKD) en substitution comme liants hydrauliques, ainsi que suivre la cinétique de relargage des espèces chimiques de caractère polluantes présentent dans la matrice cimentaire dans les différents tests de lixiviation.

Plusieurs tests et techniques d'analyse (TCLP, DRX, IR, MEB, FX,...etc.) one été réalisé sur nos lixiviats et éprouvettes afin de rendre les résultats comparables et cela pour évaluer cette technique de traitement.

Au terme de cette étude, les conclusions suivantes ont été tirées

L'analyse minéralogique par diffractomètre au rayon X (DRX) sur le déchet BCR montre la présence des métaux lourds dans des différents phases ;

L'analyse par fluorescence X de CKD montre une composition chimique semblable à celle du ciment ;

Les résistances mécaniques à la compression et à la flexion pour nos différents éprouvettes montrent que les propriétés mécaniques est inversement proportionnelle aux rapports ciment/ CKD.

La série de tests de lixiviation appliquée, à savoir : l'influence du Ph (IpH), l'eau de pores (EP), la fraction maximale mobilisable (FMM) et le test de lixiviation dynamique sur monolithe (TLM) dans un milieu neutre et dans un milieu sulfaté nous a permis de suivre : la solubilité des espèces chimiques en fonction du pH, l'évolution de la capacité d'absorption en eau au cours du test TLM pour les deux milieu d'étude (neutre et sulfaté) pendant 7 jours de lixiviation ;

La technique de détermination de temps de début et de fin de prise, nous a permis de constater un changement dans le temps de prise en augmentant la quantité des CKD qui montre une modifications dans les réactions d'hydratations .

Les analyses par DRX, IR et MEB ont permis l'identification des phases les plus importantes présentent dans nos échantillons stabilisés tel que la Portlandite, C-S-H qui peuvent être plus au moins dans la lixiviation ;

La cinétique de dégradation des matériaux sous l'action des sulfates est plus rapide que dans le milieu neutre, cela est peut-être dû à l'effet de la précipitation de l'ettringite qui engendre la libération des métaux lourds et augmente la dissolution des hydrate ;

Courbes d'étalonnage

Tableau .1. Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du phosphate.

Concentration (mg/l)	0	0.1	0.2	0.3	0.4
Abs	0	0.329	0.512	0.996	1.070

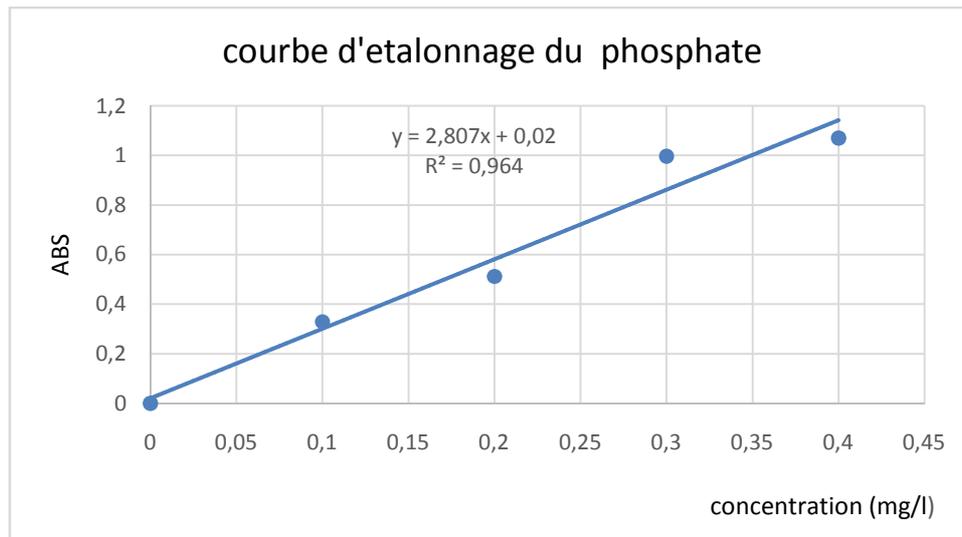


Figure 2. Courbe d'étalonnage du phosphate.

Tableau 2. Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du sulfate.

Concentration (mg/l)	0	10	20	30	40
Abs	0	0,069	0,149	0,205	0,273

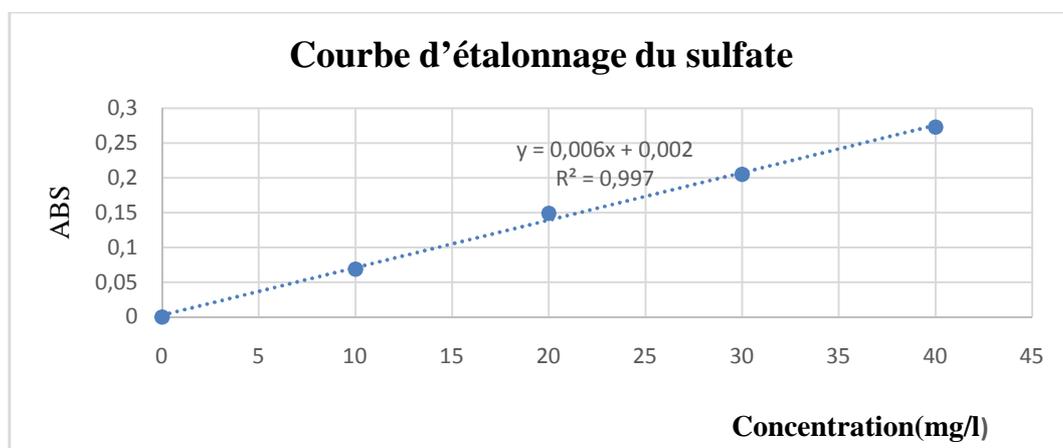
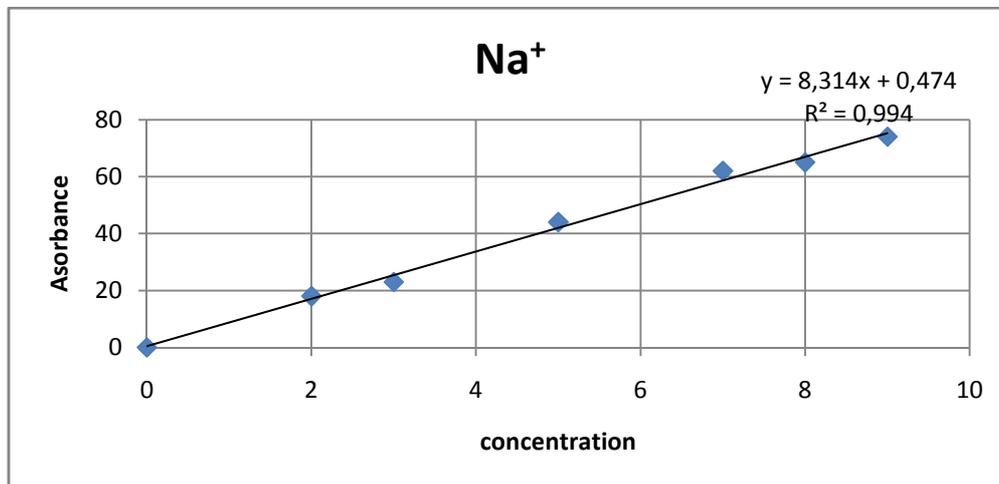


Figure .3. Courbe d'étalonnage du sulfate.

Tableau 3. Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du sodium

Absorbance	0	2	3	5	7	8	9
Concentration (ppm)	0	18	23	44	62	65	74

**Figure 4.** Courbe d'étalonnage du sodium.**Tableau 4.** Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du potassium.

Absorbance	0	1	2	3	4	5
Concentration	0	88	209	280	345	421

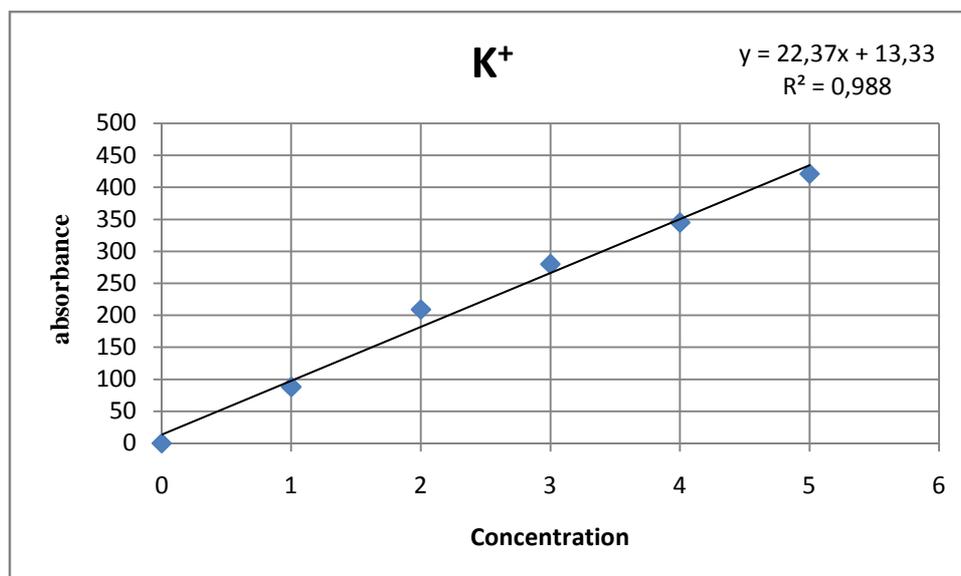
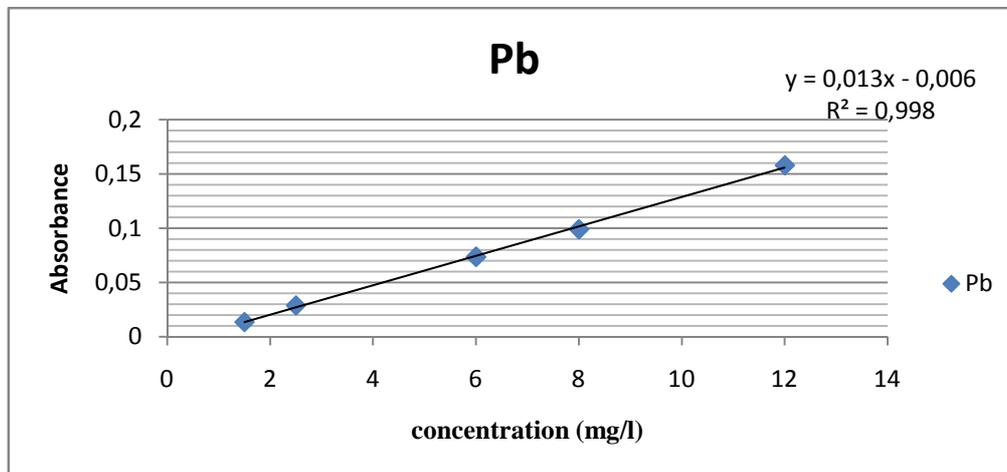
**Figure 5.** Courbe d'étalonnage du potassium

Tableau .6.Données expérimentale de la courbe d'étalonnage du plomb.

Absorbance	1,5	2,5	6	8	12
Concentration	0,0136	0,0288	0,0736	0,099	0,1578

**Figure .7.**La courbe d'étalonnage de plomb (Pb)**Tableau .7.**Données expérimentale de la courbe d'étalonnage du zinc.

Absorbance	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Concentration	0,0247	0,0509	0,0766	0,0982	0,1248

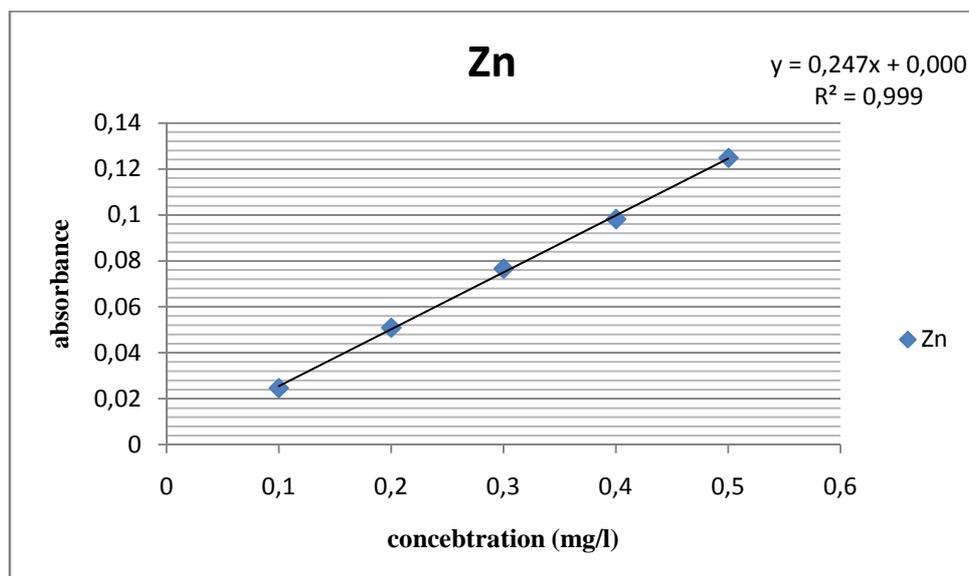
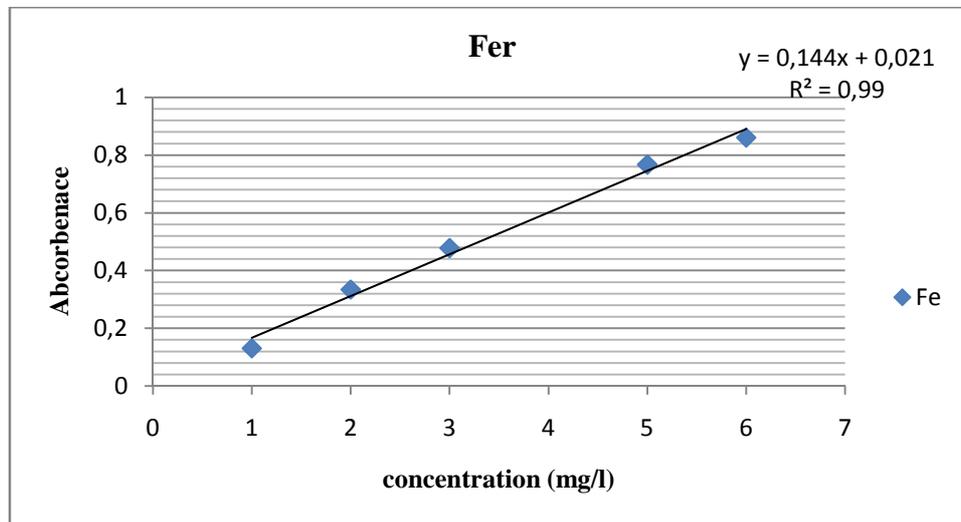
**Figure.8.** La courbe d'étalonnage de zinc

Tableau .8. Données expérimentale de la courbe d'étalonnage du fer.

Concentration	1	2	3	5	6
Absorbance	0,131	0,3341	0,4779	0,7668	0,8599

**Figure.9.** La courbe d'étalonnage de fer

Les formulation des matériaux

Tableau 09 : Le tableau ci-dessous représente les valeurs prises lors de la manipulation :

	T	P1	P3 5%	P4 15%	P5 25%	P6 35%	P7
Ciment (g)	450	450	422.5	382.5	337.5	292.5	0
CKD (g)	0	0	22.5	67.5	112.5	157.5	3*450
Fibre (g)	0	90	90	90	90	90	0
Eau (g)	225	225	225	225	225	225	0.38%
Déchet (g)	0	0	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5

Résumé

Cette étude porte sur la caractérisation d'un effluent industriel de l'unité Boulonnerie Coutellerie et Robinetterie (B.C.R) –Bordj Ménaïel ,Boumerdès- et sur la faisabilité de sa Stabilisation/Solidification à l'aide de ciment et de poussière de four de ciment (CKD). Le test de lixiviation caractérisation la toxicité (TCLP), l'analyse par diffraction des rayons (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB) réalisés sur le déchet brut montrent que ce dernier a un potentiel polluant élevé et fait partie de la catégorie des déchets ultimes dangereux .Le déchet de l'unité BCR a été Stabilisé/Solidifié par des liants hydrauliques (ciment CEM I avec l'ajout des substitutions de CKD) confectionné sous forme de mortiers avec différents rapports Déchet/(ciment+CKD). Les résistances mécaniques en compression des mortiers ont été évaluées à 28 jours de cure et montrent un maximum à un rapport déchet/(ciment+CKD) égal à 5%. Les matériaux Stabilisée/Solidifiés ont été soumis au test de lixiviation TCLP à 28 jours de cure, les solutions de lixiviation ont été analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) et Ultra-Violet. Les résultats obtenus pour le test TCLP sur matériaux Stabilisés/solidifiés montrent l'efficacité du procédé de Stabilisation/Solidification par la réduction du potentiel toxique et polluant du déchet. L'analyse par DRX et MEB montre la présence des métaux lourds à l'intérieur de la structure des matériaux Stabilisée/Solidifiés.