

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Master

En Génie des Procédés, Option : Génie chimique

Thème

Impact de la Stabilisation/Solidification sur la cinétique de relargage des métaux lourds dans les matériaux poreux.

Réalisé par :

BENYOUB Assia

BERKOUKI Amel

Membres de jury :

Promoteur : M^r MOUSSACEB .Karim

Président : M^r BOUKERROUI .A.Hamid

Examineur: M^r. BOUDRAHEM .Farouk

Examineur: M^r. BAYE .Said

Promotion 2013

REMERCIEMENTS

🌸 *Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.*

🌸 *Nous tenons à remercier très profondément Mr. MOUSSACEB ainsi que Mr. BELEBCHOUCHE de nous avoir encadré, conseillé et encouragé et de nous avoir permis de travailler dans un cadre très agréable, nous vous sommes infiniment reconnaissantes.*

🌸 *Nous remercions les membres du jury d'avoir évalué notre travail.*

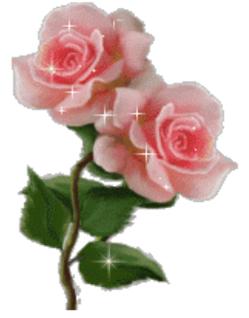
🌸 *Nous remercions. M^{me} MOUSSACEB, M^{me} BEZZI, M^{lle} BELLACHE et tous les techniciens de laboratoire LTMGP, chimie industriel, l'aboratoire de recherche et MDS pour leur aide, et leurs précieux conseils.*

🌸 *Nous remercions particulièrement : Mr. CHELOUCHE et Mr. HAMICHE pour leur patience et leur aide.*

🌸 *Enfin, nos remerciements s'adressent à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



Dédicaces



Aux deux personnes les plus importantes au monde, ma très chère mère et mon très cher père, qui m'ont toujours aimé, et soutenu tout au long de ma vie.

A mes cher frère Yazid et Hocine

A mes grands parents

A mes oncles, mes tantes, mes cousins et cousines.

A mon meilleur ami Ghilas.

A ma meilleure amie Ouardia.

A ma collègue et très chère amie Amel qui m'a toujours soutenu et à qui je souhaite tout le bonheur et la réussite du monde.

A tous mes amis: SORAYA, LILIA, OUAHCHIA, NASSIMA, YAZID.

A toute ma promotion : enseignants et étudiants.

A tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

A tous ceux qui me sont chers.

Assia

DEDICACE

Affable, honorable, aimable famille vous présentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi Les premiers. Mes parant (MAMA et PAPA) et leurs bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessés de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préservez et vous accordez santé, longue vie et bonheur.

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour vous mes frères et sœurs (ZAKI et sa femme ZAHIA, NASSIM et sa femme LAMIA, RIAD, HOURIA et son mari ZOUHIR, NASSIMA, ZOUBIR et MERIEM) vous m'avez comblés avec votre tendresse et affection tout au long de mon parcours. Vous avez toujours été présents à mes côtés pour me consoler quand il fallait. Puisse le tout puissant vous donne santé, bonheur et longue vie afin que je puisse vous combler à mon tour.

A ma grande mère que mon Dieu la garde pour moi en plein santé et une longue vie.

*A mon fiancé NADIR qui a été toujours présent à mes coté à tout moment et qui m'a comblé avec sa tendresse, confiance et d'amour.
Merci Nadir Puisse Dieu te garde pour moi*

A ma belle-mère, mon beau-père, mes belles-sœurs et beau-frères (SABRINA, SORIENE, DIHIA, MASI, KATIA et SOUHILA)

*A mes trois grandes familles BERKOUKI, DAIBOUNE SAHEL
et GANI*

A ma très chère copine et ma collègue ASSIA qui a été toujours disponible à tout moment que je serais besoin d'elle, je la souhaite tout le bonheur et une vie plein de réussites

Au nouveau née qui nous a remplie de bonheurs, que notre bon Dieu le garde pour ces parant (Zaki et Zahia) et bien sûr pour nous tous.

A MES AMI(e) : RIMA, SORAYA, OUARDIA, RADWANE, YAZID, GHILAS, HAMZA, Wahchia, NASSIMA, et a tous mes collègues de promotion 2013, en témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé bonheur.

...A ceux qui ont marqué ma vie...

...A ceux qui m'ont fait rire quand j'en avais vraiment besoin...

...A ceux qui m'ont montré les choses positives quand je touchais le fond...

Merci tout le monde

AMEL

LISTE DES ABREVIATIONS

AFNOR : Association Française de Normalisation.

BCR : L'unité de Boulonneries, Coutellerie et Robiniers de Bordj-menaiel.

Ciment CPA-ALG : Ciment Algérien.

Ciment CPJ-ESP : Ciment Espagne.

Ciment CPJ-TUR : Ciment turque.

CPA : Ciment Portland Artificiel.

CPJ : Ciment Portland aux ajouts.

DRX : Diffraction des Rayons X.

E/C : Le rapport volume (d'Eau) / masse sèche du Ciment en (cm^3/g).

F₀ : Pate a ciment Turque sans déchet.

F₁ : Pate a ciment Algérien sans déchet.

F₂: Pate a ciment Espagne sans déchet.

FD₀ : Pate a ciment Turque avec déchet.

FD₁ : Pate a ciment Algérien avec déchet.

FD₂: Pate a ciment Espagne avec déchet.

FX : fluorescence X.

L/Sf : Le ratio volume de (liquide)/surface du bloc (monolithique) soumis à la lixiviation en cm^3/cm^2 .

LTMGP : Laboratoire de Technologie et de Génie des Procédés.

R_c : Résistance à la compression.

R_f: Résistance à la flaxion.

S/S : Stabilisation/Solidification

SAA : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique.

TLM : Test de Lixiviation Monolithique.

UV : Ultra Violet.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : hiérarchisation de gestion des déchets.....	5
Figure I.2 : Schémas illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale et la microstructure du C-S-H d'après Sierra et le modèle Feldman et Sereda.....	13
Figure I.3 : tableau périodique des éléments illustrant les métaux lourds	15
Figure I.4 : Parcours possibles des métaux	24

Chapitre II

Figure II.1. Malaxeur	31
Figure II.2. Moule en acier.....	31
Figure II.3. Les matrices cimentaires préparés	32
Figure II.4. Essai de la rupture par flexion	33
Figure II.5. Essai de la rupture par compression	33
Figure II.6. Concasseur à mâchoires	34
Figure II.7. le Broyeur de laboratoire LTMGP et Mortier.....	34
Figure II.8. homogénéisation et le quartage (méthode du cône)	35
Figure I.9. le quartage et homogénéisation utilisé pour la préparation des échantillons représentatif de nos matériaux.....	36
Figure II.10. schéma de la diffraction de rayon X	38
Figure II.11. Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.....	42

Chapitre III

Figure III.1. Spectre obtenu par DRX pour le déchet de l'unité de BCR.....	44
Figure III.2. Spectre IR de déchet de l'unité de BCR.....	45
Figure III.3. Spectre obtenu par DRX pour le ciment Algérien	49
Figure III.4. Spectre obtenu par DRX pour le ciment d'Espagne	49
Figure III.5. Spectre obtenu par DRX pour le ciment Turque.....	50
Figure III.6. Spectre DRX pour les trois ciments anhydres.....	51
Figure III.7. Spectre IR de Ciment anhydre Algérien	51
Figure III.8. Spectre IR de Ciment anhydre d'Espagne.....	52
Figure III.9. Spectre IR de Ciment anhydre Turque	52

Figure III.10. Evolution des résistances mécaniques des matériaux confectionnés	54
Figure III.11. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment F_1	58
Figure III.12. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment F_2	58
Figure III.13. Spectre DRX pour la pate a ciment F_0	59
Figure III.14. Spectre DRX pour les trois pates de ciment sans déchet	59
Figure III.15. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment FD_1	60
Figure III.16. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment FD_2	61
Figure III.17. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment FD_0	61
Figure III.18. Spectre DRX pour les trois types pate a ciment avec déchet	62
Figure III.19. Spectre IR de la pate a ciment F_1	63
Figure III.20. Spectre IR de la pate A ciment F_2	63
Figure III.21. Spectre IR de la pâte a ciment F_0	64
Figure III.22. Spectre IR de la pâte a ciment FD_1	64
Figure III.23. Spectre IR de la pâte a ciment FD_0	65
Figure III.24. Spectre IR de la pâte a ciment FD_2	65
Figure III.25. Spectre IR pour les trois pâtes à ciment avec déchet	66
Figure III.26. Evolution des pH des éluâtes avec déchet en fonction du temps de contact....	68
Figure III.27. Evolution des pH des éluâtes sans déchet en fonction du temps de contact ...	69
Figure III.28. Evolution de la conductivité des éluâtes sans déchet en fonction du temps de contact	70
Figure III.29. Evolution de la conductivité des éluâtes avec déchet en fonction du temps de contact	70
Figure III.30. Evolution des concentrations du plomb en fonction du temps de contact	71
Figure III.31. Evolution des concentrations du Nickel en fonction du temps de contact.....	71
Figure III.32. Evolution des flux du Plomb en fonction du temps de contact.....	72
Figure III.33. Evolution des flux du Plomb en fonction du temps de contact.....	72
Figure III.34. Evolution de la concentration des Chlorure des éluâtes sans déchet en fonction de temps	73
Figure III.35. Evolution de la concentration des Chlorure des éluâtes sans déchet en fonction de temps.....	73
Figure III.36. Evolution de la concentration des sulfates des éluâtes sans déchet en fonction de temps.....	74
Figure III.37. Evolution de la concentration des sulfates des éluâtes avec déchet en fonction de temps.....	75

LISTE DES TABLEAUX**CHAPITRE I**

Tableau I.1. Critères d'admission des déchets dans les décharges pour déchets dangereux en stockage souterrain	6
Tableau I.2. Propriétés chimiques du chrome.....	17
Tableau I.3. Propriétés chimiques du cadmium.....	19
Tableau I.4. Propriétés chimiques du zinc	20
Tableau I.5. Propriétés chimiques du Plomb	21
Tableau I.6. Propriétés chimiques du nickel.....	22
Tableau I.7. Quantité de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an en France.....	24

CHAPITRE II

Tableau II.1. Formulations confectionnées	27
--	----

CHAPITRE III

Tableau.III.1. Composition chimique du déchet brut - BCR	43
Tableau III.2. Légende de spectre infrarouge de déchet de BCR.....	45
Tableau III.3. Composition élémentaire du déchet déterminer par le test attaque acide.....	46
Tableau III.4. Conductivité et pH de déchet déterminer par le test TCLP	46
Tableau III.5. Composition élémentaire des différents ions déterminés par le test TCLP.....	46
Tableau III.6. Composition chimique des différents types de ciment anhydres	47
Tableau III.7. Quantification des différentes phases minéralogiques des trois ciments	58
Tableau III.8. La masse volumique des différents types de ciment anhydre	58

Tableau II.9. Matières premières et formulations	53
Tableau III.10. Résistance mécanique à la Compression (R_C) et de flexion (R_f).....	54
Tableau III.11. Composition chimique des différentes pâtes à ciment avec et sans déchet...	56
Tableau III.12. pH et conductivité des ciments hydratés par le test d'attaque acide.....	56
Tableau III.13. Composition élémentaire des matériaux formulés	57
Tableau III.14. Masse volumique et taux d'humidité des différentes pâtes à ciment	57
Tableau III.15. pH et conductivité des lixiviats des différentes formulations par le test TCLP	66
Tableau III.16. Composition chimiques élémentaire des lixiviats par le test TCLP	67
Tableau III.17. CAE et porosités des différents matériaux	75

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES DECHETS	2
I.1. DEFINITION DE DECHET	2
I.2. CATEGORIES DE DECHETS	2
I.3. GESTION DES DECHETS	4
I.4. CENTRE DE STOCKAGE	6
I.4.1. Définition des centres de stockage (CSDU)	6
I.4.2. Fonctionnement du centre de stockage de déchets dangereux.....	7
I.4.2.1. Procédure d'entrée des déchets sur le site.....	7
I.4.2.2. Choix de site des déchets en Algérie	7
I.4.2.3. Implantation des sites.....	8
I.4.2.4. Analyse menée par le laboratoire.....	8
I.5. PROCÉDÉS DE STABILISATION/SOLIDIFICATION	8
I.5.1. Stabilisation.....	9
I.5.2. Solidification.....	9
I.5.3. Caractérisation des déchets stabilisés/solidifiés.....	10
I.6. LIANTS HYDRAULIQUES ET PROCÉDE DE STABILISATION/SOLIDIFICATION	10
I.6.1. Définition d'un liant hydraulique – ciment.....	10
I.6.2. Nomenclature des ciments	10
I.6.3. Hydratation des ciments.....	11
I.6.3.1. Réactions d'hydratation	11
I.6.3.2. Pâtes de ciment hydrate	12
I.6.3.2.1. Structure des pâtes de ciment durcies	12
I.6.3.2.2. Porosité des pâtes de ciments.....	13

I.6.3.2.3. Composition de la phase liquide interstitielle.....	14
I.7. METAUX LOURDS	15
I.7.1. Généralités sur les métaux lourds	15
I.7.2. Définition des métaux lourds	15
I.7.3. Sources d'émissions des métaux lourds.....	16
I.7.3.1. Sources naturelles	16
I.7.3.2. Emissions industrielles.....	16
I.7.3.3. Caractéristiques et propriétés des métaux lourds.....	16
I.7.3.3.1. Chrome.....	16
I.7.3.3.2. Cadmium.....	18
I.7.3.3.3. Zinc	19
I.7.3.3.4. Plomb	21
I.7.3.3.5. Nickel	22
I.8. IMPACT DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINNE	24
I.8.1. Sur l'environnement.....	24
I.9.2. Sur la santé humaine	25

CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION.....	27
II.1. PRESENTATION DES CARACTERISTIQUES DES CIMENTS UTILISENT	27
II. 2. FORMULATIONS DES MATERIAUX	27
II. 2.1. Préparation des matrices cimentaires	27
II. 2.1.1. Mode opératoire.....	28
II.3. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES.....	29
II.3.1. Résistance mécanique.....	29
II.3.1.1. Objectif de l'essai	29
II.3.1.2. Essai de rupture par flexion	29
II.3.1.3. Essai de rupture de compression	30
II.3.2. Préparation mécanique	31
II.3.2.1. Concassage	31
II.3.2.2. Broyage.....	31

II.3.2.3. Tamisage.....	32
II.3.2.4. Homogénéisation et Quartage	32
II.3.3. Taux d'humidité	35
II.3.3.1. Mode opératoire.....	35
II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)	35
II.3.5. Composition élémentaire	36
II.3.5.1. Analyse par la Fluorescence X (FX)	36
II.3.5.2. Mise en solution par attaque acide (méthode dite a l'eau régale)	36
II.3.5.2.1. Mode opératoire.....	37
II.3.5.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....	37
II.3.5.4. Dosage des chlorures - la méthode de MOHR	38
II.3.5.5. Dosage du chrome total par colorimétrie	38
II.3.5.6. Dosage des sulfates.....	39
II.3.6. Analyse par Infrarouge	39
II.3.6.1. But de cette méthode	39
II.3.6.2. Mode opératoire.....	39
II.4. TEST DE LIXIVIATION.....	40
II.4.1.Procédé de caractérisation de la toxicité des lixiviat (Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)).....	40
II.4.2. Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)	41
II.5. CAPACITE D'ABSORPTION EN EAU ET L'ESTIMATION DE LA POROSITE OUVERTE DU MATERIAU	42

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. CARACTERISATION DU DECHET RECUPERE DE L'UNITE BCR	43
III.1.1. Composition chimique	43
III.1.2. Composition minéralogique - Diffractions des rayons X (DRX).....	44
III.1.3. Caractérisation par Infrarouge (IR)	44
III.1.4. Mise en solution par attaque acide (méthode dite à l'eau régale)	45
III.1.5. Test de lixiviation « TCLP ».....	46
III.1.5.1. Conductivité et Ph	46

III.1.5.2. Composition élémentaire.....	46
III.2. CARACTERISATION DES CIMENTS ANHYDRE (ALGERIE, TURQUE, ESPAGNE)	47
III.2.1. Composition chimique	47
III.2.2. Détermination des paramètres physiques	48
III.2.2.1. Masse volumique	48
III.2.2.2. Caractérisation des matériaux par des rayons X (DRX)	49
III.2.2.3.1. Etude comparative	50
III.2.2.3. Caractérisation des matériaux par infrarouge (IR)	51
III.3. FORMULATIONS	53
III.4. CARACTERISATION DES MATERIAUX FORMULES AVEC ET SANS DECHET	53
III.4.1. Résistance mécanique	53
III.4.2. Composition chimique	55
III.4.2.1. Composition chimique élémentaire - attaque acide (méthode dite à l'eau régale) ...	56
III.4.3. Détermination des paramètres physiques	57
III.4.3.1. Masse volumique, le taux d'humidité	57
III.4.4. Caractérisation des matériaux par des rayons X (DRX)	58
III.4.4.1. Matériaux sans déchet	58
III.4.4.1. Matériaux avec déchet.....	60
III.4.5. Caractérisation des matériaux par spectrophotométrie d'infra-rouge	63
III.4.5.1. Matériaux sans déchet	63
III.4.5.1. Matériaux avec déchet.....	64
III.5. TEST DE LIXIVIATION TCLP.....	66
III.6. TEST DE LIXIVIATION SUR MONOLITHE (TLM).....	68
III.6.1. Evolution du pH en fonction de temps de contact – Test TLM	68
III.6.2. Evolution de la conductivité en fonction de temps du contact.....	69
III.6.3. Evolution des concentrations du Plomb et du Nickel en fonction de temps du contact	71
III.6.4. Evolution des flux du Plomb et du Nickel en fonction de temps du contact	72
III.6.5. Evolution des concentrations du chlore en fonction de temps du contact	73
III.6.6. Evolution de la concentration des sulfates en fonction de temps du contact	74
III.7. Capacité d'absorption en eau (CAE) et porosité.....	75
Conclusion	7

REFERENCES BEBLIOGRAPHIQUE.

ANNEXES.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

On se trouve dans un contexte où la pollution est omniprésente et elle s'impose aujourd'hui comme un problème qu'il est urgent de traiter.

La pollution des sites et des sols par les métaux lourds représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. Dans les deux cas, les sols sont un vecteur important du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme. Pour cette raison, il est essentiel de disposer de moyens de mesure de la teneur en métaux lourds dans les sols [1].

On se trouve donc devant la nécessité de se tourner vers des filières de traitement. Pour les déchets industriels spéciaux minéraux, la filière la plus utilisée à ce jour est la stabilisation/solidification (S/S) à l'aide des liants hydrauliques. Ces déchets S/S peuvent représenter une source de pollution dans le milieu de stockage ou de valorisation. La pollution est provoquée par l'émission de polluants contenus dans les déchets S/S lors du contact avec différents milieux (l'eau) [2].

L'objectif de notre travail est d'étudier la caractérisation des propriétés physico-chimique du déchet ultime ainsi que l'impact de stabilisation/solidification du déchet de l'unité BCR par différentes pâtes à ciment sur la cinétique de relargage des métaux lourds présent en trace dans notre déchet.

La cinétique de relargage des métaux lourds présents en trace dans le déchet stabiliser/solidifier par différentes pâte à ciment, pour atteindre cet objectif une méthodologie de travail a été suivie, elle comporte essentiellement trois parties à savoir :

Dans le premier chapitre nous présenterons une revue bibliographique sur la méthodologie d'évaluation environnementale des déchets inorganiques Stabilisés/Solidifiés par des liants hydrauliques.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons l'ensemble des protocoles expérimentaux et la méthodologie suivie dans la caractérisation des matériaux (Stabilisés/Solidifiés ou non) à savoir : méthodes d'analyse physico-chimique du comportement des déchets S/S.

Le troisième chapitre sera consacré à l'exposition et discussion des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées.

Recherche bibliographique

CHAPITRE I. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES DECHETS

I.1. DEFINITION DE DECHET

Le terme « déchet » peut en effet faire l'objet de nombreuses définitions, et il est souvent utilisé avec des significations différentes.

Dans le rapport de 1974, le GEERS (groupe d'études sur l'élimination des résidus solides) a admis que sous le vocable de « déchets » on désignait généralement l'ensemble des biens, matériaux et élément qui ne possèdent dans les conditions de lieu et de temps de leur production, ni valeur marchande, ni état suffisant, pour une valorisation éventuelle, compte tenu, soit des connaissances technologiques, soit des données économiques du moment.

La directive européenne 91/56/EEC définit un déchet comme « toute substance que le propriétaire abandonne, destine à l'abandon ou se trouve dans l'obligation de se débarrasser ». Cette définition fait apparaître deux notions sur lesquelles on sera amené à revenir fréquemment dans la suite de cet ouvrage: La notion de relativité d'un déchet et l'obligation d'élimination d'un déchet [3].

I.2. CATEGORIES DE DECHETS

Les différentes catégories de déchets permettent d'identifier chaque déchet. Elle est fonction de l'origine et de la nature de déchet. Les déchets peuvent être classés dans deux grandes catégories [4] :

I.2.1. D'après leurs origines

- a- **Déchets ménagers et assimilés** - Ils proviennent des ménages, des commerçants, des artisans, des entreprises et industries dans la mesure où ils ne présentent aucun caractère spécial ni dangereux ce sont : les ordures ménagères, les déchets de nettoyage, les déchets verts....
- b- **Déchets industriels** - Ils proviennent de l'industrie, du commerce, de l'artisanat, et des transports, ils regroupent :
 - ❖ **Déchets banals (D.I.B)** : ils ne présentent aucun caractère dangereux. Ils sont assimilés aux déchets ménagers.
 - ❖ **Déchets industriels dangereux(D.I.D)** : sont signalés par un astérisque dans la nomenclature [4].

I.2.2. D'après leur nature

- a- Déchets dangereux :** Ils sont constitués des déchets organiques (types hydrocarbures, goudrons, boues) des déchets minéraux liquides (acides, bases...) ou solides (sables, cendres...). Les D.I.D peuvent présenter des risques pour la santé et génèrent souvent des nuisances pour l'environnement.
- b- Déchets toxiques en quantités dispersées (D.T.Q.D) :** Les déchets dangereux issus des ménages mais en faible quantité, qui ne peuvent pas être collectés par la municipalité à cause des risques qu'ils peuvent encourir (détergents, huiles usagées, désinfectants, acides...).
- c- Déchets inertes :** Est un déchet qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas, ne produisent pas aucune réaction physique ou chimique ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles elles entrent en contact d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine.
- d- Déchets radioactifs:** L'avis publié le 06 juin 1970 par le ministère de la santé de France définit comme radioactif les déchets ayant les caractéristiques suivantes :
- Une activité massique supérieure à 2 $\mu\text{Ci/Kg}$
 - Une activité totale supérieur à 0.1 $\mu\text{Ci/Kg}$ pour les radioéléments du groupe I, à 1 $\mu\text{Ci /Kg}$ pour le groupe II_A, 10 $\mu\text{Ci/Kg}$ pour le groupe II_B, et 100 $\mu\text{Ci/Kg}$ pour le groupe III_A [5] .
- e- Déchets ultimes :** Déchets résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux.
- Ce sont des déchets qui ne subissent aucune transformation physique, chimique ou biologique importante. Ce déchet ultime doit donc être stocké de manière définitive ou jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés permettant de les valoriser de manière rentable [5, 6].

La réglementation de Polynésie française classe les déchets ultimes en trois catégories en fonction de leur nature et en donne les définitions suivantes [5] :

- **Déchets à risque ou de catégorie 1:** « Tous résidus de produits ou mélanges de produits et matériaux ayant pour propriétés d'être nocifs ou toxiques, corrosifs, explosifs, combustibles, comburants, résultant de tout emploi dont le rejet dans le milieu naturel est de nature à induire un risque, à court moyen ou long terme, pour la santé de l'être humain et son environnement »

- **Déchets non dangereux ou de catégorie 2:** « Les déchets ne relevant ni de la classification des déchets à risques, ni de celle des déchets inertes »
- **Déchets inertes ou de catégorie 3:** « Tous déchets qui, une fois déposés dans un CET, ne subissent aucune transformation physique, chimique ou biologique, susceptible de porter atteinte à la santé de l'être humain et de son environnement ».

I.3. GESTION DES DECHETS

La gestion des déchets constitue une préoccupation majeure pour les autorités en charge de secteur, donc il est important de connaître les différents types de déchets dangereux, leurs quantités, leur nature, les contraintes réglementaires, les risques sanitaires, leurs interactions. La disposition relative à la gestion des déchets est définie par différents objectifs [4]:

I.3.1. Prévention

Elle concerne :

- la réduction de la production de déchet ;
- la limitation de leur nocivité ;
- l'organisation de transport.

I.3.2. Réduction de la production à la source

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

I.3.3. Valorisation

La valorisation est définie comme étant un mode de traitement qui consiste dans la récupération, le réemploi, le recyclage, ou toute autre action visant à obtenir, à partir des déchets, des matériaux réutilisables, ou de l'énergie.

I.3.4. Elimination de déchet

Toutes les opérations de traitement thermique, physico-chimique et biologique, de mise en décharge, d'enfouissement, d'immersion et de stockage des déchets, ainsi que toutes autres opérations ne débouchant pas sur une possible valorisation ou autre utilisation du déchet.

Les principaux modes de traitement et d'élimination : (au regard du tonnage traité, répartition en 2001) sont [1]:

- ❖ La mise en décharge contrôlée (45 %) qui représente toujours le principal mode d'élimination des déchets municipaux,
- ❖ L'incinération avec ou sans récupération d'énergie (31 %),
- ❖ Le tri-compostage (12-13 %),
- ❖ La thermolyse, la méthanisation, et le recyclage.

La figure I.1 illustre une hiérarchisation des opérations qui permet une bonne application effective et réaliste dans la gestion des déchets [4].

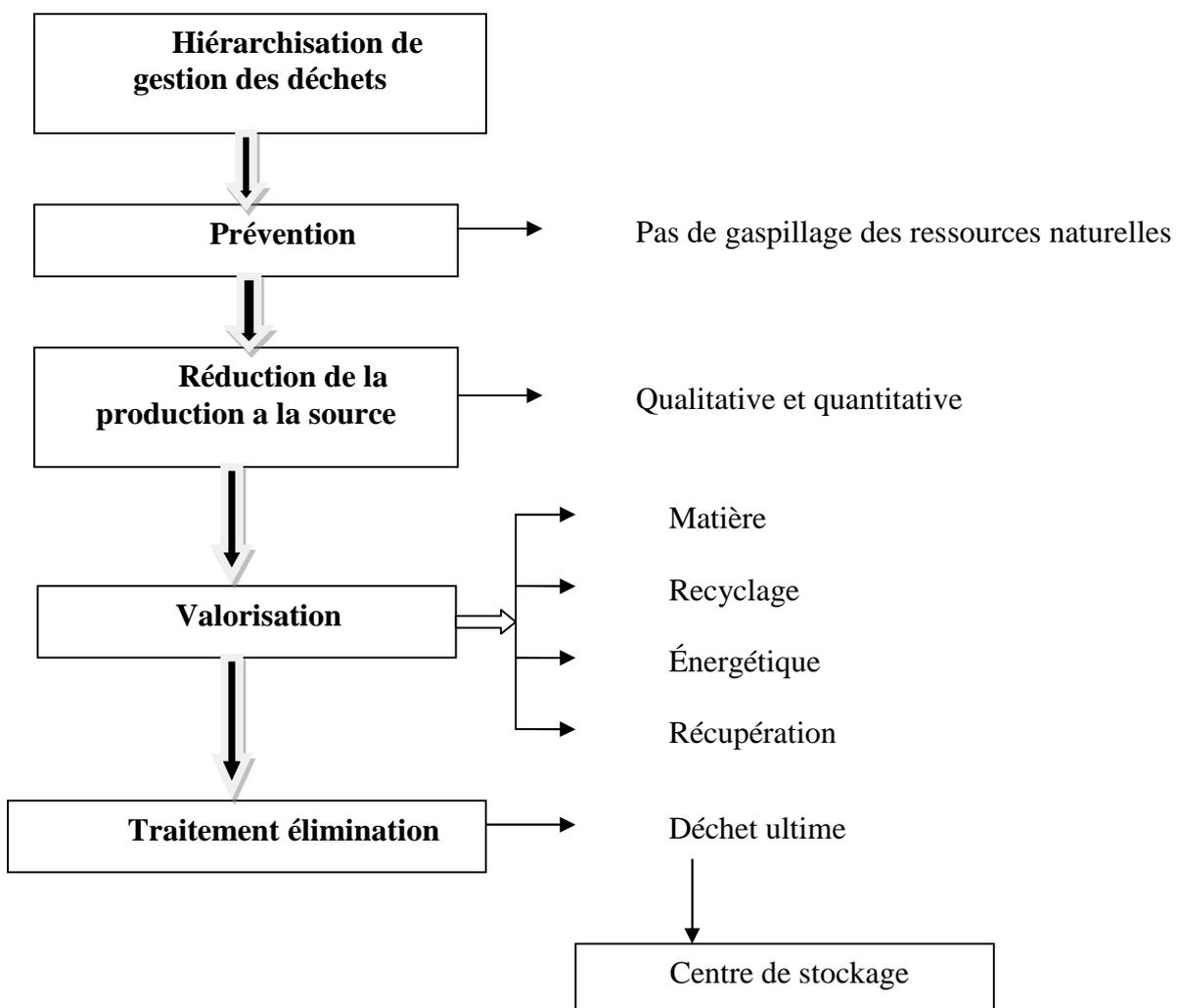


Figure I.1. Hiérarchisation de gestion des déchets.

I.4. CENTRE DE STOCKAGE

I.4.1. Définition des centres de stockage (CSDU)

Anciennement dénommés décharge ou CET (Centre d'Enfouissement Technique). Les critères d'admissibilité des déchets ultimes en centre de stockage sont fixés comme suit par l'arrêté du 18 décembre 1992 [7] « Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ces caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés.

Le Tableau I.1 présente à titre d'exemples certains critères d'admission dans les décharges des déchets dangereux. Les teneurs acceptées dans le déchet et dans les lixiviats sont données afin de pouvoir évaluer correctement si le déchet concerné répond aux critères permettant de le stocker.

Tableau I.1. Critères d'admission des déchets dans les décharges pour déchets dangereux en stockage souterrain [8].

Caractéristique	Critère d'acceptation
PH	compris entre 4 et 13
Siccité	> 35%
Fraction soluble	< 10%
Phénols	< 100 mg/kg
Cr⁶⁺	< 5 mg/kg
Cr	< 50 mg/kg
Pb	< 50 mg/kg
Zn	< 250 mg/kg
Cd	< 25 mg/kg
Cn	< 5 mg/kg
Ni	< 50 mg/kg
As	< 10 mg/kg

Il existe trois types de centre de stockage des déchets ultime (CSDU) :

- CSDU 1 : Centre de stockage des déchets industriels dangereux.
- CSDU 2 : Centre de stockage des déchets ménagers et assimilés.
- CSDU 3 : Centre de stockage des déchets dits inertes.

I.4.2. Fonctionnement du centre de stockage de déchets dangereux

I.4.2.1. Procédure d'entrée des déchets sur le site

Pour être admis dans une installation de stockage, les déchets doivent satisfaire à une procédure d'acceptation composée de trois niveaux (contrôles chimiques en laboratoire) : la caractérisation de base, la vérification de la conformité, et la vérification sur place.

Un déchet ne peut être admis dans une installation de stockage qu'après délivrance par l'exploitant au producteur de détenteur, d'un certificat d'acceptation préalable. Ce certificat est établi au vu des résultats de la caractérisation de base de la vérification de la conformité à la réglementation. La durée de validité d'un tel certificat est d'un an au maximum. Lorsque les déchets sont livrés conditionnés, une vérification de tout chargement individualisé arrivant sur le site est systématiquement effectuée. Le déchet fait d'abord l'objet d'un contrôle administratif. A son arrivée sur le centre de stockage, le transporteur présente deux documents : le certificat d'acceptation préalable et un bordereau de suivi des déchets dangereux (BSDD) comportent notamment les caractéristiques du déchet et la traçabilité de sa production, cette opération ayant lieu sous contrôle vidéo. Dès l'entrée sur l'installation de stockage, la non- radioactivité du chargement est contrôlée. Les déchets non conformes sont renvoyés à leurs productrices ou orientés vers d'autres filières. Lorsque le déchet est définitivement accepté sur le site de stockage, un accusé de réception est délivré au producteur ou au détenteur du déchet [9].

I.4.2.2. Choix de site des déchets en Algérie

Outre les dispositions générales et particulièrement en matière de protection de l'environnement prévues par les lois et règlements en vigueur, tout choix de site pour le traitement des déchets solides, soumis à autorisation de wali. La demande de réalisation d'une décharge contrôlée ou d'une unité de traitement des déchets solides urbains et industriels et accompagnée d'études d'impact et de faisabilité ainsi que de toutes informations utiles se rapportant aux prévisions d'exploitation sur une période de quinze (15) années. La dite demande est soumise à l'avis de chacun des directeurs des exécutifs concernés [10].

I.4.2.3. Implantation des sites

Des conditions géologiques et hydrogéologiques favorables sont imposées pour l'implantation des centres de stockage de déchets dangereux. Une barrière de sécurité dite passive doit exister, constituer soit du terrain naturel en l'état, soit du terrain naturel remanié. La perméabilité de cette formation géologique doit être inférieure ou égale à 10^{-9} m/s, la détermination du coefficient de perméabilité s'effectuant selon des méthodes normalisées. L'aménagement du site est réalisé de telle façon que cette barrière ne soit pas sollicitée. Pour ce faire, un dispositif de drainage des lixiviations incluant à sa base une géo membrane (composé de matériaux synthétiques) constitue un niveau de sécurité dite active [9].

I.4.2.4. Analyse menée par le laboratoire

Un laboratoire est installé à l'entrée de l'installation de stockage afin de réaliser les analyses exigées par la réglementation est nécessaires à l'identification des déchets dangereux et à leur admissibilités. Le laboratoire a pour mission d'effectuer la caractérisation de base du déchet, qui consiste notamment en une analyse de la composition du déchet et de son comportement en matière de lixiviation (teste de potentiel polluant), selon les méthodes normalisées. Les résultats du teste de potentiel polluant sont confrontés aux seuils d'acceptation fixes par la réglementation à l'issue de quoi les déchets sont classés en deux catégories : stade en l'état (stockage directe) ou « à stabiliser » (devant subir un traitement avant stockage). Dans le deuxième cas, une étude est initiée pour définir les conditions exactes de traitement du déchet. Après traitement, c'est le déchet stabilisé qui subit le teste de potentiel polluant. En fonction des résultats obtenus au final, un certificat d'acceptation préalable est délivré ou bien le déchet est orienté vers une autre filière. Le laboratoire procède également aux deux autres niveaux de la procédure d'entrée : vérification de la conformité et vérification sur place. Ces sites sont destinés pour le stockage des déchets industriels qui sont dangereux pour l'environnement. Parmi ces déchets, on peut citer les résidus qui contiennent les matériaux inorganiques et/ou organiques à savoir les métaux lourds le chrome et le plomb [11].

I.5. PROCÉDES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION

Les procédés S/S se sont développés suite à la loi française votée en 1992 introduisant des critères réglementaires pour l'acceptation en décharge des déchets industriels. Cependant, ces critères ne permettant pas de prévoir le comportement des déchets stockés.

Ce programme de recherche consiste donc à évaluer le comportement des déchets stabilisés soumis à une lixiviation à long terme, et à développer un modèle numérique capable de prévoir le comportement de ces déchets dans des conditions de stockage données [12].

Le principe consiste à faire réagir des déchets contenant souvent une part notable d'eau libre avec des silicates anhydres qui vont les déshydrater, les polluants sont piégés par des phénomènes de précipitation substitution insertion et adsorption pour former des minéraux proches de ceux que l'on trouve dans la nature [13].

I.5.1. Stabilisation

Est une fixation chimique qui 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 [14-15].

I.5.2. Solidification

Est un processus qui permet de transformer les déchets en solide de grande intégrité structural, 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.

Le procédé de stabilisation/solidification doit donc répondre aux objectifs suivants :

- ❖ Transformer le déchet en un solide qui a des propriétés physiques améliorées (résistance et porosité) plus facile à transporter et à stocké ;
- ❖ Diminuer la surface d'exposition déchet – environnement ;
- ❖ Limiter la solubilité des polluants en cas de contact avec un fluide lixiviant.

Un matériau liant est utilisé pour atteindre les objectifs de stabilisation/solidification. Cependant le terme de stabilisation est plus souvent retenu par les matrices qui interagissent chimiquement avec le déchet en immobilisant ses polluants [14-15].

Ce procédé de stabilisation/solidification vise donc à améliorer les propriétés physico-chimiques des déchets en vue de faciliter leur stockage.

I.5.3. Caractérisation des déchets stabilisés/solidifiés

Il existe deux niveaux de caractérisation [8]:

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, et le second concerne une étude approfondie des phénomènes de solidification et surtout de stabilisation au sein de déchet stabilisé/solidifié :

Elle est destinée à appréhender le comportement de déchet stabilisé à long terme, doit permettre de définir les performances de la stabilisation et de fixer ses limites.

L'étude approfondie s'agit principalement de :

- ❖ Etudier les propriétés physiques et mécaniques de déchet traité ;
- ❖ Déterminer les phénomènes de fixation des polluants ;
- ❖ Comprendre le mécanisme de leur recyclage.

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

I.6. LIANTS HYDRAULIQUES ET PROCÉDE DE STABILISATION/SOLIDIFICATION

I.6.1. Définition d'un liant hydraulique - ciment

Le ciment est un liant hydraulique c'est-à-dire capable de faire prise dans l'eau, il se présente sous l'aspect d'une poudre très fine qui est mélangée avec de l'eau forme une pâte faisant prise et durcissant progressivement dans le temps. Ce durcissement est dû à l'hydratation de certains composés minéraux, notamment des silicates et des aluminates de calcium, la proportion de chaux et de silice réactive devant être au moins de 50% de la masse de ciment [16].

I.6.2. Nomenclature des ciments

La nomenclature cimentaire utilise des lettres symbolisant les éléments principaux sous forme d'oxyde exprimés en lettres majuscules : **C** : CaO, **S** : SiO₂, **A** : Al₂O₃, **F** : Fe₂O₃, **H** : H₂O. Cela permet une simplification dans la lecture des équations chimiques de transformation lors de l'hydratation. Est une simplification qui ne correspond pas à la réalité physique [17].

I.6.3. Hydratation des ciments [18]

La connaissance des principaux hydrates produite lors de l'hydratation de chacune des phases de ciment est importante, afin de mieux comprendre le contexte chimique impose aux métaux lourds par la matrice cimentaires ainsi que les mécanismes de dégradation des hydrates au cours de la lixiviation.

I.6.3.1. Réactions d'hydratation

L'Alite (C_3S) est la phase la plus importante en proportion des quatre constituants principaux du clinker à savoir le C_3S , le C_2S , le C_3A et le C_4AF . Tout comme le C_2S (nommé aussi bélite), le C_3S (alite) contient des impuretés en substitution dans son réseau cristallin. Les réactions d'hydratations du C_3S et de C_2S sont présentes dans les équations I.1, I.2 :



Avec:

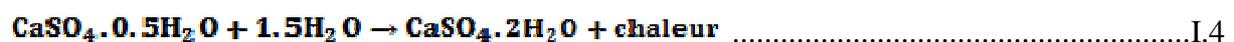
C_3S :Alite, C_2S :Belite, $Ca(OH)_2$:portlandite, $C_3S_2H_3$: gel de silice

L'hydratation du C_3A seul est très rapide et amené a une prise « éclair » du matériau. Pour éviter cela, un régulateur de prise le plus souvent de gypse, et ajoute au clinker. Ainsi, la réaction entre le gypse et le C_3A forme de l'étringite. L'hydratation de C_4AF est semblable à celle de C_3A , bien qu'elle soit plus lente et que les hydrates formés contiennent de fer.

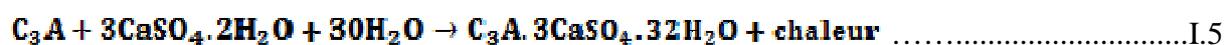
❖ Réaction d'hydratation de C_3A :



❖ Equation d'hydratation de l'hémi-hydrate en gypse:



❖ Equation de formation de l'ettringite.



Avec:

C_3A : célice, C_4AH_{13} : Aluminate tétracalcique hydraté, C_2AH_8 : aluminate bicalcique hydraté, $CaSO_4$:sulfate de calcium

I.6.3.2. Pâtes de ciment hydrate

L'hydratation du ciment anhydre conduit à l'obtention d'un matériau durcis, poreux, saturé avec une solution interstitielle, qui évolue en fonction de l'avancement des réactions d'hydratation. Les pâtes de ciment sont donc composées de grains anhydres et d'hydrates en équilibre avec la solution interstitiel. La porosité, qui évolue au cours du temps, va influencer les propriétés diffusives intrinsèques du matériau. C'est pour quoi nous présentons, dans le paragraphe suivant, l'évolution de la structure poreuse des pâtes de ciment [19].

I.6.3.2.1. Structure des pâtes de ciment durcies

Les pâtes de ciment durcie est un milieu poreux constitué principalement de :

- ✓ Gel de ciment composé essentiellement de silicates de calcium hydratés (CSH)
- ✓ De portlandite
- ✓ De grains de ciment non hydratés
- ✓ De pores remplis d'eau interstitielle en équilibre avec tous les hydrates formés au cours de l'hydratation. A partir du model de FELDMAN et SEREDA (1968), SIERRA (1982) [18] a notamment montré que l'eau jouait un rôle important dans la cohésion des CSH, assurée par des liaisons interarticulaires d'une parts, et par la structuration des eaux inter-feuillets et interlamillaires d'autre part . Powers et Brownyard (1947) définissent trois types d'eau présents dans la structure, tel que le montre la figure I.2 [20].
- ✓ L'eau de constitution qui représente l'eau intégrée ou combinée à la phase solide. Ceci comprend l'eau hydroxylique, les groupements OH faisant partie de la structure des hydrates, liés à des atomes de Si ou de Ca ;
- ✓ L'eau adsorbée, liée à la surface des hydrates ;
- ✓ L'eau de capillarité, Cette eau est plus ou moins confinée suivant la taille du pore qui la contient.

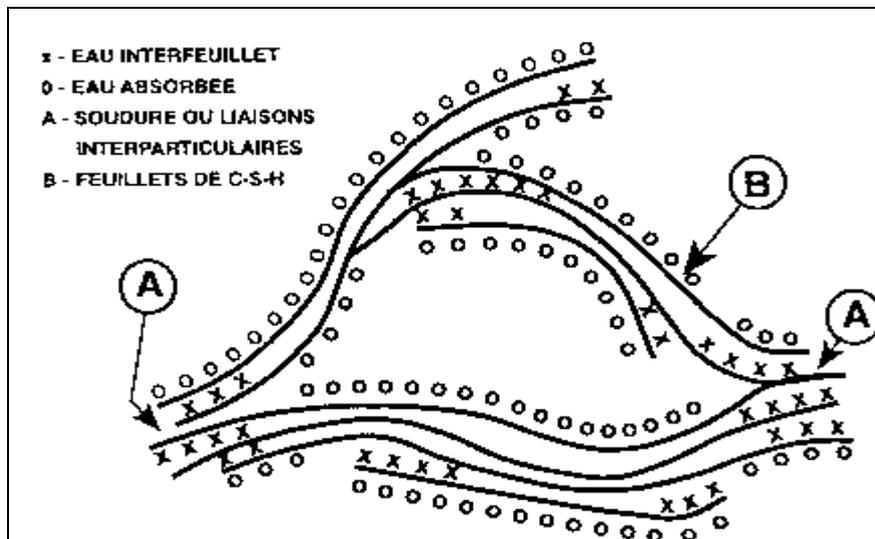
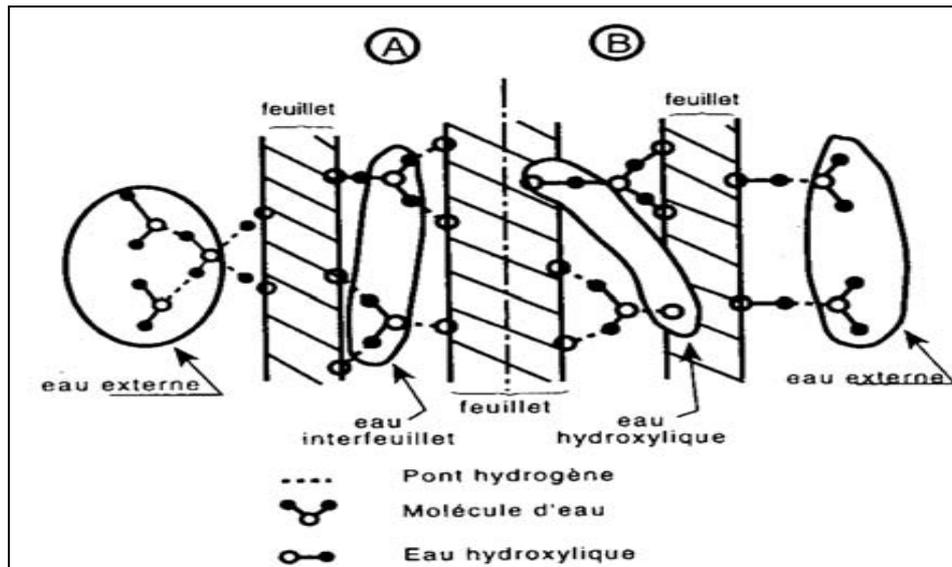


Figure I.2. Schémas illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale et la microstructure du C-S-H d'après Sierra et le modèle Feldman et Sereda.

L'eau capillaire et l'eau adsorbé externe sont évaporables par séchage en étuve à $103^{\circ}\text{C} \pm 3$ ou contraire l'eau adsorbé dans les inter-feuillets et l'eau liée sont dites non évaporable (si la température est inférieur ou égal à $103^{\circ}\text{C} \pm 3$) [19].

I.6.3.2.2. Porosité des pâtes de ciments

Il résulte de l'organisation interne des pâtes de ciment que les surfaces spécifiques sont très importantes, de 200 à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ suivant la méthode employée pour la mesure et le mode de préparation de l'échantillon. On distingue suivant la taille des pores qui les constituent trois classes de porosité:

- ✓ Les pores capillaires qui peuvent être vus comme un résidu de l'espace entre les grains d'anhydres, ont une taille de 10 nm à 10 μm ;
- ✓ Les pores compris dans la pâte de ciment peu dense, dite *open-gel*, entre 0,5 et 10 nm ;
- ✓ Et enfin les pores compris dans la pâte de ciment dense, dite *dense-gel*, d'un diamètre inférieur à 0,5 nm [20].

Le volume poreux capillaire diminue progressivement au cours de l'avancement des réactions d'hydratations car il s'emplit au fur et à mesure des hydrates qui se forme c'est dans ces pores capillaires que se produiront tous les mécanismes de transfert diffusifs lors de la mise en contact des pâtes de ciments avec un milieu aqueux au moment de la lixiviation [19].

I.6.3.2.3. Composition de la phase liquide interstitielle

Les matrices cimentaires sont des milieux poreux contenant de l'eau dite « interstitielle » ou solution capillaire. Au cours de l'hydratation, cette solution interstitielle est rapidement saturée par tous les éléments solubles libérés, les équilibres de solubilité s'établissent progressivement au cours de l'hydratation. L'excès dans les phases anhydres de base présente (CaO , Na_2O , et K_2O) par rapport aux acides présents (SiO_2 , Al_2O_3) rend rapidement la phase liquide très alcaline. Au tout début de l'hydratation, la solution interstitielle contient essentiellement, par ordre d'importance les ions, SO_4^{2-} ; OH^- , Ca^{2+} , Na^+ . On observe ensuite rapidement la diminution importante de la concentration en ions sulfate, liée à la formation des ettringites et monosulfates : produit d'hydratation du C_3A et du C_4AF . Après cette phase initial, les ions devenues majoritaires dans la phase liquide sont alors par l'ordre d'importance OH^- , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} et Ca^{2+} . Les concentrations des autres ions sont alors négligeables. La basicité de la solution interstitielle est fonction de l'âge de la pâte de ciment. Le pH varie entre 12,4 (précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et 13 au début de l'hydratation ; il peut atteindre 13,7 lorsque le matériau est durci.

En rappel que l'alcalin présent dans les ciments (K_2O et Na_2O) contribue à augmenter le pH de l'eau d'hydratation, la forte concentration en ions Na^+ et K^+ en solution (qui donne un pH supérieur à 12,4) diminue la solubilité du calcium en solution (Ca^{2+} n'est pas un ion amphotère). La concentration en Ca^{2+} devient inférieure à 22 mmole/l (solubilité de la chaux à équilibre à 25°C) [19].

I.7.3. Sources d'émissions des métaux lourds

I.7.3.1. Sources naturelles

Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles). En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels ils sont dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau. Dans les climats tempérés, le passage des métaux lourds de la roche vers le sol s'accompagne d'une diminution des concentrations du métal dans son environnement par un mécanisme de dilution. Ces métaux lourds sont répartis sur l'ensemble de la surface du globe, Une concentration anormale d'un métal peut signifier la présence d'un gisement exploitable. Mais il existe un grand nombre d'anomalies naturelles en métaux qui n'ont pas fait l'objet d'une exploitation et qui constituent pourtant des réservoirs en métaux importants [21].

I.7.3.2. Emissions industrielles

Le plomb, le mercure, le cadmium, mais également 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, du pétrole, des ordures ménagères et de certains procédés industriels particuliers [22].

I.7.3.3. Caractéristiques et propriétés des métaux lourds

Les principaux métaux lourds qui présentent un danger potentiel sont principalement : Le plomb, le mercure, le cadmium, mais également l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, le sélénium et le zinc sont les principaux métaux lourds.

I.7.3.3.1. Chrome

Le chrome a été découvert en 1797 par Vauquelin. Le chrome est un métal gris-acier, très dure. Le métal pur à une couleur bleutée. Il est dur, cassant et résiste à la corrosion aux températures ordinaires. Les composés hexavalents sont toxiques au contact de la peau [8].

✓ Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du chrome sont illustrées dans le tableau I.2

Tableau I.2. Propriétés chimiques du chrome [23]

Désignation	Propriétés chimiques
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19g .cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1875°C
Température d'ébullition	2672°C
Rayon atomique (Vander Waal)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d4 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 KJ/mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

✓ Propriétés physiques et mécaniques

Le chrome a un poids moléculaire de 51,996 g/mol. La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante, quoiqu'une exception notable soit le composé hexavalent de chrome (chromage) qui est un liquide fumant. Les états (+5) se rencontrent seulement comme intermédiaires dans la conversion entre les états (+3) et (+6). Les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Le chrome se rencontre sous forme métallique (valence 0), et avec des valences pouvant varier de (+2) à (+6), mais seuls le trivalent (+3) et l'hexa valent (+6) se rencontrent fréquemment. Le chrome (+2) s'oxyde fréquemment et rapidement en (+3) et (+4)

De manière générale, industriellement, le chromage des pièces à revêtir est réalisé au moyen de solutions dans lesquelles le chrome est au degré d'oxydation six. À ce degré d'oxydation, le chrome est toxique et a la réputation d'être cancérigène [24].

Cette réputation est bien ancrée dans les esprits, à tel point que c'est elle qui motive en grande partie les décisions concernant les limitations éventuelles de l'utilisation du chrome hexavalent. Les ions de chrome hexavalent sont générés à partir du trioxyde de chrome CrO_3 , anhydride chromique soluble dans l'eau sous forme d'acide chromique. H_2CrO_4 est produit à partir de la chromite (FeO , Cr_2O_3) [25].

✓ Mécanismes réactionnels

Les réactions globales aux électrodes peuvent être schématisées comme suit :

À la **cathode**, trois réactions principales :

*. Dégagement d'hydrogène par la réaction :



*. Réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent (qui ne conduit pas un dépôt métallique) :



À l'**anode** :

*. Dégagement d'oxygène par la réaction :



*. Oxydation du chrome trivalent formé par la réaction cathodique en chrome hexavalent :



L'ensemble de ces réactions permet de se rendre compte que l'équilibre électrochimique du processus réactionnel sera provoquée par le dégagement cathodique d'hydrogène sera contrebalancé par la réaction anodique [25].

✓ Impact de chrome sur l'hydratation de ciment

Le chrome semble retarder la prise de par son interaction avec d'autres métaux lourds, alors que l'ajout de chrome a un effet plus mesure. Le chrome est facilement incorpore dans les hydrates formes a partir du Alite (C_3S) ou du bélite (C_2S) lorsqu'il est ajoute a l'eau de gâchage sous forme de nitrate de chrome hydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), respectivement a du C_3S , C_2S ou du ciment Portland ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [25].

I.7.3.3.2. Cadmium

Le cadmium a été découvert en 1817. Le cadmium n'existe pas à l'état natif son minerais, la Greenockite, Cadmium est très rare et inexploité. Il est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0.01 à 0.05 %), et il est obtenu industriellement comme sous-produit de la métallurgie de zinc, sa production dépend de celle

du zinc. Le cadmium également présent dans les minerais de plomb et de cuivre, ainsi que dans le phosphate naturel [8].

✓ Propriétés chimiques du cadmium

Les propriétés chimiques du cadmium sont illustrées dans le tableau I.3

Tableau I.3. Propriétés chimiques du cadmium

Désignation	Propriétés chimiques
Numéro atomique	48
Masse atomique	112,4 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,7
Masse volumique	8,7g.cm ⁻³ à 20 ⁰ C
Température de fusion	321 ⁰ C
Température d'ébullition	767 ⁰ C
Rayon atomique (Van der waals)	0,154nm
Rayon ionique	0,097(+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866KJ.mol ⁻¹
IEnergie de deuxième ionisation	1622KJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0,0402 V

✓ Propriétés physiques et mécaniques

A l'air et à la température ambiante, le cadmium se recouvre d'une couche d'oxydes qui le protège de la corrosion. Sous forme d'une poudre, le cadmium au contact de l'air, s'enflamme et donne une couleur rouge; le chlorure sec, l'iode et le brome n'attaquent pas le cadmium; les acides attaquent assez rapidement le métal, surtout l'acide nitrique; à une température de 160°C, la production de gaz sulfureux et hydrogène ce fait par la réaction entre l'acide sulfurique et cadmium [8].

I.7.3.3.3. Zinc

Le Zinc est un métal durci, bleu-gris. Il réagit avec les acides et les bases. Il ternit au contact de l'air et moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable, parfois appelée rouille blanche. Le nom zinc dérive du mot *zinke* en ancien allemand qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée.

Il est employé depuis l'antiquité sous forme d'alliage avec le cuivre et l'étain, mais il ne fut considéré comme élément à part entière qu'en 1746, date à laquelle le chimiste allemand ANDREAS SIGISMOND MARGGRAF l'isola en chauffant de la calamine et du charbon. C'est un élément réducteur et amphotère, il devient malléable entre 100°C et 150°C et il se cristallise selon une structure hexagonale compacte.

✓ Propriétés chimiques

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

Tableau I.4. Propriétés chimiques du zinc

Désignation	Propriétés chimiques
Aspect	Blanc bleuâtre
Structure cristallin	Hexagone
Masse atomique (g/mol)	65,38
Numéro atomique	30
Température de fusion (°C)	420
Très cassant	A froid au-dessous de 5 °C
Point d'ébullition	907
Volatil	Haute température

✓ Propriétés physiques et mécaniques

La concentration en zinc de la solution du sol dépend de sa concentration totale dans le sol, de la solubilité de ses composés et de l'ampleur de l'absorption. Le sulfate de zinc est très soluble alors que l'oxyde est relativement insoluble. Le pH du sol semble être un des principaux facteurs affectant la mobilité ou la rétention de Zn. dans des sols acides (pH<5) et oxydes. Le zinc est un des éléments traces les plus mobiles. La fraction mobile du zinc varie de 1 à 20 % de sa teneur totale dans le sol. Le zinc est généralement considéré comme peu toxique. La corrélation entre le contenu en matière organique et la rétention du zinc dans les sols calcaires a été mise en évidence.

✓ Impact de Zinc sur l'hydratation de ciment

L'hydratation du C₃S et du C₃A en présence de zinc. En solution basique, le zinc se trouve sous forme d'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂. Lorsque le pH est supérieur à 12, il y a formation d'ions zincates Zn(OH)₃⁻ et Zn(OH)₄²⁻ qui précipitent en hydroxyzincate de calcium CaZn₂(OH)₆·2H₂O, selon l'Equation de précipitation des ions zincates en hydroxyzincate de calcium I.10



Le blocage de l'hydratation du C_3S est dû aux ions Zn^{2+} qui précipitent sous forme d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ au contact des ions OH^- , formant une pellicule continue autour des grains de C_3S .

Cette couche, imperméable, ralentit les échanges entre l'eau et le grain de C_3S anhydre. Le zinc retarde la formation de la portlandite ($Ca(OH)_2$) [26].

I.7.3.3.4. Plomb

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

✓ Propriétés chimiques

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

Tableau I.5. Propriétés chimiques du Plomb [27].

Désignation	Propriétés chimiques
Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755°C
Rayon atomique (Vander Waal)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²

✓ Propriété Physiques et mécanique [28]

La plupart des composés du plomb sont des solides à la température ambiante, et les sels de cet ion complexe sont plus solubles dans l'eau que PbO et $Pb(OH)_2$. Il est présent habituellement aux degrés d'oxydation +2 et +4. L'addition de plomb au ciment a été étudiée. Il provoque le retard de la prise pendant l'hydratation du ciment. Grâce à la solution basique présente pendant l'hydratation du ciment, le plomb précipite sous forme de sulfates et sous différentes formes d'oxydes.

✓ Impact du plomb sur l'hydratation de ciment

La chute de la concentration en Pb^{2+} et la diminution de la concentration en NO_3^- dans les premières minutes pour la solution de la pâte de ciment contenant du plomb ; ainsi que la différence de concentration en ions OH^- et SO_4^{2-} entre les deux solutions semblent indiquer

une précipitation du plomb en un composé complexe, majoritairement sous forme gélatineuse colloïdale, sur les grains de ciment. L'une des caractéristiques de cette membrane est sa faible perméabilité, ce qui empêche la diffusion de l'eau et retarde ainsi l'hydratation [26].

I.7.3.3.5. 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 CRONSTEDT [29]. Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, où les français GARMIER découvrent 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 métallurgiques (lixiviations acides ou basiques) pour aboutir de nos jours à une part de marché égale pour ces 2 types de traitements. Dans un premier temps, nous nous attacherons à présenter un bref aperçu des minerais existants. Ensuite nous étudierons une des applications industrielles les plus importantes du nickel : le nickelage, qui permet un dépôt de nickel sur des pièces métalliques [8].

✓ Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du nickel sont illustrées dans le tableau I.6

Tableau I.6. Propriétés chimiques du nickel.

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

✓ Propriété Physiques et mécanique [30]

Le nickel sous forme d'ions, se trouve essentiellement au degré d'oxydation + 2. Il peut se présenter au degré + 3 et très exceptionnellement au degré + 4. Au degré d'oxydation 2, le nickel donne de manière générale des composés verts, de degrés d'hydratation différents (essentiellement avec 6 ou 7 molécules d'eau). Le métal, après s'être recouvert d'une couche de passivation d'oxyde, n'est pas oxydable à froid dans l'oxygène. Il résiste bien à la corrosion par l'eau distillée et par l'eau de mer. On peut cependant constater une attaque locale par l'eau de mer stagnante. Il existe plusieurs méthodes qui permettent un dépôt de Nickel. Le Nickelage chimique et le Nickelage électrolytique. La différence majeure tient à l'apport des électrons dans le processus redox. Pour le premier, ils proviennent de l'oxydation d'un réducteur présent en solution, et pour le second ils sont apportés par un courant électrique. Nous présenterons ici le Nickelage chimique beaucoup plus accessible que le Nickelage électrochimique. Le Nickelage chimique est une technique qui permet le dépôt de Nickel par réaction électrochimique à l'interface de la pièce métallique et de la solution contenant le Nickel. Le procédé présenté ici est celui par réduction chimique selon les réactions I.11, I.12. Les électrons nécessaires pour la réaction de réduction du Nickel en solution proviennent de l'oxydation d'un agent réducteur en solution, en l'occurrence l'Hypophosphite de Sodium :

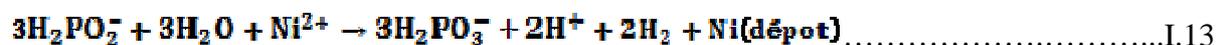
*. Réduction



*. Oxydation



Il existe cependant certaines réactions parasites (réactions I.13, I.14) comme la réduction des protons pour former de l'Hydrogène qui change le bilan global de la réaction redox du dépôt. Nous obtenons finalement :



En effet il existe une réaction parasite de formation de Phosphore à savoir :



I.8. IMPACT DES METAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE HUMAINNE

I.8.1. Sur l'environnement

Les risques de pollution peuvent être immédiats ou être prévisibles à long terme; l'accumulation dans le sol doses minimales peut entraîner à la longue des effets toxiques. Les éléments dangereux peuvent également être transportés vers les nappes phréatiques après lessivage, être absorbés par les cultures ou encore intoxiquent les organismes du sol. La propagation et le transfert, des métaux lourds, peut être illustré par la figure I.4.

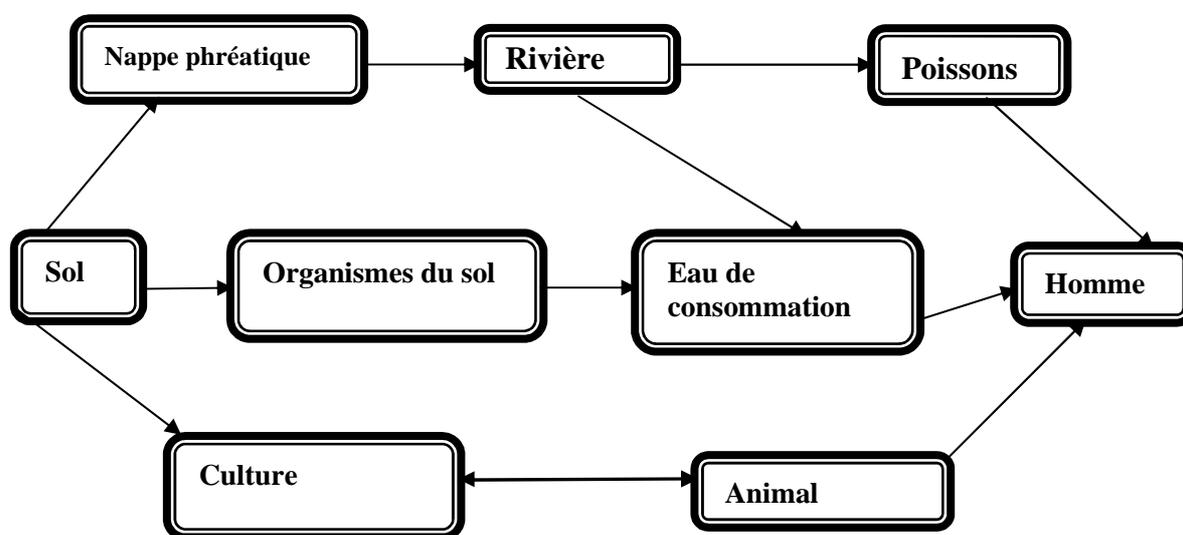


Figure I.4 : Parcours possibles des métaux.

Les métaux émis dans l'environnement se présentent sous différentes formes (ions, complexes et composés variés de sels). Les rejets industriels et urbains de métaux lourds ont fait l'objet de plusieurs recensements. Le tableau I.7 résume les quantités de métaux émis dans les trois compartiments de l'environnement (eau, sol, air).

Tableau I.7. Quantité de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an en France.

Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement en milliers de tonnes par ans en France.								
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Eau	41	9,4	142	112	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132

I.9.2. Sur la santé humaine

L'impact des métaux lourds sur la santé de l'homme est illustré dans le tableau suivant [31]

Espèces chimiques	forme	Effets écologiques	Effets possible sur l'homme
Cadmium	<ul style="list-style-type: none"> • en suspension • dissous sous forme ionique libre ou complexée 	<ul style="list-style-type: none"> • toxicité aiguë sur les organismes et les algues à partir de 0,1 mg/l • accumulation dans la chaîne trophique 	<ul style="list-style-type: none"> • toxicité aiguë • cumulatif • atteintes rénales • troubles hépato-digestifs • troubles sanguins • déformation osseuse (fissuration) • troubles nerveux (paralysie) • inhibiteur des réactions liées à la respiration et aux systèmes
Chrome	<ul style="list-style-type: none"> • en suspension $\text{Cr}(\text{OH})_3$ • dissous, CrVI présent sous la forme ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{CrO}_3\dots$), Cr^{3+} 		<ul style="list-style-type: none"> • CrO_3 : -inhibiteur des réactions liées à la respiration - agent mutagène modifiant les bases de l'ADN • ralentissement de croissance, atteintes hépatique et rénale
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> • en suspension • dissous (Cu^+ et Cu^{2+}) complexé 	<ul style="list-style-type: none"> • diminution de l'activité photosynthétique • altération des branchies des poissons, retard dans leur ponte 	<ul style="list-style-type: none"> • gastro-entérites, • cirrhose du foie, • nécroses, • scléroses
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> • en suspension • dissous Pb^{2+} 	<ul style="list-style-type: none"> • toxicité aiguë dès 0,1 mg/l • concentration dans la chaîne alimentaire • saturnisme chez les oiseaux 	<ul style="list-style-type: none"> • bioaccumulation • saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux cardio-vasculaire) • hématopoïétique

Nickel	<ul style="list-style-type: none">• en suspension• dissous ionique• complexes (cyanuré, EDTA)	<ul style="list-style-type: none">• toxicité pour des doses de 1mg/l chez les algues et poissons• effet sur la reproduction	<ul style="list-style-type: none">• effets cancérigène et tératogène• effet mutagène• toxicité aiguë (troubles digestifs, céphalées, asthénie)• toxicité chronique (allergène pour la peau, asthme, rhinite, urticaire,...)
--------	---	--	--

Protocoles expérimentaux

CHAPITRE II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

Cette étude consiste d'une part à étudier la cinétique de relargage des métaux lourds, contenus dans un déchet de l'unité BCR-Algérie, dans des conditions de contact liquide/solide, des polluants contenus dans des matériaux poreux élaborés à base d'un liant hydraulique : ciment de l'Algérie, de la Turquie et de l'Espagne, ainsi l'évaluation de l'efficacité du procédé utilisé sur la rétention des métaux lourds par les matrices cimentaires.

Dans ce chapitre nous exposons les tests expérimentaux nécessaires pour étudier le phénomène de lixiviation ; relargage des métaux lourds essentiellement.

II.1. PRESENTATION DES CARACTERISTIQUES DES CIMENTS UTILISES

Pour cette étude nous avons choisi dans la préparation des matrices cimentaires, les ciments CPJ (pour les ciments Espagne et Turque), et CPA (pour le ciment Algérien) comme liant hydraulique, l'eau distillée pour éviter la contamination par les éléments traces et les rejets de l'unité BCR.

II. 2. FORMULATIONS DES MATERIAUX

Plusieurs formulations ont été réalisées afin d'étudier les phénomènes physico-chimiques contrôlant le relargage et la cinétique des métaux lourds dans les différents types de matériaux confectionnés à base des ciments, tel que le ciment Algérien, Espagnol et le déchet de l'unité BCR. Les éléments suivis pendant l'étude expérimentale sont : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} . Les formulations des matériaux fabriqués sont représentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Formulations confectionnées

	Pâtes de ciments sans déchet			Pâtes de ciments avec déchet		
	F0	F1	F2	FD0	FD1	FD2
ciment (g)	1350	1350	1350	945	945	945
Eau (g)	675	675	675	675	675	675
Déchet (g)	0	0	0	405	405	405

II. 2.1. Préparation des matrices cimentaires

Le rapport Eau/Ciment (E/C) de ces mélanges est très important, même s'il ne peut pas toujours être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé de solidification. Il conditionne la qualité de la pâte et la porosité ouverte de matériaux. Le rapport qui a été choisi est de 0.5

pour favoriser la diffusion des espèces chimiques. Un problème important qui peut survenir lors de la préparation des échantillons et la carbonatation de leurs surfaces : le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcaire (CaCO_3) 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 protèges au maximum de l'air. Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaire en acier et l'enrober avec le papier para films, après le démoulage on les enveloppe à nouveau avec le para films et on les garde à l'abri de l'air pendant 28 jours.

II. 2.1.1. Mode opératoire

L'ensemble est décrit de manière détaillée par la norme CEN EN 196-1, il est énuméré ci-dessous :

- ❖ Un malaxeur normalisé,
- ❖ Des moules normalisés, permettant de réaliser six éprouvettes prismatiques de $4*4*16 \text{ cm}^3$;
- ❖ Raclette en caoutchouc ;
- ❖ Une table à choc ;
- ❖ Une balance électronique ;
- ❖ Déchet de BCR ;
- ❖ Différents types de ciments (Algérien, Turquie et Espagne) ;
- ❖ L'eau distillée.

Ces pâtes de ciments sont malaxées pendant quelques minutes.

En ce qui concerne les formulations sans déchet, on introduit le ciment en premier dans la cuve du malaxeur représenté dans la figure II.1, et on met le malaxeur on marche pendant quelque seconde à une vitesse lente, puis on ajoute de l'eau et on met le malaxeur à sa vitesse rapide et continuer le malaxage pendant 30s. On arrête le malaxeur et on récupère notre pâte à l'aide d'une raclette en caoutchouc dans les moules en acier qui sont représenté dans la figure II.2. Avant les l'enveloppé avec le papier para films on pose nos matrices sur une table de choc [8].

En ce qui concerne les formulations avec déchet, on introduit le ciment en premier dans la cuve de malaxeur et on met le malaxeur on marche pendant quelque seconde à une vitesse lente, puis on ajoute le déchet et on laisse le malaxeur au marche a ça vitesse lente pour homogénéisé le mélange, puis on ajoute de l'eau et on met le malaxeur à sa vitesse rapide et continuer le malaxage pendant 30s. On arrête le malaxeur et on récupère notre pâte a

l'aide d'une raclette en caoutchouc dans les moules en acier qui sont représenté dans la figure II.1. Avant les l'enveloppé avec le papier para films on pose nos matrices sur une table de choc [8].

Le démoulage est exécuté entre 20 et 24 heures après la mise en moule, l'enrober avec le papier para films, et on le garde à l'abri de l'air pendant 26 jours comme elle montre la figure II.3.



Figure II.1. Malaxeur



Figure II.2. Moule en acier



Figure II.3. Les matrices cimentaires préparés

II.3. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES

II.3.1. Résistance mécanique

II.3.1.1. Objectif de l'essai

Il s'agit de définir les qualités de résistances; c'est à dire déterminer la contrainte de rupture par flexion et de rupture à la compression des pâtes élaborées.

II.3.1.2. Essai de rupture par flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de (4*4*16 cm³) en mortier placé sur deux roulant distant de 100 mm. En veillant à ce que l'axe

longitudinal de l'éprouvette soit dans le plan de flexion de l'appareil. On actionne la machine qui va appliquer une charge progressive et continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture. Ensuite, on récolte les résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes qui sont données directement par la machine d'essai. Cette contrainte est appelée résistance à la traction par flexion et si F_f est exprimée en Newton, R_f est exprimée en MPa.

La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée en augmentant progressivement la charge de rupture F_f . Comme le montre la figure II.4.

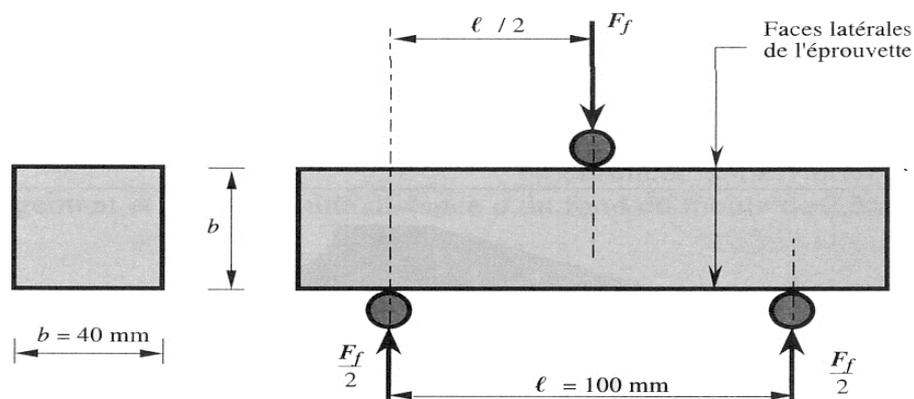


Figure II.4. Essai de la rupture par flexion.

La valeur de la résistance à la flexion obtenue est la moyenne de trois (03) prismes pour chaque série d'éprouvettes.

II.3.1.3. Essai de rupture de compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du demi-prisme, de chaque éprouvette obtenu après rupture par flexion, dans la machine d'essai à la compression entre deux plaques d'acier. Elle est disposée de telle sorte que la section comprimée soit de $(4*4 \text{ cm}^2)$. A l'aide de la machine on presse la demi éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à rupture de l'éprouvette Comme la montre la figure II.5. 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.

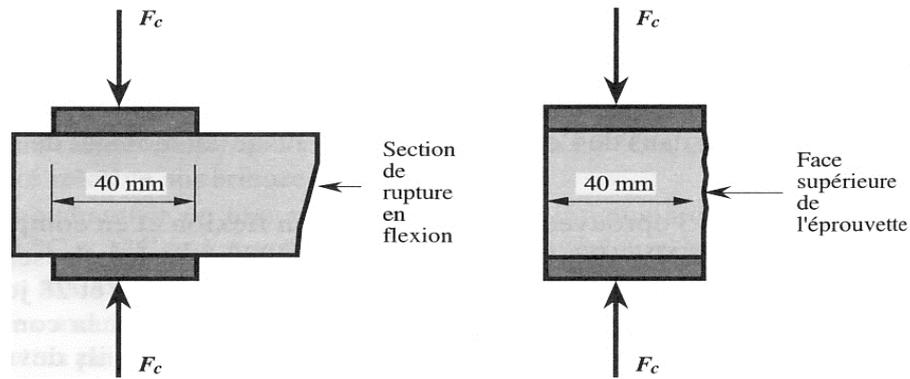


Figure II.5. Essai de la rupture par compression

La valeur de la résistance à la compression obtenue est la moyenne de six (06) demi-prismes pour chaque série d'éprouvettes.

II.3.2. Préparation mécanique

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

II.3.2.1. Concassage

Cette méthode sert à réduire les dimensions des blocs de matière première à une granulométrie de l'ordre de quelques millimètres. Pour réaliser cette réduction nous avons utilisé le concasseur à mâchoires FRITSCH de type 01.302, N⁰1097, VOLT 220 du laboratoire LTMGP – Université A/MIRA – Béjaia qui est représenté dans la figure II.6.



Figure II.6. Concasseur à mâchoires.

II.3.2.2. Broyage

C'est une méthode qui consiste à réduire les tailles des graines de la matière première à une granulométrie assez fine pour atteindre les dimensions de l'ordre de micromètres, afin de favoriser la mise en solution lors de l'analyse chimique.

L'opération est réalisée manuellement grâce à un mortier représenté dans la figure II.7.



Figure II.7. Broyeur de bloc LTMGP et le Mortier

II.3.2.3. Tamisage

Le tamisage est basé sur répartition des graines d'un échantillon à l'aide d'une série de tamis de classes dimensionnelles différentes à travers des ouvertures de mailles carrées plus réduites. Notre tamisage est réalisé à l'aide de trois tamis de 1mm, 100 μ m et 63 μ m.

II.3.2.4. Homogénéisation et Quartage

L'homogénéisation est un procédé mécanique qui consiste à mélanger l'échantillon de manière à le rendre homogène. Le quartage d'une matière finement broyée est mis sous forme d'un cercle partagé en quatre parties égales, dont nous prenons les deux parties opposées comme le montre la figure II.8.

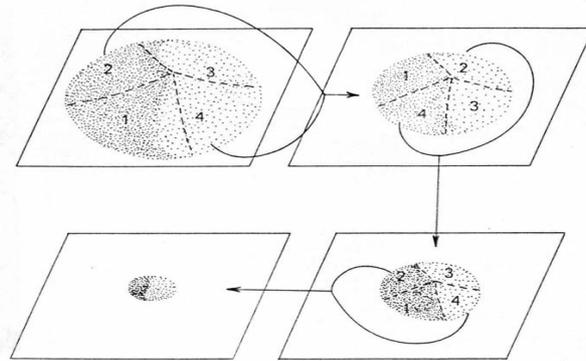


Figure II.8. Homogénéisation et le quartage (méthode du cône).

Le quartage est une opération de réduction de poids de l'échantillon pour l'analyser. Ce procédé obéit à la loi de RECHARDSE qui est exprimée la relation suivante [33]

$$Q_i \geq Kd^2 \dots\dots\dots \text{II.1}$$

$$m \leq \frac{Q_i}{Kd^2} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

$$m = 2^n \rightarrow n = \frac{\ln m}{\ln 2} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

Avec: **Q**: Masse à quarter, **m**: Masse (g), **d**: diamètre de plus gros grain, **k**: Coefficient de répartition de la minéralisation (dans notre étude K prie égal à 0.1, la répartition de la minéralisation est considéré comme homogène), **n**: Nombre de quartage.

La préparation mécanique de matériau de déchet est réalisée en deux étapes comme la montre la figure II.9

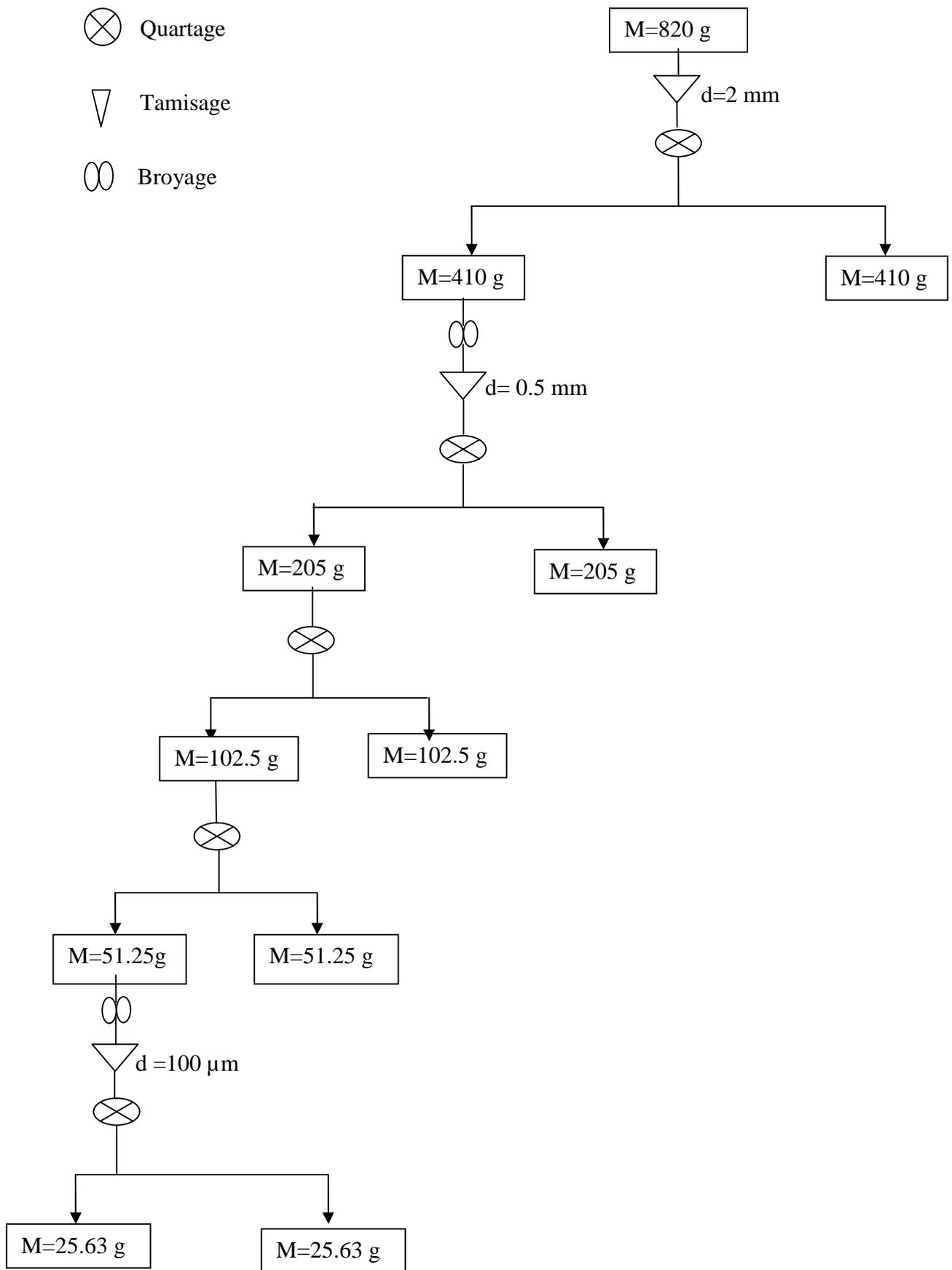


Figure II.9. le quartage et homogénéisation théorique utilisé pour la préparation des échantillons représentatifs de nos matériaux

II.3.3. Taux d'humidité

Le taux d'humidité est le poids en eau contenu dans un échantillon rapporté à sa masse sèche. Sa détermination permet de calculer la masse sèche de l'échantillon et de supprimer l'étape de séchage des échantillons soumis aux tests de lixiviation qui peut induire des transformations physico-chimiques à savoir : la carbonatation, oxydation, transformation de phase...). Le principe de la détermination de l'humidité consiste à sécher, en parallèle à l'étuve ($103^{\circ}\text{C}\pm 3$) [34].

II.3.3.1. Mode opératoire

On prépare une masse m_0 de notre échantillon (pâtes de ciment sans et avec déchet) dans des creusés et on le met dans l'étuve pendant 24h, puis on récupère nos échantillons et on détermine leur masse finale m_f à l'aide d'une balance. Le taux d'humidité est déterminé dans l'équation I.5 suivante.

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} * 100 \dots\dots\dots \text{II.5}$$

Avec : $m_0 = 1\text{g}$.

II.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode permet d'analyser les échantillons sous forme de poudre très fine. Cette technique est largement utilisée pour l'identification des phases minéralogiques cristallisées. Tout corps cristallisé peut être analysé par la diffraction X. Ces derniers sont des ondes électromagnétiques situées entre les domaines de ultraviolets lointains et de rayon γ (longueur d'onde entre 100 et 0.5\AA). Ces rayons sont produits par bombardement électronique sous vide et à haute tension d'accélération d'une cible. Cela a pour conséquences la production d'un spectre continu sur lequel se détachent les raies caractéristiques de la cible. Le faisceau émis est diffracté sur le réseau de plan cristallin des échantillons, selon la loi de Bragg suivante [35].

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots \text{II.6}$$

Avec : θ : angle entre le faisceau incident et le plan diffractant, d : distance inter-réticulaire entre les plans diffractants, λ : longueur d'onde du faisceau incident et N : l'ordre de la diffraction.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines de l'échantillon analysé, l'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité permettant d'effectuer des estimations semi-quantitatives. Les substances amorphes ne pourront pas être observées par cette technique, le schéma de la diffraction de rayons X est illustré dans la figure I.10.

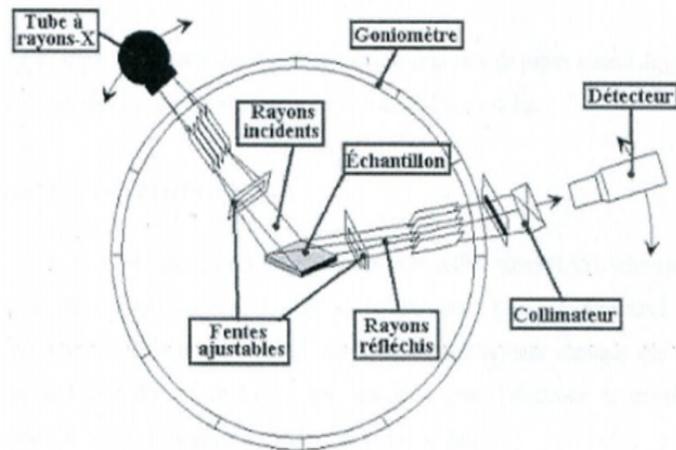


Figure II.10. Schéma de la diffraction de rayon X

II.3.5. Composition élémentaire

II.3.5.1. Analyse par la Fluorescence X (FX)

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Le spectre des rayons X émit par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre on peut déduire la composition élémentaire c'est-à-dire la concentration massique en élément. Selon le calcul de Bogue [26] qui est largement utilisé dans l'industrie cimentière dans la mesure où il permet d'estimer, à partir de son analyse chimique élémentaire des majeurs (calcium, silice, alumine et fer), la composition minéralogique du clinker. On note à ce niveau qu'un logiciel de quantification est utilisé pour déterminer les quantités des phases minéralogiques des ciments disponibles au LTMGP.

✓ Formules de Bogue

$$C_3S = 4.07 * CaO - 7.6 * SiO_2 - 6.72 * Al_2O_3 - 1.43 * Fe_2O_3$$

$$C_2S = 2.87 * SiO_2 - 0.75 * C_3S$$

$$C_3A = 2.65 * Al_2O_3 - 1.69 * Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3.04 * Fe_2O_3$$

II.3.5.2. Mise en solution par attaque acide (méthode dite à l'eau régale)

Cette analyse a pour objectif la connaissance de la composition initiale des éléments à étudier, qui permettent d'effectuer des bilans de matière pour chaque constituante lividité. La mise en solution par attaque acide consiste à mélanger l'acide chlorhydrique et acide nitrique selon la norme NF X 31-151 avec les échantillons à étudier [36].

II.3.5.2.1. Mode opératoire

On ajoute 1ml d'acide nitrique 65% et 3ml d'acide chlorhydrique 38% pour 0.25g d'échantillon, l'ensemble est chauffé doucement (à 160°C environ) et laissé évaporer à sec, on refait une deuxième attaque (les quantités des solutions sont les mêmes) pour les échantillons précédent. On ajoute 1ml de HCl concentré et en laisse dissoudre pendant quelques minutes, ensuite on filtre la solution dans une fiole de 100ml, sans oublier le rinçage de résidu obtenu au-dessus du papier filtré avec de l'eau distillée, de telle manière de récupérer le tout dans la même fiole, laquelle on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. La solution obtenue sera ensuite filtrée et analysée par une méthode spécifique. Dans notre étude on a utilisé la méthode spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

II.3.5.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

a. But de cette méthode : Cette technique a pour but de déterminer la composition chimique d'un échantillon liquide ou solide.

b. Principe : Cette méthode d'analyse essentiellement mono élémentaire [37] permet de doser les éléments chimiques à l'état de traces (en très faible quantité quelque ppm) contenus dans une solution ainsi de mesurer la concentration d'autres éléments présents. Cette méthode est basée sur la théorie de quantification d'énergie des atomes. L'intensité de rayonnement absorbé selon une longueur d'onde correspondante à l'élément à doser permet de déterminer les concentrations dans l'échantillon par application de la loi de BEER LAMBERT qui est exprimé par la relation suivante :

$$A = \epsilon LC = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \dots \dots \dots \text{II.7}$$

Avec : **A** : absorbance, **ϵ** : constante caractéristique, dépend de l'atome absorbant en ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **I** : la longueur de la flamme, **I_0** : la radiation incidente, **C** : concentration de solution en élément absorbant.

Les analyses par la SAA ont été réalisées à l'aide d'un appareil Aurora instruments de type Al 1200 opération manuelle, qui dispose d'une tension de 200/250V, un courant de 20A et intensité 60/50Hz avec une source de gaz (air+C₂H₂) utilisée.

c. Mode opératoire: avant de commencer le dosage par la flamme, il faut réaliser les conditions instrumentales tel que :

- Nous mettons en marche le micro-ordinateur et nous introduisons les données (la méthode de dosage au four, élément à doser, sa longueur d'onde, nombre de concentration des étalons et l'unité de concentration) ;

- Nous ouvrons les bouteilles de gaz carburants et combustibles (air acétylène) ;
- Nous alimentons la flamme ;
- Nous sélectionnons la lampe qui correspond à l'élément à doser ;
- Après établissement de la courbe d'étalonnage, l'appareil est prêt pour doser.
- Nous attendons quelques minutes pour chauffer la lampe après, nous analysons un échantillon à blanc (eau distillée).
- Pour l'expérience à réaliser nous commençons par l'injection de l'eau distillée ensuite les échantillons acidifiés à analyser [38].

II.3.5.4. Dosage des chlorures - la méthode de MOHR

a. Principe : Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent. Pour réaliser ce dosage on a utilisé les solutions suivantes :

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

b. Mode opératoire : On ajoute à l'aide d'une pipette 1ml d'indicateur coloré à un volume d'échantillon, par titrage progressive de nitrate d'argent jusqu'au changement de couleur, les réactions qui se déroulent sont :



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

$$[Cl] = \frac{[N * V_{AgNO_3} * 35.5 * 1000]}{V_{\text{échant}}}$$

Avec: N_{AgNO_3} : Normalité de $AgNO_3 = 0.01N$; V_{AgNO_3} : volume de $AgNO_3$;

$V_{\text{échant}}$: volume "d"échantillon et Masse atomique de (Cl) égale à 35.5 g/mol.

II.3.5.5. Dosage du chrome total par calorimétrie

a. Principe : Le chrome hexa valent déjà existant est réduit en chrome trivalent par le sulfite de sodium en présence d'acide sulfurique. Le chrome total, transformé en chrome trivalent, est oxydé par une solution permanganate de potassium est dosé calorimétriquement sous forme hexa-valent.

b. Mode opératoire : Dans une fiole de 25 ml on mélange les solutions suivantes :

- ✓ 5 ml de la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1N) ;
- ✓ 1ml de la solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ (0.1N) ;

- ✓ On chauffe à 50⁰C pendant 1 minute ;

Après refroidissement on ajoute :

- ✓ 2ml de la solution acide de diphénylcarbазид.
- ✓ 1ml d'échantillon

Les absorbances sont mesurées à l'aide de spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde de 540nm.

II.3.5.6. Dosage des sulfates

- a. Principe :** Le dosage des sulfates est basée sur la réaction en milieu acide, entre l'ion sulfate et le chlorures de baryum, qui conduit quantitativement à la formation de sulfate de baryum (sel très peu soluble):



- b. Mode opératoire :** Dans un Erlen de 250ml placé sur une plaque chauffante, on verse 100ml d'échantillon à analyser avec 5ml d'une solution stabilisante (la vitesse d'agitation devra être maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience), on ajoute environ 0,4 g de chlorure de baryum (*BaCl₂*), l'agitation s'effectue pendant 1 minute, puis on verse la suspension dans la cellule de mesure [39]. La lecture s'effectue à l'aide d'un appareil de mesure (le spectrophotomètre UV) avec une longueur d'onde de 560 nm.

Remarque : l'absorbance de blanc (eau distillée) doit être enlevé avant la lecture des absorbances.

II.3.6. Analyse par Infrarouge

Cette méthode vient de compléter l'analyse par diffraction des rayons X dans l'étude des matériaux mal cristallisés. Cette méthode d'analyse est non destructible pour l'échantillon.

II.3.6.1. But de cette méthode

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse exploitée surtout dans l'identification des groupements fonctionnels présents dans nos matériaux.

II.3.6.2. Mode opératoire

- a. Préparation des échantillons:** Il consiste à préparer une poudre de 20% de l'échantillon a analysé et 80% de Bromure de Potassium (KBr) préalablement étuvé à 80 ⁰C, on broyant finement le mélange dans un mortier. La poudre est ensuite placée dans un moule qui est inséré dans une presse avec laquelle le produit est comprimé sous forme de pastilles transparentes, sous une pression de 80KN pendant 3 minute.

b. Le principe fonctionnel [40] : Le principe fonctionnel est commun aux deux types de spectrométries, une source de lumière IR émet un rayonnement qui est affaibli en fonction des fréquences qui traverse l'échantillon. Le rayonnement résultant est enregistré et transformé électroniquement en un spectre. Il est impératif que la source de rayonnement émette continûment dans l'ensemble de la zone des fréquences présentant un intérêt. Le détecteur a la charge de saisir le rayonnement sortant et de transformer les signaux optiques en signaux électroniques. Le plus utilisé est le détecteur dit DTGS (sulfate de tri-glycine deutérié).

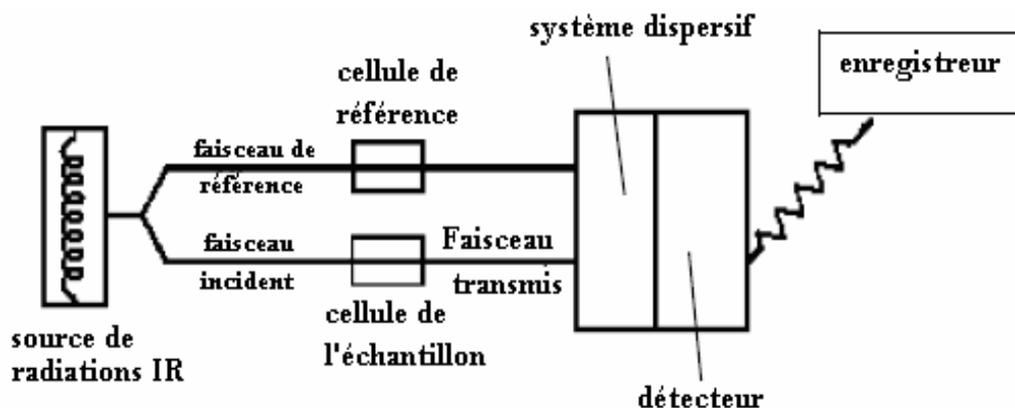


Figure II.11 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif

II.4. TEST DE LIXIVIATION

II.4.1. Procédé de caractérisation de la toxicité des lixiviat (Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP))

Le test TCLP vise à caractériser le comportement du déchet solidifié/stabilisé au cours de temps (18h). Les formulations confectionnées ont subis un concassage afin de réduire leurs grosseurs à un diamètre inférieur ou égal à 9.5 mm. Le lixiviant est un mélange de 63.4 ml de la soude 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 ± 0.05 . Le rapport liquide/solide (L/S) égal à 20 ml/g.

Mode opératoire : On prépare 10g d'échantillon dans un bécher, puis on ajoute 200ml de la solution préparée, on couvre le bécher très bien avec le para film pour éviter au maximum l'admission d'air (pour éviter le phénomène de la carbonatation) et l'évaporation de la solution de lixiviation, ainsi que une agitation est assurée pendant la durée du test avec une vitesse de rotation de 30 tour/minute.

Après les 18h on filtre notre solution à l'aide d'un papier filtre puis on mesure son pH et sa conductivité, puis acidifiée à pH=2 à l'aide de l'acide nitrique HNO₃ 65% et gardés dans un flacon à l'abri de l'air et à température ambiante, cette dernière est analysée par la spectroscopie d'absorption atomique SAA.

II.4.2. Tests de lixiviation sur monolithe (TLM)

L'objectif de ce test dynamique (renouvellement périodique du lixiviant) est de suivre le relargage de polluants inorganiques contenus dans un matériau monolithique poreux et 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.

Protocole expérimental : Les blocs monolithes à la lixiviation sont obtenus par tronçonnage à sec du matériau non séché, dépoussiérées à l'air comprimé, mesurées et pesées. Elles sont de taille 4*4*4 cm³. Le lixiviat est introduit dans un rapport volume de liquide/surface du bloc (L/Sf) de 10 cm³/cm² suffisant pour assurer un comportement dynamique, c'est-à-dire que les conditions stationnaires ne sont pas atteintes avant le renouvellement de la solution. Les blocs monolithes sont introduits dans des éprouvettes de (11). Les éprouvettes sont soigneusement fermées pour éviter au maximum l'admission d'air et l'évaporation des solutions.

Le rythme de changement de la solution est imposé par les temps de contact éprouvettes/solution qui sont successivement 6 heures, 18heures, 1 jour, 2jours, 5jours, 7jours, 20jours et 28 jours. On obtient ainsi les solutions (pour chaque type de formulations préparées avec déchet et sans déchet) dont il faut mesurer les paramètres physico-chimiques et déterminer la composition. A chaque renouvellement de solution on veille à ce que le temps passé par les éprouvettes hors du lixiviat soit réduit au maximum. On prévoit également les étapes suivantes :

- ❖ La solution de lixiviation récupérée, après agitation du flacon et filtrée à 0.45 µm. Le précipité obtenu sur le papier filtre est mis en étuve pour sécher et le nouveau volume de lixiviation est ajouté, le récipient fermé et la nouvelle séquence de lixiviation commence. Dans un premier temps, on analyse les paramètres physico-chimiques des éluats : le pH et la conductivité. La solution est ensuite séparée en deux parties :
 - ✓ La première est acidifiée à pH inférieur ou égal à 2 par l'acide nitrique 65% pour l'analyse des cations. Les flacons sont gardés à température ambiante à l'abri de l'air et la lumière.

- ✓ La seconde est utilisée pour le dosage des anions et la détermination de la fraction soluble. Cette dernière représente la masse des solides dissous dans la solution, un volume connu de solution lixiviation est séché dans une étuve à température 103⁰C. le résidu soluble est en masse (mg) par volume (l) de lixiviat [2].

II.5. CAPACITE D'ABSORPTION EN EAU ET L'ESTIMATION DE LA POROSITE OUVERTE DU MATERIAU

La porosité ouverte est un paramètre significatif pour l'interprétation des résultats de lixiviation et pour la prédiction du comportement à long terme du matériau. La CAE est déterminée lors de test de lixiviation monolithique. Avant le lancement du test TLM les caractéristiques physiques des éprouvettes sont déterminées soigneusement : le volume, la masse, l'humidité, la surface, la masse sèche m_{0s} . Durant la phase de déroulement du TLM et après chaque séquence i du contact, la masse du résidu sec est déterminée (notée f_i) ainsi que la masse sèche d'éventuelles particules restantes retenues lors de la filtration du lixiviat (notée p_i). A la fin du teste (64^{ème} jour), la masse de l'éprouvette est déterminée m_{64} .

- ✓ La capacité d'absorption en eau (CAE) peut alors être calculée pour chaque éprouvette :

$$CAE(\%) = \left[\frac{(m_{64} + \sum f_i + \sum p_i + m_0)}{m_0} \right] * 100 \dots \dots \dots II. 13$$

A la fin de test, nous considérons que les pores ouverts sont saturés en eau et la CAE nous donne alors accès à la porosité ouverte du bloc :

$$\varepsilon(\%) = CAE * \rho_s \dots \dots \dots II. 14$$

Avec : ρ_s : est la masse volumique du matériau séché (g/ml).

Résultats et discussions

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux et leurs discussions. Les résultats obtenus permettent de dégager les paramètres d'influence majeurs et mineurs sur le relargage des déchets dans les matrices cimentaires.

III.1. CARACTERISATION DU DECHET RECUPERE DE L'UNITE BCR

III.1.1. Composition chimique

Les analyses chimiques ont été déterminées par spectrométrie de fluorescence x (QCX), disponible au niveau de la cimenterie d'Ain El Kebira sur perles (chapitre II), et les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau.III.1. Composition chimique du déchet brut - BCR

Elément	Composition chimique en (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
Proportion	16,74	7,85	4,08	25,52	–	–	–	–	7,38

D'après la composition chimique du déchet analysé, on constate que ce dernier est composé des éléments chimiques tels que: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Cl, et la phase majoritaire est l'oxyde de calcium (CaO).

La richesse de ce déchet en éléments SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO et sa pauvreté en éléments MgO, SO₃, K₂O, Na₂O engendre ce qui suit:

- ❖ Une compatibilité avec le ciment, leur association (mélange) engendre une meilleure cohérence et un matériau résistant ;
- ❖ Une diminution considérable de la dégradation chimique du matériau élaboré, provoquée par réduction du gonflement qui est causé par la présence en quantité importante des alcalins, du MgO et du soufre;
- ❖ Une augmentation de la cohésion du matériau élaboré de point de vue résistant à la compression.

III.1.2. Composition minéralogique - Diffractions des rayons X (DRX)

La figure III.1 présente le spectre de diffraction aux rayons x du déchet, broyé et passé au tamis de 100 μm .

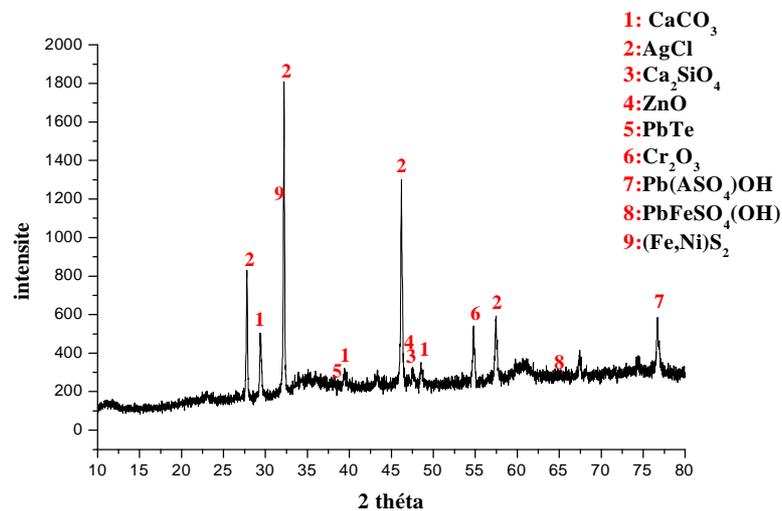


Figure III.1. Spectre obtenu par DRX pour le déchet de l'unité de BCR

On constate que le spectre obtenu présente une série de pics de diffraction, bien définie, qui correspond à des phases solides majoritairement bien cristallisées. De plus, les phases obtenues sont constituées de métaux lourds tels que le Nickel, le plomb, le chrome et le Zinc. La présence des métaux lourds identifiés dans le déchet, rend ce dernier nocif et toxique vis-à-vis de l'environnement et la santé humaine, dans le cas où les quantités de ces éléments dépassent les normes exigées par les institutions compétentes.

III.1.3. Caractérisation par Infrarouge (IR)

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation de déchet réel. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.2.

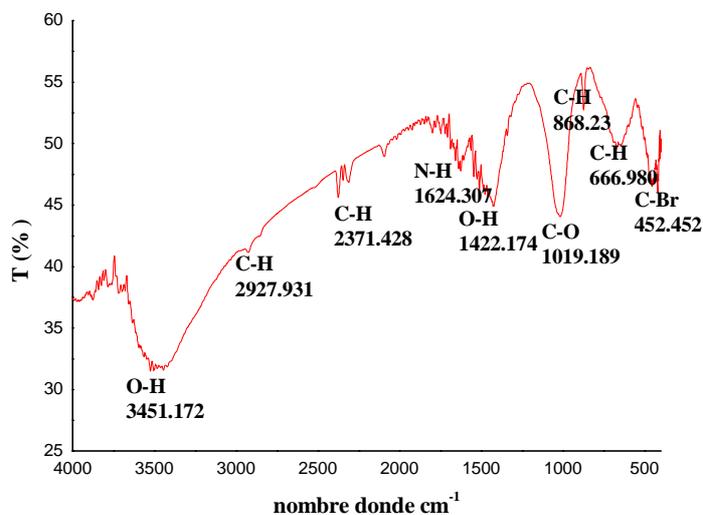


Figure III.2. Spectre IR de déchet de l'unité de BCR

Tableau III.2. Légende de spectre infrarouge de déchet de BCR

	Fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	Remarque
1	C-Br	452,452	Vibration de déformation d'une bande faible (C-Br)
2	C-H	666,980	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H)
3	C-H	868,23	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H)
4	C-O	1019,189	Vibration d'élongation d'une bande forte de (C-O)
5	O-H	1422,174	Vibration d'élongation d'une bande forte
6	N-H	1624,307	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H)
7	C-H	2371,428	Vibration de déformation d'une bande faible (O-H)
8	C-H	2927,931	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H)
9	O-H	3451,172	Vibration de déformation d'une bande moyenne (O-H)

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

III.1.4. Mise en solution par attaque acide (méthode dite à l'eau régale)

Les concentrations de nickel et le plomb qui peut être relargué sont déterminés par le test attaque acide et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Composition élémentaire du déchet déterminé par le test attaque acide.

Elément	Concentration (mg/kg)	Les normes AFNOR NF U44-041(1985) (mg/kg)
Ni	11726	50
Pb	6496	100
Cr ⁺⁶	<ld	5

Ces résultats montrent que le déchet de l'unité de BCR de Bordj-menaïel Algérie contient plusieurs ions comme les métaux lourds à des concentrations plus élevées qui dépassent les normes.

III.1.5. Test de lixiviation « TCLP »

III.1.5.1. Conductivité et pH

La conductivité obtenue est très importante ce qui signifie une présence des métaux lourds dans le déchet étudié, les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Conductivité et pH de déchet déterminé par le test TCLP

pH	Conductivité (ms)
7,81	5,55

III.1.5.2. Composition élémentaire

Les concentrations des différents ions déterminés par le test TCLP sont représentés dans le tableau III.5 suivant :

Tableau III.5. Composition élémentaire des différents ions déterminés par le test TCLP

Elément	Concentration (mg/kg)	Les normes AFNOR NF U44-041(1985)
Pb	6121	100
Ni	11410	50
Cr ⁺⁶	<ld	5
SO ₄ ²⁻	117,896	-
Cl ⁻	16330	-

Les concentrations du Nickel et du plomb obtenues sont très importantes, en termes de quantité. Ces valeurs dépassent largement la norme pour l'admission d'un déchet au centre de stockage [8]. À travers ces résultats, on classe ce déchet parmi les déchets dangereux et ultimes. La protection de l'environnement et la santé humaine des effets néfastes de ce déchet ultime nécessitent sa stabilisation/solidification à l'aide des liants hydrauliques afin de réduire sa fraction lixiviable au maximum.

A la fin de cette caractérisation, les différentes méthodes utilisées convergent vers les mêmes résultats, et ont permis d'identifier et de quantifier la présence de métaux lourds dans les rejets de l'unité BCR. En terme de quantification, les quantités déterminées dépassent largement le seuil recommandé par les institutions compétentes. De ce fait, le déchet de l'unité BCR doit subir un traitement spécifique avant sa mise en centre de stockage. Afin de remédier à cette problématique nous proposerons, dans la suite de cette étude, de faire subir à ce dernier une stabilisation / solidification par liants hydrauliques à savoir : le ciment Algérien, Turque, et le ciment Espagne.

III.2. CARACTERISATION DES CIMENTS ANHYDRE (ALGERIE, TURQUE, ESPAGNE)

Dans cette étude, réalisée au LTMGP de l'université A/MIRA- Béjaïa, trois types de ciment ont été utilisés pour la Stabilisation / Solidification du déchet, de l'unité BCR, à savoir : le ciment Algérien, Turque, et le ciment Espagne.

III.2.1. Composition chimique

La composition chimique des différents types de ciments est déterminée par spectrométrie de fluorescence x (QCX), disponible au niveau de la cimenterie d'Ain El Kebira, et les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Composition chimique des différents types de ciment anhydres

	Composition chimique (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
CPA-ALG	22,53	05,32	05,53	62,97	01,88	01,66	0,00	0,10	0,00
CPJ-TUR	20,75	06,68	04,20	60,50	02,80	03,40	01,10	0,50	00,05
CPJ-ESP	16,74	05,85	05,14	61,40	02,46	01,26	0,40	0,70	0,00

D'après la composition chimique des matériaux analysés (les trois types de ciment anhydres), on remarque qu'ils contiennent les mêmes éléments chimiques sauf le K₂O il n'est pas présent dans le ciment CPA-ALG ainsi que le chlore (Cl) qui n'est pas présent dans le ciment CPA-ALG et le ciment CPJ-TUR. L'oxyde majoritaire est l'oxyde de calcium (CaO). La composition chimique enregistrée dans le tableau III.6, répond de point de vue chimique à une composition normée d'un ciment de plus en remarque que le ciment CPA-ALG est supérieur aux deux autres.

Les résultats enregistrés dans le tableau III.7 sont estimés par le calcul de BOGUE qui est largement utilisé dans l'industrie cimentière dans la mesure où il permet d'estimer, à partir d'une analyse chimique élémentaire, la composition minéralogique du clinker.

Les résultats obtenus par le calcul de BOGUE, ont été confirmés par le calcul réalisé sur le logiciel de quantification disponible au LTMGP.

Tableau III.7. Quantification des différentes phases minéralogiques des trois ciments.

	Ciment CPA- ALG	Ciment CPJ-TUR	Ciment CPJ-ESP	Normes [41]
C ₃ S (%)	41,40	37,63	32,38	50-70
C ₂ S (%)	33,61	31,33	40,23	15-30
C ₃ A (%)	04,75	10,60	06,81	5-10
C ₄ AF (%)	16,81	12,76	15,62	5-15

Les résultats obtenus montrent que : les ciments utilisés contiennent les quatre phases essentielles et leurs propriétés varient en pourcentage respectifs de ces différentes phases, ainsi que :

- Le C₃S qui donne au ciment une résistance rapide et élevée, cette phase est responsable des résistances au premier âge.
- Le C₂S permet au ciment d'atteindre de résistances élevées à moyen et long terme.
- C₃A est la phase présentant la plus grande vitesse de réaction initiale d'où l'obtention des résistances initiales élevées.
- C₄AF son rôle est mineur dans les réactions de durcissement du ciment.

III.2.2. Détermination des paramètres physiques

III.2.2.1. Masse volumique

D'après les résultats illustrés dans le tableau III.8, on constate que les masses volumiques obtenues pour les trois ciments sont de même ordre de grandeur, ces valeurs justifient que nos matériaux sont durs.

Tableau III.8. La masse volumique des différents types de ciment anhydre

	Masse volumique (g/cm ³)
Ciment CPA- ALG	03,34
Ciment CPJ- TUR	03,30
Ciment CPJ-ESP	03,36

III.2.2.2. Caractérisation des matériaux par des rayons X (DRX)

Les résultats obtenus des spectres rayon X, des trois types de ciment, sont illustrés par les figures III.3, III.4 et III.5. L'analyse par DRX confirme l'existence des phases minéralogiques cristallisées contenues dans le ciment et les résultats obtenus répondent aux normes exigées.

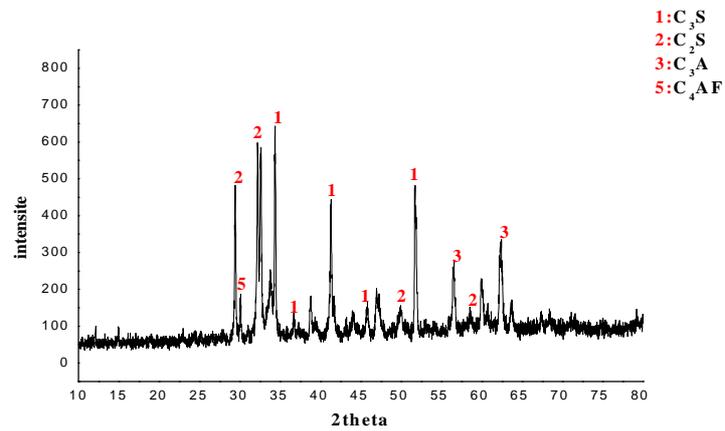


Figure III.3. Spectre obtenu par DRX pour le ciment Algérien

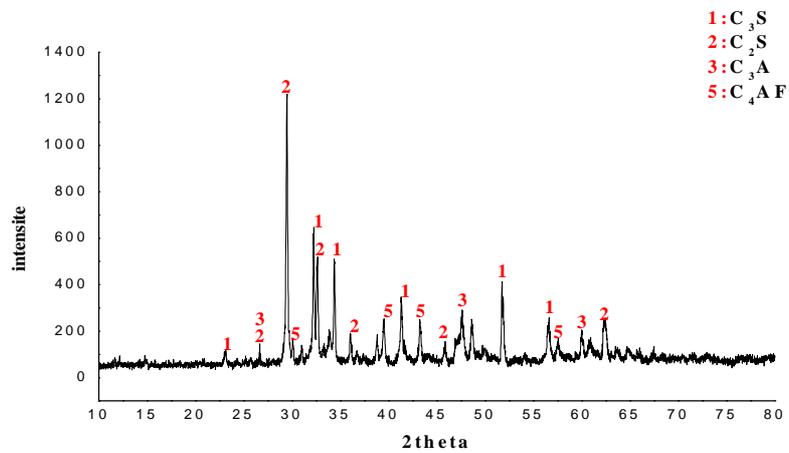


Figure III.4. Spectre obtenu par DRX pour le ciment d'Espagne

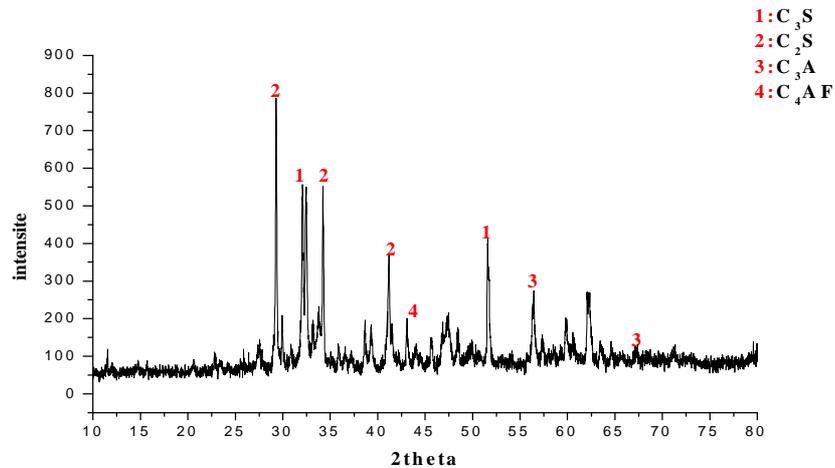


Figure III.5. Spectre obtenu par DRX pour le ciment Turque

Nous constatons que tous les spectres obtenus présentent une série de pic de diffraction bien définis qui correspondent à des phases solides majoritairement bien cristallisées, et un bruit de fond (phase amorphe) dont la forme indique la présence des phases males cristallisées. D'après les figures III.3, III.4, et III.5 on remarque que les échantillons sont majoritairement composés, des quatre phases essentielles à savoir: l'alite (C_3S), la belite (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A) et ferrite (C_4AF) à des intensités différentes.

III.2.2.3.1. Etude comparative

Le spectre de la diffraction des rayons X obtenus pour les ciments anhydres utilisés sont regroupées dans la figure III.6.

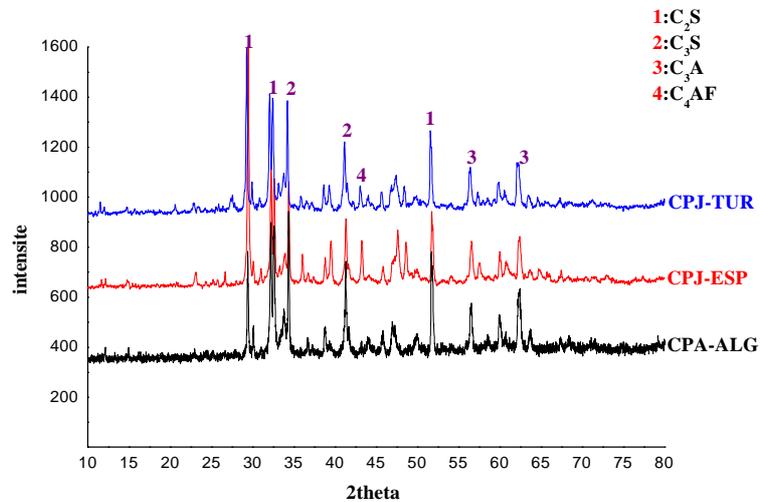


Figure III.6. Spectre DRX pour les trois ciments anhydres

Ces résultats montrent que les trois ciments anhydres utilisés ont les mêmes phases au même angle de diffraction et à des intensités différentes.

III.2.2.3. Caractérisation des matériaux par infrarouge (IR)

Les figures III.7, III.8 et III.9 présentent les spectres infrarouges des différents ciments anhydres.

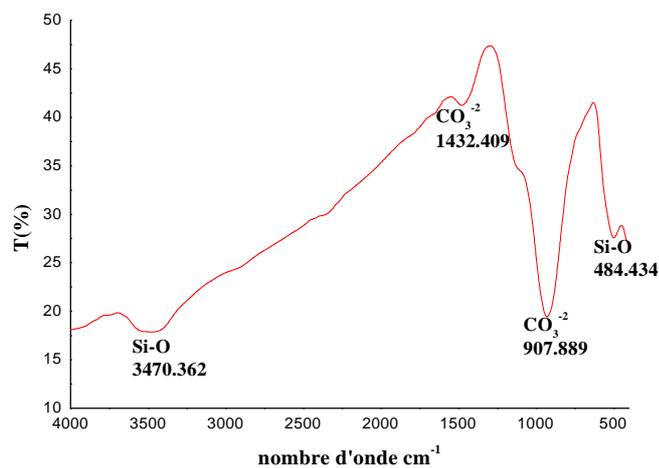


Figure III.7. Spectre IR de Ciment anhydre Algérien

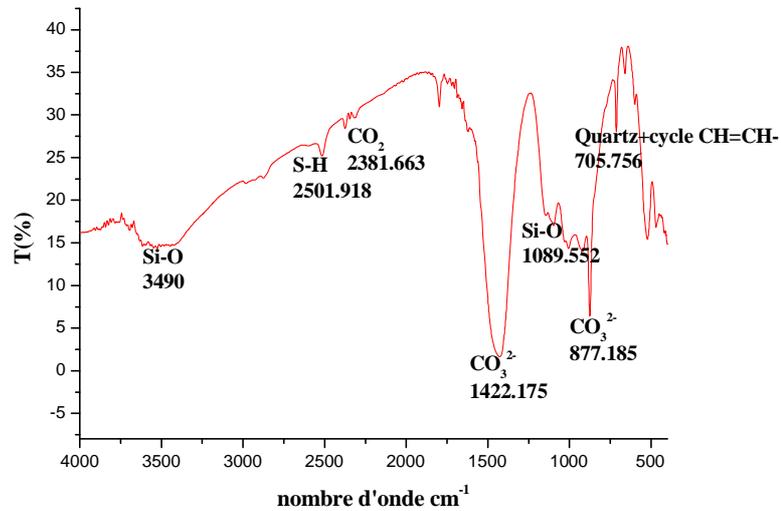


Figure III.8. Spectre IR de Ciment anhydre Espagne

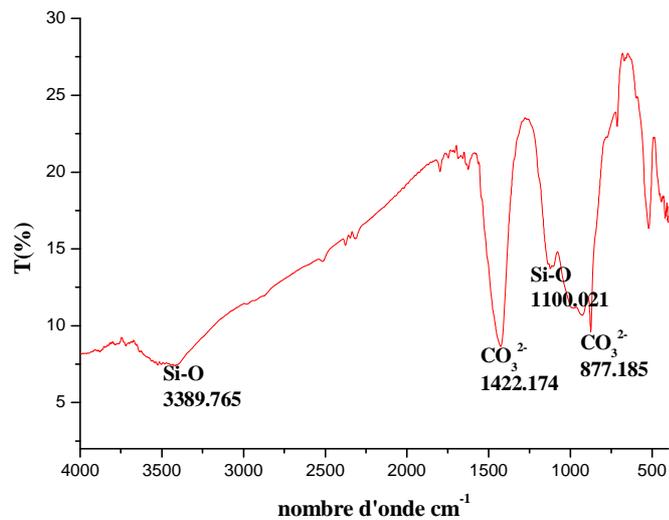


Figure III.9. Spectre IR de Ciment anhydre Turquie

La spectrométrie infrarouge confirme l'existence de certaines phases dans nos matériaux, tel que: le quartz et la silice provient des deux phases : alite ((CaO)₂.SiO₂) et bélite ((CaO)₃.SiO₂), et les hydroxydes provient de dolomite (Ca.Mg(CO₃)₂).

III.3. FORMULATIONS

Plusieurs formulations ont été élaborées afin d'évaluer les phénomènes physico-chimiques régissant la cinétique de relargage des métaux lourds dans les différents types de matériaux confectionnés à base de liant hydraulique; le ciment, à savoir : le ciment Algérien, Espagnol et Turque.

Pour ce faire, deux types de formulations de matrices cimentaires, de taille (4*4*16) cm³, ont été réalisées à savoir :

1. Formulations conçues à partir du ciment et d'eau dont le rapport de E/C égal a 0,5 pour favoriser la diffusion des espèces chimiques ;
2. Formulations conçues à partir du ciment, d'eau et le rejets (déchets) de l'unité BCR dont le rapport déchets/ciment (D/C) égal à 30%; sélectionné sur la base d'une récente étude réalisée au LTMGP [8], et un rapport E/C égal a 0,5.

Les proportions des matières premières utilisées pour les formulations des matériaux sont représentées dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Matières premières et formulations.

	Pâtes à ciments sans déchet			Pâtes à ciments avec déchet		
	F0	F1	F2	FD0	FD1	FD2
ciment (g)	1350	1350	1350	945	945	945
Eau (ml)	0675	0675	0675	0675	0675	0675
Déchet (g)	0	0	0	405	405	405

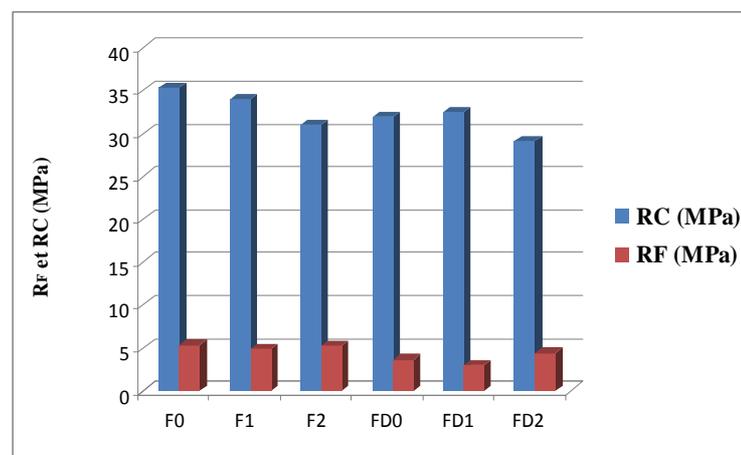
III.4. CARACTERISATION DES MATERIAUX FORMULES AVEC ET SANS DECHET

III.4.1. Résistance mécanique

Les essais mécaniques sont effectués sur les six échantillons qui ont été préparés selon la méthode citée dans le chapitre (II.IV) après 28 jours de cure. Les résistances mécaniques à la compression et à la flexion des matériaux préparés, mesurées après 28 jours de cure sont présentées dans le tableau III.10 et la figure III.10.

Tableau III.10. Résistance mécanique à la Compression (R_C) et à la flexion (R_f).

Formulations	Nombre 'essais	R_C (MPa)	Nombre d'essais	R_F (MPa)
F ₀	3	35,36	2	5,31
FD ₀	4	31,94	2	3,68
F ₁	3	33,97	1	4,89
FD ₁	4	3,49	2	3,00
F ₂	4	31,00	2	5,24
FD ₂	4	29,10	2	4,40

**Figure III.10.** Evolution des résistances mécaniques des matériaux confectionnés.

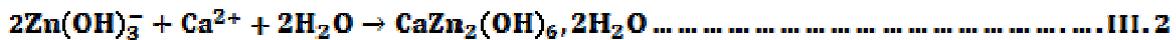
D'après les résultats illustrés en figure III.10 et dans le tableau III.10, on aboutit à des conclusions suivantes:

- ❖ Les résistances mécaniques des formulations sont supérieures à 1 MPa ce qui signifie que la valeur normée exigée par la réglementation est respectée [16] ;
- ❖ Les résistances mécaniques des pâtes à ciment sans déchet sont supérieures à celles qui contiennent du déchet, cela est dû :
 1. D'une part, à la diminution des quantités du ciment dans les formulations qui contiennent du déchet par rapport à celles qui ne contiennent pas du déchet;
 2. Et d'autre part, à la présence des métaux lourds, qui proviennent du déchet, comme: le plomb; est présent sous les degrés d'oxydation +2 et +4. Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Le plomb retarde l'hydratation des ciments, car il précipite sous forme, très peu soluble, de sulfate ou de carbonate sur la surface des silicates de calcium et d'aluminium.

Cela forme une couche imperméable, qui gêne la diffusion de l'eau et par conséquent, l'hydratation. On le retrouve aussi sous les formes PbO ou Pb(OH)₂. Il peut également être présent sous la forme de l'ion complexe Pb(OH)₃⁻, qui forme des sels plus solubles que PbO ou Pb(OH)₂. Dans des environnements très basiques, il peut se former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de Pb (par exemple [Pb₆O(OH)₆]⁴⁺), et le Zinc ; qui empêche l'hydratation de la phase C₂S et la phase C₃S. Ce dernier réagit avec l'eau, ce phénomène provoque la formation d'un précipité sous forme d'hydroxyde de zinc (Zn(OH)₂) selon la réaction chimique suivante :



Formant ainsi une pellicule continue autour des grains de C₃S qui provoque le blocage de l'hydratation du C₃S. Cette couche, imperméable, ralentit les échanges entre l'eau et le grain de C₃S anhydre. Le zinc retarde la formation de portlandite (Ca(OH)₂), la formation d'ion zincate Zn(OH)₃⁻ et Zn(OH)₄²⁻ qui précipitent en hydroxyzincate de calcium CaZn₂(OH)₆·2H₂O selon l'équation III.2



Ainsi la présence de zinc diminue la perméabilité du ciment, probablement en favorisant la formation d'ettringite.

III.4.2. Composition chimique

Les résultats d'analyses chimiques des différentes pâtes à ciment avec et sans déchet, réalisées au laboratoire de la cimenterie de Ain El Kebira à l'aide d'un dispositif expérimental (QCX), sont présentés dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Composition chimique des différentes pâtes à ciment avec et sans déchet.

Eléments	Composition chimique en (%)					
	F ₁	FD ₁	F ₂	FD ₂	F ₀	FD ₀
SiO ₂	20,54	18,35	21,42	19,77	12,86	11,54
Al ₂ O ₃	04,54	04,05	05,76	04,05	06,66	04,86
Fe ₂ O ₃	05,22	04,19	04,98	03,49	04,20	03,09
CaO	60,05	58,10	60,43	58,42	59,45	57,47
MgO	01,56	01,79	02,46	01,56	02,80	01,79
SO ₃	01,45	01,29	01,06	00,88	03,23	02,03
K ₂ O	00,00	00,02	00,4	00,25	01,08	00,67
Na ₂ O	00,08	00,06	00,69	00,40	00,50	00,40
Cl	00,00	03 ,68	00,01	04,64	00,04	03,85

La quantification de différents oxydes à l'aide de QCX montre une diminution des quantités des oxydes dans les formulations qui contiennent du déchet par rapport à celles qui ne contiennent pas ce dernier, comme le montre les résultats enregistrés dans le tableau III.11. Cette diminution peut être expliquée :

1. D'une part, par la substitution d'une quantité de ciment par le déchet dans la matrice cimentaire ;
2. D'autre part, la composition chimique du déchet en ces oxydes est faible par rapport à celle du ciment en ces oxydes

III.4.2.1. Composition chimique élémentaire - attaque acide (méthode dite à l'eau régale)

Les résultats obtenus par le test de mise en solution sont illustre dans le tableau III.12.

Tableau III.12. pH et conductivité des ciments hydratés par le test d'attaque acide.

Formulations	pH	Conductivité (ms)
F₁	00,54	67,50
FD₁	00,72	40,60
F₂	00,58	52,40
FD₂	00,62	42,10
F₀	00,50	57,50
FD₀	00,60	42,00

La conductivité est déterminée par le nombre d'ions dans la solution, d'après les résultats obtenus dans le tableau III.13 on remarque que la conductivité enregistré est élevées ce qui signifie que la concentration des ions présentés dans les éluâtes est élevés, de plus la conductivité déterminer pour les éluâtes avec déchet est inférieur a celle déterminer pour le déchet ce que signifie que les pates de ciment utilisés ont la capacité de retenir les différents métaux lourds qui se trouve dans le déchet.

Tableau III.13. Composition élémentaire des matériaux formulés.

C (mg/kg)	Pb	Ni	Cr⁺⁶
FD0	1164	2472	<ld
FD1	9248	20700	<ld
FD2	1042	2520	<ld
Les normes	100	50	5

III.4.3. Détermination des paramètres physiques

III.4.3.1. Masse volumique, le taux d'humidité

Les masses volumiques et les taux d'humidité des différentes pâtes à ciment sont représentés dans le tableau III.14.

Tableau III.14. Masse volumique et taux d'humidité des différentes pâtes à ciment.

Formulations	Taux d'humidité (%)	Masse volumique (g/cm ³)
FD₁	20,8	1,76
F₁	20,6	1,85
FD₀	20,6	1,71
F₀	20,4	1,82
FD₂	19.40	1.73
F₂	18.80	1.85

Les masses volumiques des pâtes à ciment avec déchet sont inférieures à celles sans déchet, cela est dû à la substitution du ciment par le déchet et à l'ajout du déchet qui est un élément léger par rapport au ciment.

On enregistre une légère augmentation des taux d'humidité des matériaux formulés avec déchet par rapport à ceux formulés sans déchet, cela est due essentiellement:

1. D'une part, au taux d'humidité élevé du déchet brut ;
2. D'autre part, à la substitution d'une quantité du ciment par le déchet brut.

III.4.4. Caractérisation des matériaux par des rayons X (DRX)

III.4.4.1. Matériaux sans déchet

Les figures III.11, III.12 et III.13 présentent les spectres de diffraction aux rayons x des différentes pâtes à ciment sans déchet.

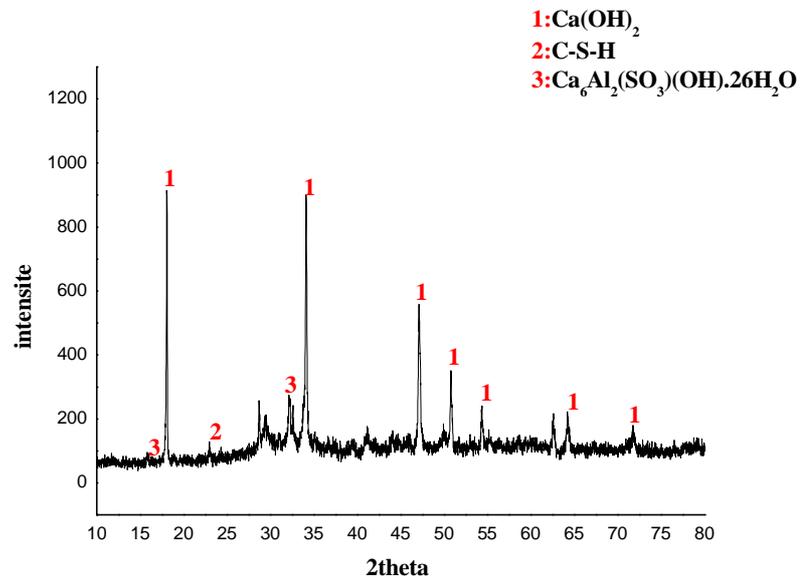


Figure III.11. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment F₁

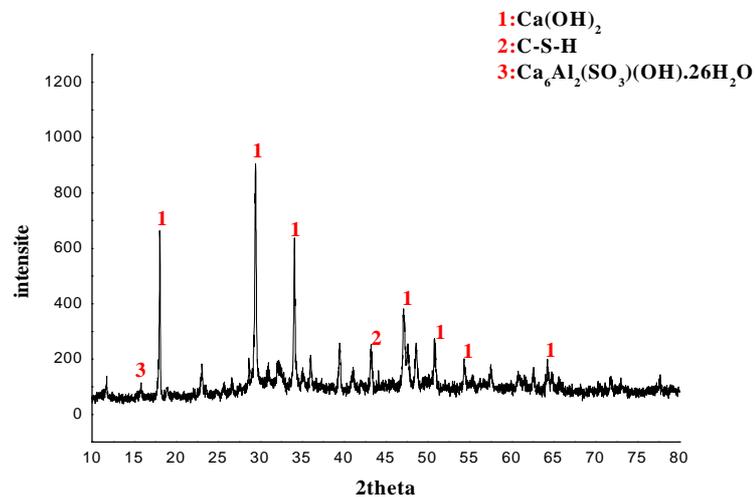


Figure III.12. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment F₂

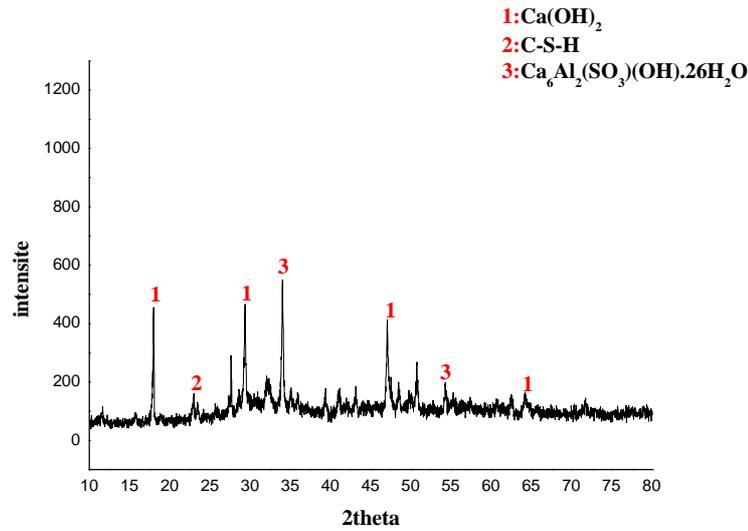


Figure III.13. Spectre DRX pour la pate a ciment F₀

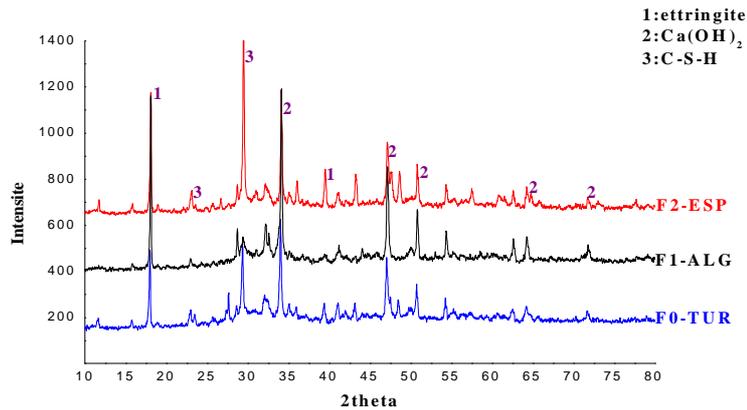


Figure III.14. Spectre DRX pour les trois pates a ciment sans déchet

Les résultats rapportés par les figures III.11, III.12 et III.13 montrent la disparition des phases principales du ciment à savoir : C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF et la formation des nouvelles phases telle que: l’ettringite, la portlandite et le gel de silice (C-S-H) pendant la phase d’hydratation:

La portlandite Ca(OH)_2 et les silicates de calcium hydrates (C-S-H) sont formés par l’hydratation des phases du ciment à savoir : C_3S et C_2S selon les réactions suivantes

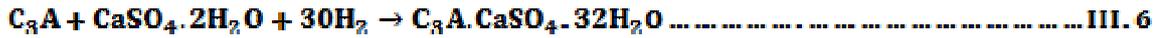




La portlandite est formée aussi à partir de l'oxyde CaO du ciment en contact d'eau selon la réaction suivante :



L'ettringite est formée aussi à partir des C₃A et des CaSO₄ (gypse), selon la réaction suivante :



III.4.4.1. Matériaux avec déchet

Les figures III.15, III.16 et III.17 présentent les spectres de diffraction aux rayons x des différentes pâtes à ciment avec déchet.

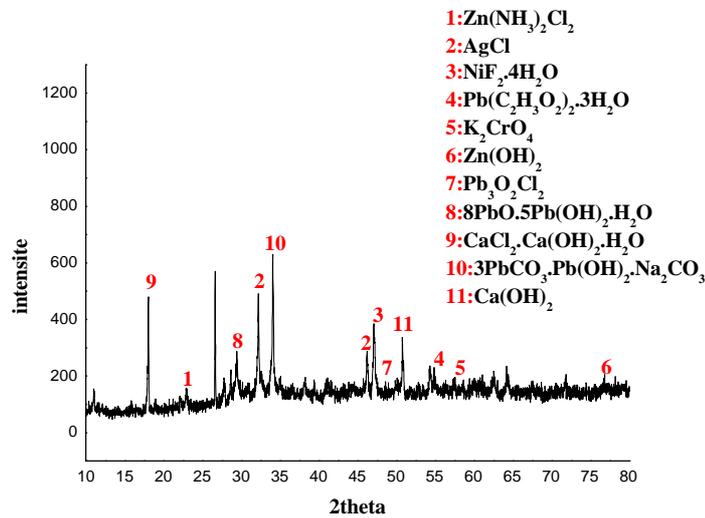


Figure III.15. Spectre DRX obtenu pour la pâte à ciment FD₁

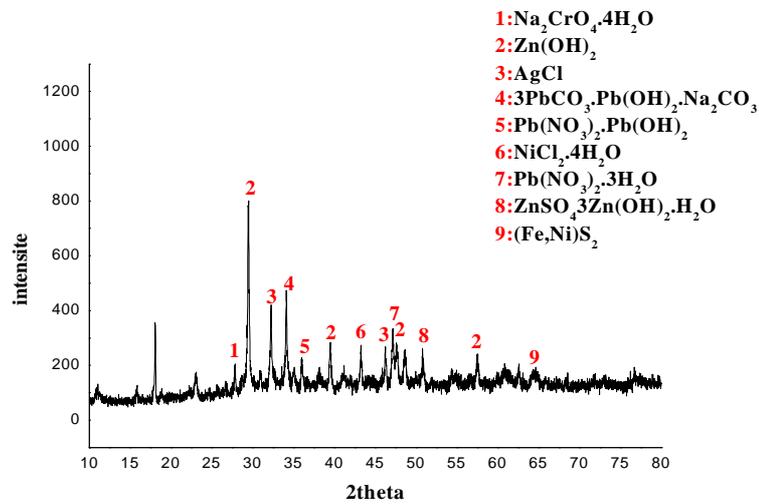


Figure III.16. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment FD_2

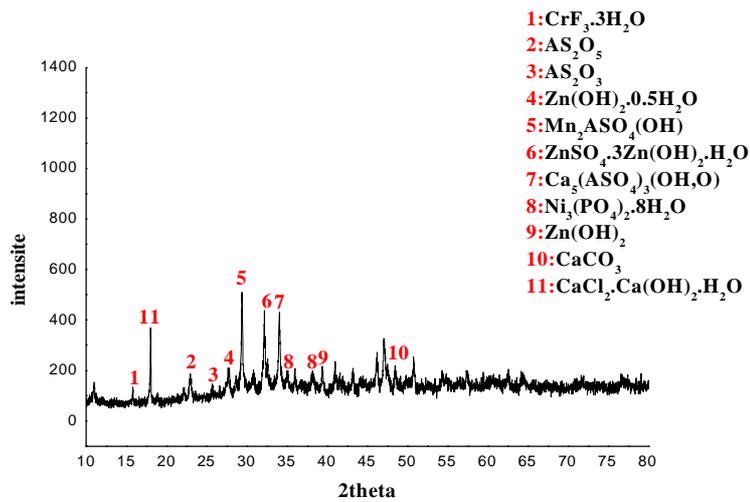


Figure III.17. Spectre DRX obtenu pour la pate a ciment FD_0

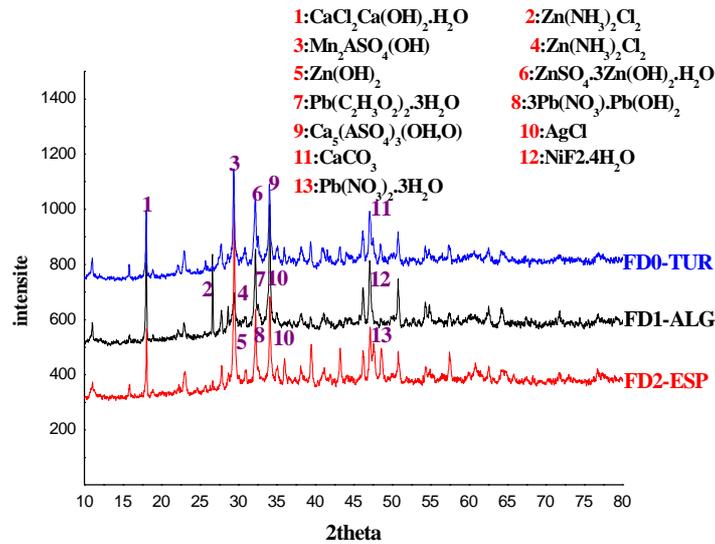


Figure III.18. Spectre DRX pour les trois types pate a ciment avec déchet

La figure III.18 (résumée des figures III.15 à III.17) présente une étude comparative des spectres combinés obtenus par DRX pour les pâtes à ciment qui contiennent du déchet. Cette dernière montre clairement la formation de plusieurs phases cristallisées qui sont dopées en métaux lourds, on cite essentiellement: le plomb (Pb^{2+}), le zinc (Zn^{2+}), l'arsenic (As^{3+}), le chrome (Cr^{3+}) et le nickel (Ni^{2+}). D'après les spectres des figures III.11 à III.13 obtenus pour les formulations sans déchet, aucune apparition de métaux lourds n'est constatée.

De ce fait, la source des métaux lourds est bien confirmée, et est proviennent essentiellement du déchet incorporé dans les matrices cimentaires; tel que :

Le chrome se maintient principalement dans les eaux interstitielles des pâtes de ciment à l'état soluble sous la forme CrO_4^{2-} .

Le plomb et le nickel divalent s'incorporent majoritairement dans les C-S-H lors de l'hydratation et que leurs relargage est contrôlé par la cinétique de relargage de C-S-H.

Le Zinc réagit avec l'eau pour former l'hydroxyde de Zinc $Zn(OH)_2$ ce dernier forme une couche imperméable ralentit les échange entre l'eau et les grain de C_2S et la C_3S qui empêche la formation de la portlandite ce qui explique la disparition de cette dernière dans les formulation avec déchet.

III.4.5. Caractérisation des matériaux par spectrophotométrie d'infra-rouge

Les figures III.19, III.20, III.21, III.22 , III.23 et III.24 présentent les spectres infrarouges des différents matériaux.

III.4.5.1. Matériaux sans déchet

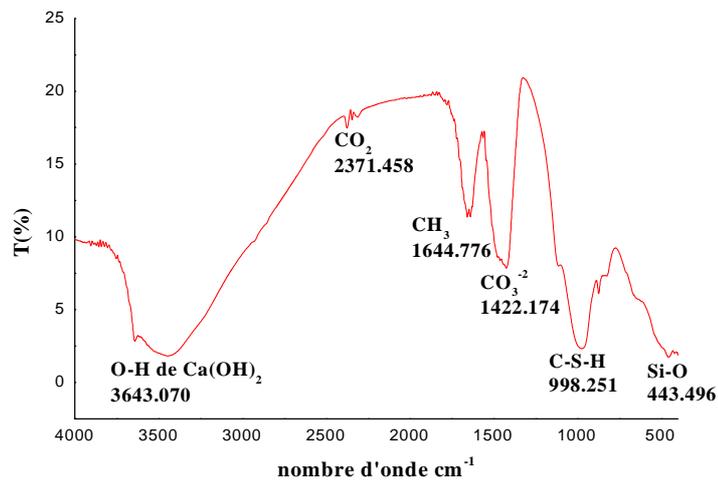


Figure III.19. Spectre IR de la pâte à ciment F₁

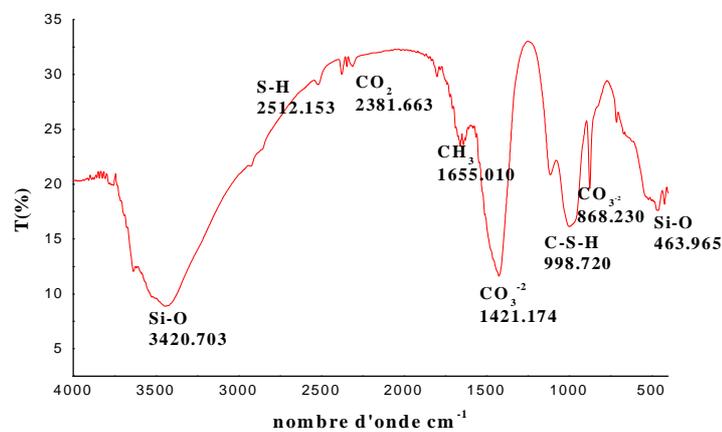


Figure III.20. Spectre IR de la pâte à ciment F₂

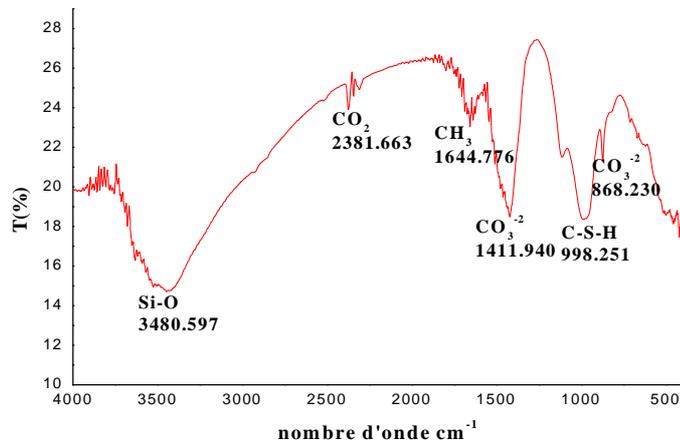


Figure III.21. Spectre IR de la pâte à ciment F₀

D'après les figures III.19, III.20, III.21 on remarque que les différentes formulations ont les mêmes groupements fonctionnels tel que : le quartz, les hydroxydes, CH₃ et CO₂ atmosphérique sauf que le ciment F1 contient un groupement O-H de la portlandite.

III.4.5.1. Matériaux avec déchet

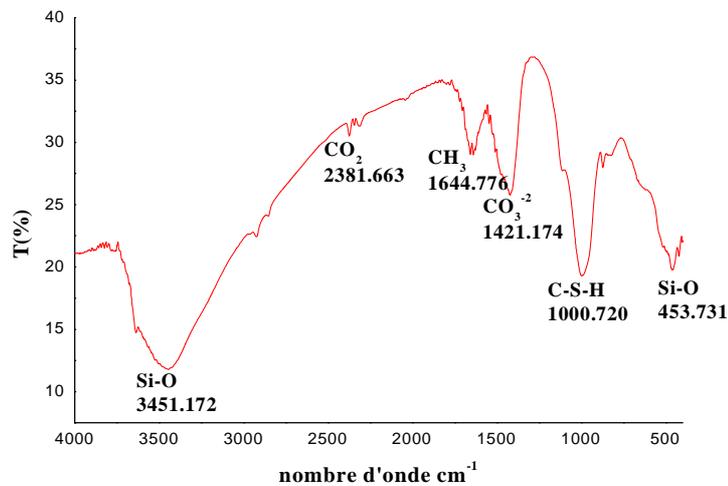


Figure III.22. Spectre IR de la pâte à ciment FD₁

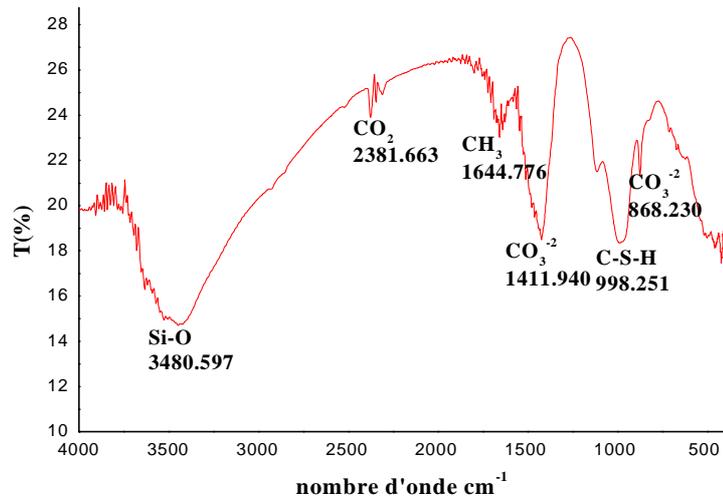


Figure III.23. Spectre IR de la pâte a ciment FD₀

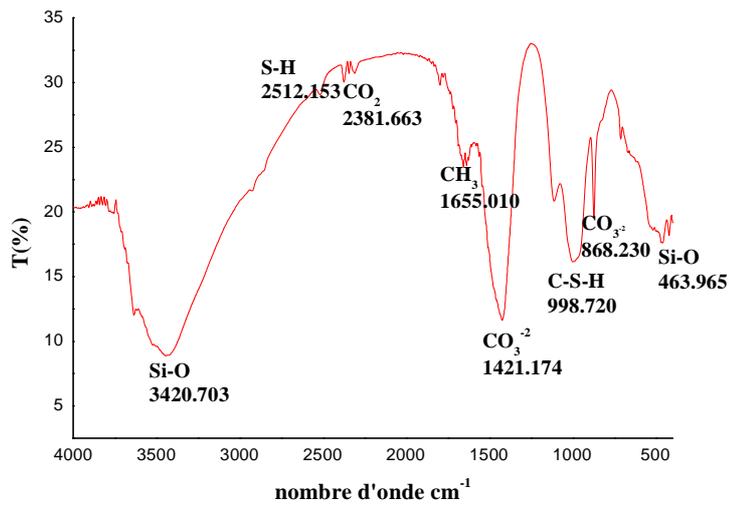


Figure III.24. Spectre IR de la pâte a ciment FD₂

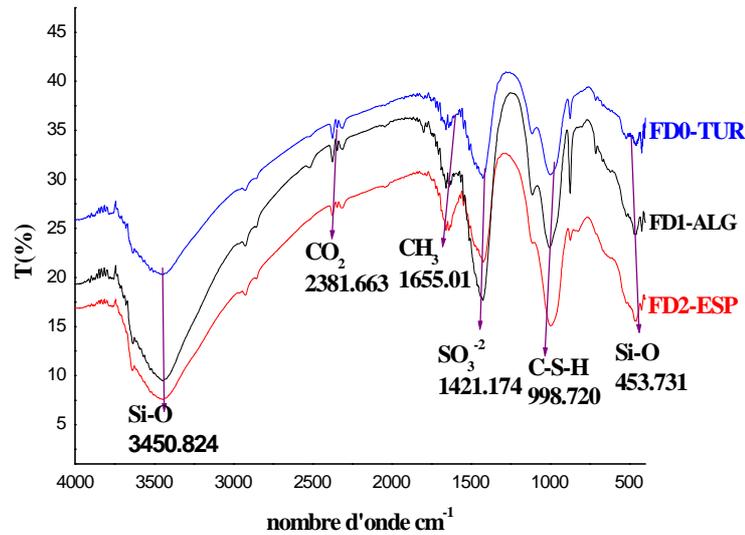


Figure III.25. Spectre IR pour les trois pâtes à ciment avec déchet

D'après les figures III.22, III.23, III.24 en remarque que les différentes pâtes à ciments avec déchet ont les mêmes groupements fonctionnels que celle sans déchet comme le quartz et la silice proviennent : de gel de silice ($3(\text{CaO}) \cdot 2(\text{SiO}_2) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$).

D'après la figure III.25 en remarque que les pâtes à ciment avec déchet ont le même groupement fonctionnel au même nombre d'onde et a des transmittances différentes.

III.5. TEST DE LIXIVIATION TCLP

Les résultats obtenus pour les mesures des pH et des conductivités, des lixiviats des différentes formulations, à la fin du test TCLP après filtration sont illustrés dans le tableau III.15.

Tableau III.15. pH et conductivité des lixiviats des différentes formulations par le test TCLP

Formulations	pH	Conductivité (ms)
F₁	12.23	9.1
FD₁	12.95	9.26
F₂	12.64	8.12
FD₂	12.89	9.48
F₀	13.19	8.23
FD₀	12.73	8.34

On enregistre dans le tableau III.15 des conductivités élevées, dans les deux formulations pour chaque type de ciment, ce qui signifie une présence importante de plusieurs éléments (métaux) dans la solution de lixiviation (lixiviat). Les conductivités des lixiviats des formulations qui contiennent le déchet sont élevées par rapport aux formulations sans déchet, ce qui explique un apport supplémentaire de métaux par le déchet incorporé dans les matrices cimentaires vers le lixiviat.

Les valeurs des pH des lixiviats après le test TCLP, illustrées dans le tableau III.15, révèlent que les solutions de lixiviations obtenues sont des milieux fortement basique, et cela est due essentiellement :

D'une part, à la dissolution de la portlandite au pH avoisinant 12,5 augmentant ainsi les cations Ca^{2+} et les anions OH^- dans le lixiviat, à la dissolution des sulfates alcalins à pH= 13 libérant ainsi les alcalins (K^+ , Na^+ ...etc), et à la dissolution des silicates de calcium hydraté à $10,5 < \text{pH} < 12,5$.

D'autre part, à la présence des métaux lourds dans les solutions de lixiviations, relargués par les matrices cimentaires, à savoir : le nickel (Ni^{2+}), le plomb (Pb^{2+}), le chrome (Cr^{3+})...etc.

A la fin du test TCLP, les solutions de lixiviation sont filtrées est scindées en deux parties; une partie est acidifiée à pH =2 à l'aide de l'acide nitrique HNO_3 65% pour l'analyse des métaux lourds, et l'autre partie est réservée pour l'analyse des chlorures, des sulfates et des alcalins. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III.16.

Tableau III.16. Composition chimique élémentaire des lixiviats par le test TCLP

Formulations	Composition chimique en (mg/Kg)					Rendement de rétention (Pb^{2+})	Rendement de rétention (Ni^{2+})
	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Cr^{6+}	Cl^-	SO_4^{2-}		
F ₁	<ld	<ld	<ld	2130	1.44	86,73	83,72
FD ₁	812.4	1857.8	<ld	2343	9.86		
F ₂	<ld	<ld	<ld	2769	9.18	84,86	81,50
FD ₂	926.6	2111.2	<ld	3621	343.1		
F ₀	<ld	<ld	<ld	2201	167.24	85,81	78,78
FD ₀	868.8	2421.4	<ld	2698	346.54		
Déchet	6121	11410	<ld				
Normes	100	5	5				

Les résultats illustrés dans le tableau III.16 montrent d'une part : que les concentrations des métaux lourds dans les lixiviats obtenus à partir des formulations sans déchets sont inférieures à la limite de détection, par contre ceux des formulations avec déchet donnent des concentrations supérieures aux normes et inférieures à celles du déchet brut.

D'autre part, on enregistre un taux de rétention moyen de 85% pour le plomb et de 81% pour le nickel. En terme de comparaison, la formulation FD₁ présente un rendement de rétention important par rapport aux autres formulations. D'où l'efficacité de la stabilisation / solidification par liants hydraulique.

III.6. TEST DE LIXIVIATION SUR MONOLITHE (TLM)

Les dynamiques de relargage ont été évaluées sur les matériaux confectionnés en effectuant des tests de lixiviation sur monolithes en utilisant de l'eau déminéralisée et en appliquant un ratio L/S =10 (cm³/cm²). Ce test est met en œuvre selon le protocole expérimental présenté dans le chapitre II Les résultats du test TLM sont les paramètres chimiques de pH, de conductivité, des concentrations et des flux de relargage d'espèces chimiques suivies (**Pb²⁺**, **Ni²⁺**, **Cl⁻** et **SO₄²⁻**). Ces résultats sont illustrés dans ce qui suit

III.6.1. Evolution du pH en fonction de temps de contact – Test TLM

Les résultats d'évolution du pH en fonction de temps dans les séquences renouvelables (lixiviat) des différents blocs monolithiques sont présentés dans les figures III.26 et III.27.

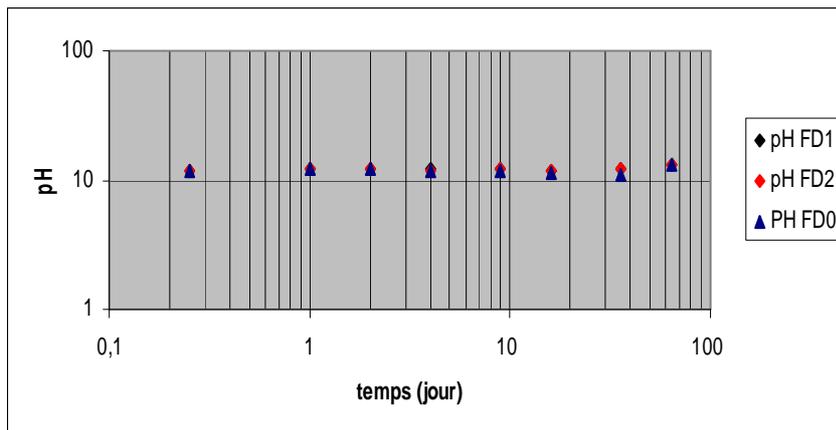


Figure III.26. Evolution des pH des éluâtes avec déchet en fonction du temps de contact.

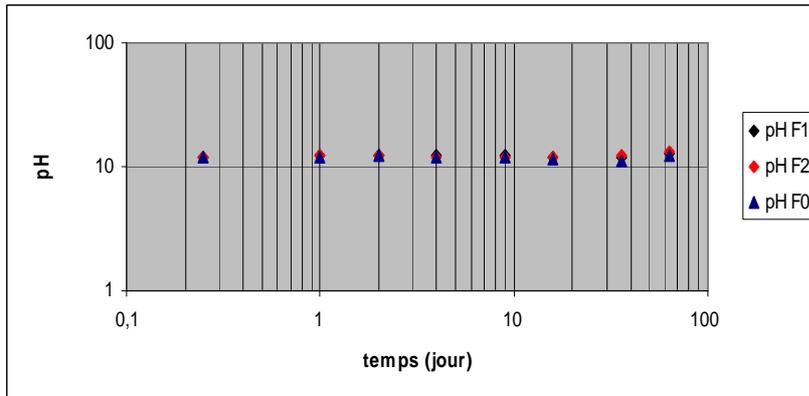


Figure III.27. Evolution des pH des éluâtes sans déchet en fonction du temps de contact

L'évolution du pH en fonction du temps montre un niveau de basicité élevé dans les différentes éluâtes, les valeurs obtenus sont comprises dans l'intervalle [11.50- 13.30]. Cette basicité est due au relargage progressif et continu des espèces chimiques telles que : le Ca^{2+} , OH^- , K^+ , Na^+ qui forment avec l'eau des bases alcalines comme NaOH , KOH , la dissolution de portlandite, dissolution des sulfate, silicate de calcium hydratée la formation zincate Zn(OH)_3^- et Zn(O[H])_4^{2-} qui précipitent en hydroxyde de calcium $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, selon les réactions suivantes :



III.6.2. Evolution de la conductivité en fonction de temps du contact

Les résultats illustrés dans les figures III.28 à III.30 montrent l'évolution de la conductivité en fonction du temps de contact dans les éluâtes.

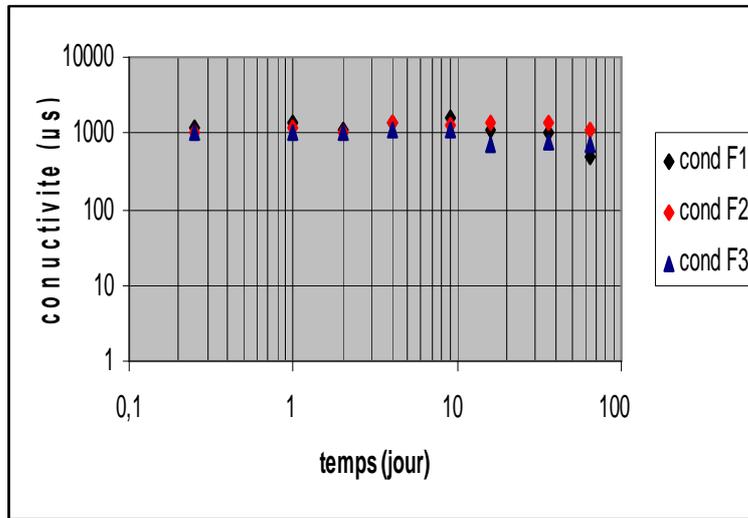


Figure III.28. Evolution de la conductivité des éluâtes sans déchet en fonction du temps de contact

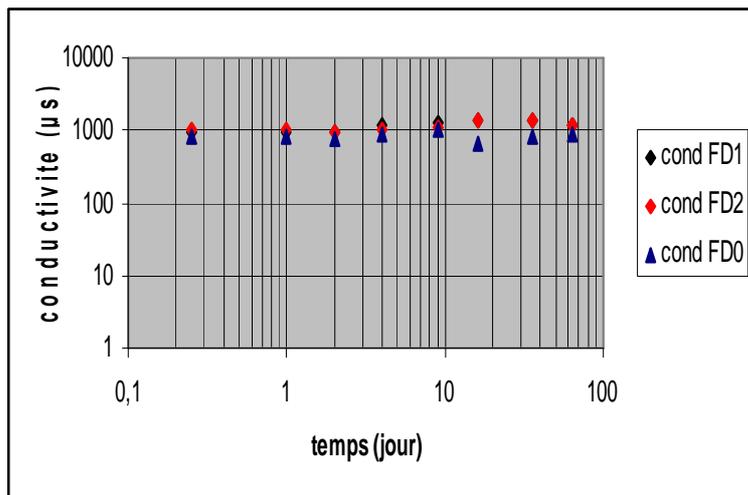


Figure III.29. Evolution de la conductivité des éluâtes avec déchet en fonction du temps de contact

L'évolution de la conductivité qui est illustrée dans les figures III.28 et III.29 montre le même comportement que celui de pH. En fait, la conductivité reflète la force ionique de la solution, autrement dit la conductivité est proportionnelle à la concentration des ions relargués (Ca^{2+} , Cl^- , Pb^{2+} , SO_4^{2-} et Ni^{2+}). Les conductivités enregistrées, pendant la période de l'expérience (64 jours de lixiviation), diminuent en fonction du temps de contact. Cette diminution a engendré un faible relargage des métaux lourds et une cinétique ralentie.

III.6.3. Evolution des concentrations du Plomb et du Nickel en fonction de temps du contact

Les figures III.30 et III.31 illustrent l'évolution des concentrations des espèces chimique à savoir le Plomb et le Nickel en fonction du temps dans les éluâtes de différentes formulations.

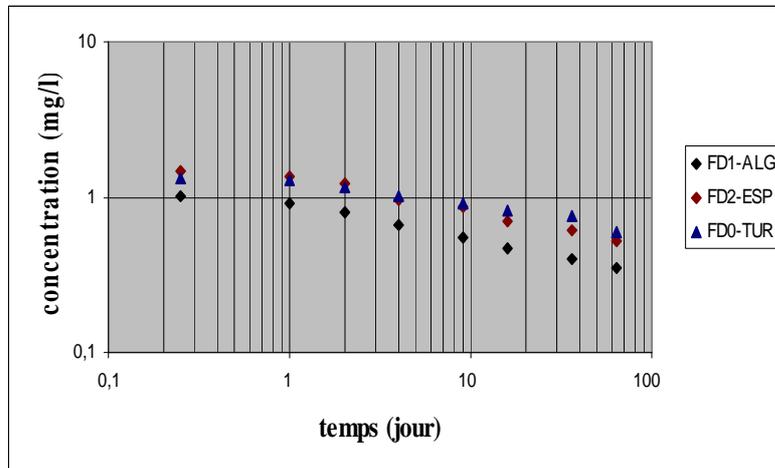


Figure III.30. Evolution des concentrations du plomb en fonction du temps de contact.

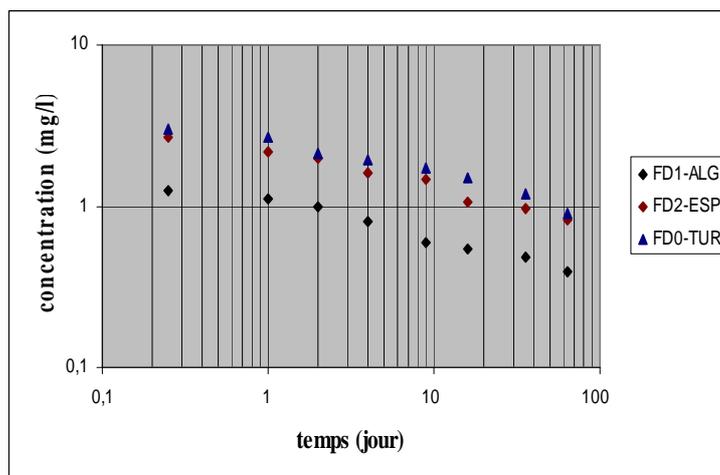


Figure III.31. Evolution des concentrations du Nickel en fonction du temps de contact.

III.6.4. Evolution des flux du Plomb et du Nickel en fonction de temps du contact

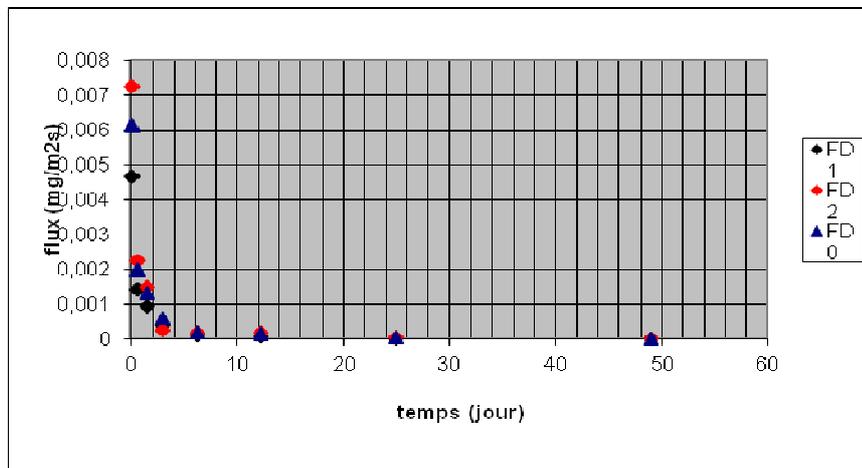


Figure III.32. Evolution des flux du Plomb en fonction du temps de contact.

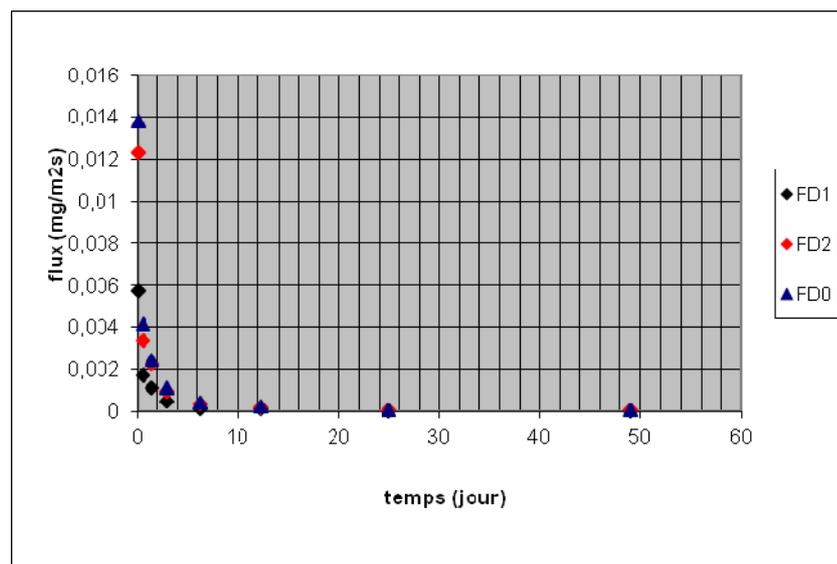


Figure III.33. Evolution des flux du nickel en fonction du temps de contact.

On conclut d'une part que :

Les concentrations du plomb et Nickel dans les éluâtes de provenance des monolithes, sans déchet, en fonction du temps sont inférieures à la limite de détection. De ce fait, les ciments utilisés dans ces formulations avec déchet ne contiennent pas du plomb et du Nickel. Par contre, Les concentrations du plomb et du Nickel dans les éluâtes de provenance des monolithes, avec déchet, existent et diminuent en fonction du temps.

Et d'autre part : le plomb et le Nickel du déchet piégé par les phases formées pendant l'hydratation, dans les matrices cimentaires, est relarguée vers le lixiviat, et cela est due au gradient de concentration entre le bloc monolithique et la solution de lixiviation.

Les concentrations des espèces chimiques au début de l'expérience (les trois premiers points) sont élevées, cela est dû aux phénomènes de surface (lessivage), ajouter à ce dernier le phénomène de type diffusionnel et la réaction chimique. Au-delà de ces trois points, on constate une diminution des concentrations qui peut être expliqué par épuisement de la quantité disponible en ces éléments (non piégée par les phases minéralogiques).

Il a été constaté que la meilleure formulation en ce qui concerne la rétention et le piégeage des métaux lourds est FD_1 par rapport aux deux autres. La quantité des espèces chimiques relâchée par la formulation $FD_1 <$ à la quantité relâchée par la formulation $FD_2 <$ à la quantité relâchée par la formulation FD_0 .

III.6.5. Evolution des concentrations du chlore en fonction de temps du contact

Les figures III.34, III.35 montre l'évaluation de la concentration des chlorures en fonction du temps de contact

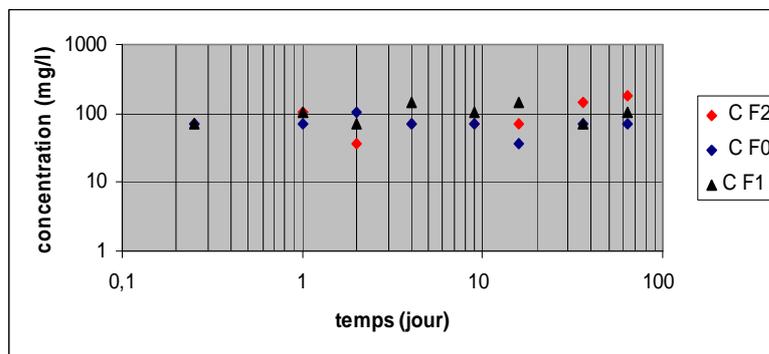


Figure III.34. Evolution de la concentration des Chlorures des éluâtes sans déchet en fonction de temps

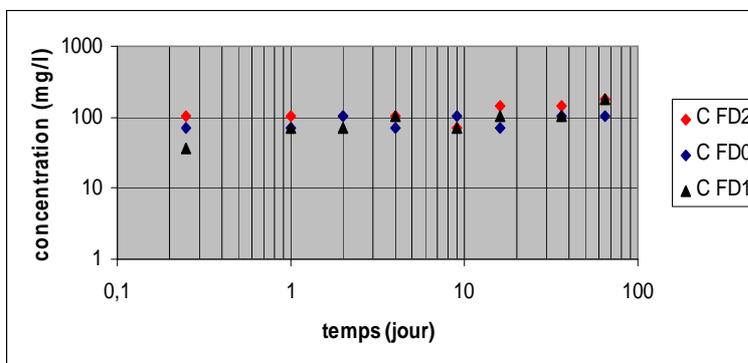


Figure III.35. Evolution de la concentration des Chlorures des éluâtes sans déchet en fonction de temps

La concentration des chlorures dans les éluâtes de provenance des monolithes, est presque stable en fonction de temps pour les différents ciments avec et sans déchet.

La concentration des chlorure dans les éluants de provenance des monolithes avec déchet est supérieur a celle obtenus pour celle sans déchet se qui signifié que le chlore qui se trouve dans le déchet piégé par les phases formées pendant l'hydratation, dans les matrices cimentaires, est relarguée vers le lixiviat, et cela est due au gradient de concentration entre le bloc monolithique et la solution de lixiviation.

D'autre part la comparaison entre les différents types de ciment montre que la quantité de Chlore relarguée dans la formulation FD_2 supérieur a la formulation FD_0 supérieur a la formulation FD_1 , donc on peut conclure que la formulation FD_1 à une bonne capacité de retenir les chlorures.

III.6.6. Evolution de la concentration des sulfates en fonction de temps du contact

En a suivi l'évolution des sulfates en fonction de temps pour les différents blocs préparés et les résultats obtenus sont élaborées dans les figures III.36 et III.37

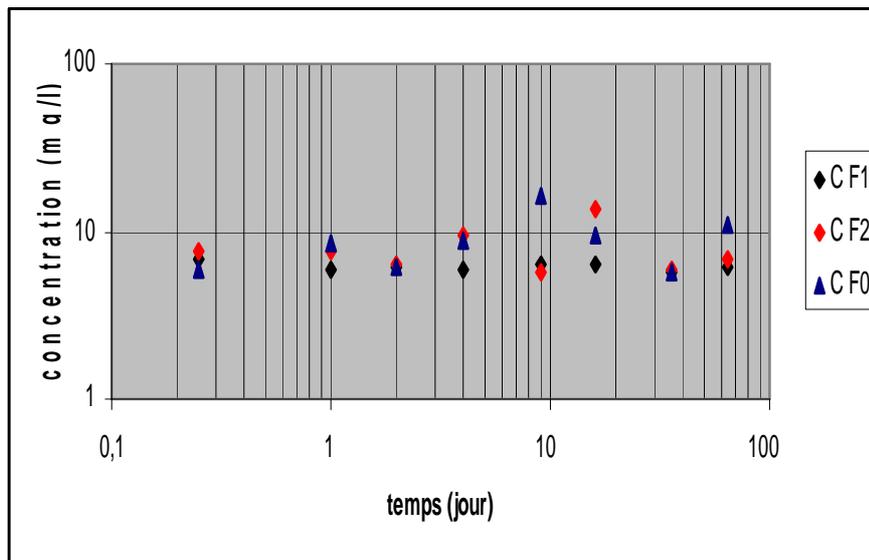


Figure III.36. Evolution de la concentration des sulfates des éluâtes sans déchet en fonction de temps

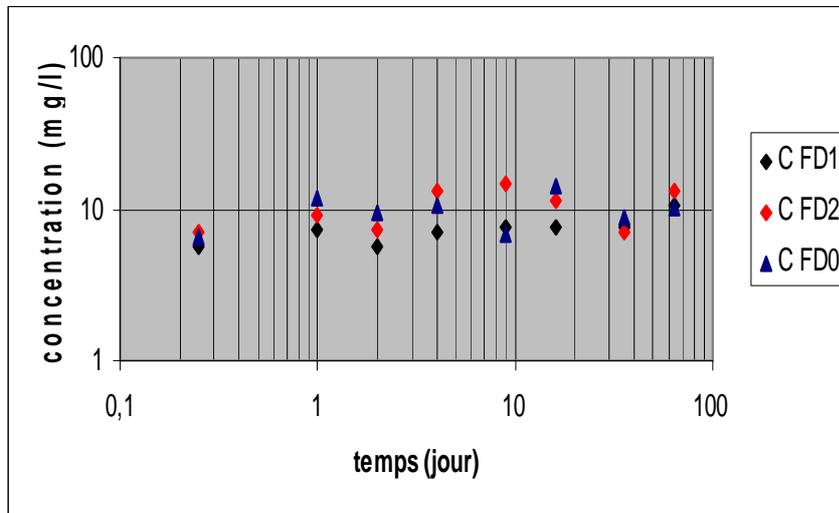


Figure III.37. Evolution de la concentration des sulfates des éluâtes avec déchet en fonction de temps

Les résultats enregistrés dans les figures III.36 et III.37 montre La quantité des sulfates relarguée est supérieur au continu ajouté car les ciments utilisés contiennent entre 0.8 à 3.25% de SO_3 (d'après les résultats obtenus par la fluorescence X).

III.7. Capacité d'absorption en eau (CAE) et porosité

Les résultats des CAE et des porosités obtenus, pour les matériaux stabilisés/solidifiés (à partir du test dynamique – renouvellement séquentielle), sont présentés dans le tableau III.17.

Tableau III.17. CAE et porosités des différents matériaux.

Formulations	CAE (%)	Porosité
F ₁	8.06	14,911
FD ₁	8.83	15,540
F ₂	8.38	15,503
FD ₂	8.46	14,63
F ₀	9.48	17,253
FD ₀	8.37	14,132

Les résultats enregistrés dans le tableau III.17 justifiés que la porosité du matériau est proportionnelle à sa capacité d'absorption en eau. De ce fait, on déduit que nos matériaux possèdent une structure poreuse (pores capillaire, micropores).

La formulation FD₁ présente une capacité d'absorption en eau élevée légèrement par rapport aux autres formulations qui contiennent du déchet.

Les taux faibles, de capacité d'absorption en eau enregistrés, engendrent une rétention et un piégeage efficace des métaux lourds dans les matrices cimentaires. L'accès d'eau en faibles quantités dans le matériau poreux favorise la stabilité des phases minéralogiques formées pendant la période d'hydratation et offre une structure compacte et résistante. Ce qui justifié par le rendement élevé de rétention enregistré auparavant.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Notre étude s'inscrit dans la perspective d'étendre l'impact de l'application du procédé de Stabilisation/Solidification au traitement du déchet de l'unité BCR de Bordj Menaiel-Algérie contenant des métaux en trace (plomb et nickel) sur la cinétique de relargage de ces métaux par différents liants hydrauliques.

L'efficacité de ce traitement est de suivre l'évolution des espèces chimiques contenus dans les matrices solides qui sont susceptible d'être transférer vers le milieu ambiant notamment lors de leurs contacts avec l'eau, les résultats obtenus de cette étude nous permettent de conclure que :

- La caractérisation par DRX a permis d'identifier des phases cristallisés dans les matériaux à savoir : la portlandite, ettringite, gel de silice dans les formulation sans déchet et $Zn(OH)_2$, $Pb(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ dans les formulation avec déchet ces derniers retarde l'hydratation de ciment ainsi la diminution de la résistance mécanique des matériaux S/S.
- La caractérisation par IR a permis d'identifier les groupements fonctionnels dans les matériaux à savoir le quartz, OH de la portlandite, C-S-H , CO_3^{2-} qui peuvent se dissoudre plus au moins rapidement, donc être disponible ou non lors de lixiviation.
- la masse volumique des pates a ciment avec déchet est inférieur à celle sans déchet, et ça due à la diminution de la quantité de ciment utilisé et à l'ajout de déchet qui est un élément léger.
- Le taux d'humidité des matériaux formuler avec déchet est légèrement supérieur à ceux formuler sans déchet cela est due au taux d'humidité élevé de déchet brut.
- Le test TCLP utilisé pour quantifier le caractère polluant du déchet incorporer dans les formulations révèle que ce dernier est piégé à l'intérieur des phases formé par S/S.
- L'estimation de la capacité d'absorption en eau (CAE) permet de justifier la réduction de la surface d'échange déchet-lixiviant pendant la lixiviation. La formulation FD_1 présente une CAE élevée légèrement par rapport aux autres formulations qui contient de déchet.

- Les flux des espèces relargués par les trois matériaux étudiés, dans le test TLM, nous renseignent sur ces mécanismes du transport. Ainsi, il a été bien démontré que le relargage des espèces solubles (Cl^- , SO_4^{2-}) est régi par la diffusion dans les pores des matériaux. L'évaluation d'un coefficient de diffusion pour les éléments peu solubles (Pb^{2+} , Ni^{2+}) est plus difficile car un couplage diffusion-réaction chimique doit être pris en compte .
- les matrices cimentaires utilisées permet une très bonne stabilisation du nickel et du plomb, du fait des très petites quantités du nickel et du plomb détectées dans le lixiviat. Ainsi les résultats obtenus montrent que la formulation FD1 à une meilleure rétention de plomb et de nickel par rapport à celle de FD2 et FD0.

Enfin, on peut conclure que cette méthode stabilisation/solidification nous a permis d'étudier le relargage des polluants inorganiques dans des conditions bien définies, on prenant en compte certains facteurs par exemple le rapport liquide/solide, composition et pH. En générale, les résultats obtenue nous a permet de voir l'impact de S/S sur la cinétique de relargage du plomb et du nickel au court du temps.

L'étude réalisée sur les procédés de Stabilisation/Solidification, par les liants hydrauliques est initiée au laboratoire LTMGP de l'université de Bejaia.

En perspective ce travail ne constitue qu'une étape vers l'étude des cinétiques de relargage impliqués dans le transfert des polluants.

En particulier, On peut également s'orienter vers l'étude de polluants organiques (hydrocarbure).

En outre, il convient de valider sur le terrain et notamment sur les sites de stockage, les résultats obtenus sur le comportement de relargage des métaux lourds. Les hétérogénéités constatées à l'échelle de laboratoire peuvent, en effet, ne pas être significative (ou, au contraire, être bien plus importantes) à l'échelle du terrain.

Il est important de projeter l'application du modèle de modélisation et de simulation élaboré sur nos résultats expérimentaux et de généraliser le procédé de stabilisation / solidification sur les matériaux contenant des déchets réels.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Jean-Baptiste SIRVEN, « détection des métaux lourds dans les sols par spectrométrie d'émission sur plasma induit par laser », thèse de doctorat l'université bordeaux 1 école doctorale de sciences physiques et de l'ingénieur, France, lundi 18 septembre 2006.
- [2] IMYIM Apichat, « Méthodologie d'évaluation en environnementale des déchet stabilises/solidifiés par liant hydrauliques ». Thèse de doctorat en science et technique du déchet, institut national des sciences appliquées, Lyon, France, 2000, p 32, 63 et 65.
- [3] Emilian Koller, « traitement des pollutions industrielles, Eau, Air, Déchet, Sol, Boues », 2^{ème} édition, Paris, France, 2009, p457.
- [4] AHMED ADDOU, professeur d'université de Mostaganem. « Développement durable, traitement de déchets, valorisation, élimination », édition Ellipses, Algérie, 25 juillet 2009.
- [5] Alain Damien, « Guide du traitement des déchets », Edition 2, Dunod Paris, France, 2003, p14.
- [6] T- Callaghan, « Impacts of mine drainage on aquatic life, Department of Environmental Protection » (Eds.) Harrisburg, France, Vol. 65, 1998, 11p.
- [7] B-Sébastien , M-Ghislain , « modélisation du comportement a la lixiviation à long terme de déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques », Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, , France, vol. 60, 2001 ,43p.
- [8] Yazid bouzeboudja, Youcef Bachedi. « Caractérisation de déchet de l'unité BCR en vue de sa stabilisation/solidification par des liants hydrauliques », mémoire de fin de cycle Bejaia, 2007/2008.
- [9] D - Afnor, « Liants Hydrauliques: Définition, Classification et Spécifications de Ciments, Matériaux Minéraux Thesis », Vol. 30, , Université d'Orléans, France , 1981,11p.
- [10] Direction de l'environnement de Bejaia, « Principaux textes relatifs et réglementaires relatives à la protection de l'environnement », journal officiel d'Algérie, 2000-2001.

- [11] FNADE : Muriel Morcet, Isabelle. « Eco-profil du stockage des déchets dangereux. En sites collectifs », en France, 2 septembre 2003.
- [12] JEAN-BERNARD LEROY. « Les déchets et leurs traitements », troisième édition corrigée, presses universitaires de France.
- [13] Brault Sébastien, De Marsily Ghislain (directeur de thèse), « document modélisation du comportement a la lixiviation à long terme de déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques»,2001.
- [14] WILES, C.C A review of « solidification/stabilization technology ». Journal of Hazardous Materials, 1987, N14, p.5.21.
- [15] CONNER, J.R.Chemical3« fixation and solidification of hazardous wastes ». New York: Van Nostrand Reinhold. USA, 1990, p692.
- [16] GEORGES DREUX, JEAN FESTA, « nouveau guide du béton et de ses constituants», huitième édition Eyrolles 1998, troisième tirage 2007, Paris. France, p25.
- [17] Mourad Ahmanache , Hakim Yaici« Essais de fabrication du ciment pouzzolanique au niveau de la cimenterie de Sour El ghozlane Algérie», thèse de fin de cycle, Bejaia, 2008.
- [18] Thibault, Lenormand« cendres volantes d'électrofiltre d'incinérateur d'ordures ménagères : traitement et incorporation dans les matériaux cimentaires», Université libre de Bruxelles, Belgique et de l'école centrale de Nantes, France, 2013.
- [19] EMANUEL MOUDILOU. « Cinétique et mécanisme de relargage des métaux lourds présents en trace dans les matrices cimentaires », pour obtenir le grade de docteur en science de l'Université d'Orleans, France, 18 Décembre 2000.
- [20] ARNAUD PLASSAIS. « Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pates de ciments » France, 09 Janvier 2003.
- [21] Sénat. «Caractérisation des métaux lourds. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé».
- [22] Claude Ferrieres « émission industrielle dans l'atmosphère», Parc technologique ALATA.B.P.N⁰02.60550 Verneuil-en-Halatte, France.

- [23] Godblee, H.W.ET Joy,D.S.«Assesment of the loss of radioactive isotopes from waste solids.To the environnement».Part 1 : Background and theory.ORNI-4962(1975).
- [24] Samia BOUSLAH et Naouel LOUCIF« Stabilisation/solidification des déchets de l'unité BCR par des liants hydrauliques dans les matrices cimentaires», thèse de fin de cycle, Bejaia, 2008/2009.
- [25] Patrick BENABEN, Docteur ingénieur. Responsable du service Traitements de surface. Centre SMS École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne Anticorrosion, technique d'ingénieur.
- [26] A. Pisch, LCR - Lafarge Centre de Recherch, «Cours Matériaux cimentaires».
- [27] A-Lenntech« traitement de l'eau et de l'air », Journal of Hazardous matériels, vol. 1998-2008, 82p.
- [28] H-Joy, « Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids,To the environment », quarterly journal of engineering geology, Vol. 1, 1975,213p.
- [29] J-H VEGNS, G.AVDRE, F.KAPALA. « Données sur les princiaux produits chimiques métaux et matériaux ».7^{ème} édition : centre de ressources pédagogiques en chimie.1997-1998.458p.
- [30] LOUIS Lacourcelle, « Nickelage chimique(M1565), Techniques de l'ingénieur, traité Matériaux», vol.7, 1995,13p.
- [31] VALERIE LAFOREST« méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des efflux. Application aux ateliers de traitement de surface».pour obtenir le grade de doctorale, Ecole national supérieur des mines de Saint-Etienne, France, 10 décembre 1999.
- [32] Document interne de BCR.
- [33] D.MERABET et ALL, « Homogéisation et calcul de mélange des matières premières à ciments projet de recherche», J0601/01/05/1996 et AC39704, laboratoire de technologie des matériaux, Université de Bejaïa, 2003.

- [34] J.RODIER, « Analyse des eaux naturelles eaux résiduaires eaux de mer », 7^{émé}EDITION, DUNOD, 1984.
- [35] Akri KACI EL, Hanane AMOUKRANE, «caractérisation physico-chimique des déchets de l'unité de BCR stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques», mémoire de fin d'étude, Bejaia, promotion 2012.
- [36] European committee for standardidization CEN/TC292/WG6.«Basic chacterization tests for leaching behaviour-influence of pH under steady state condition-Draft Européen pre standard N 137.NN», 1998. 17p.
- [37] Jacques VANDEGANS, Michel HOENIG, Anne-Marie DE KERSABIEC,« document sur Spectrométrie d'absorption atomique», délivré le 03/02/2012.
- [38] Rouessac, F, Rouessac A, Analyse chimique : «Méthode et techniques instrumentales modernes». 3^{émé} édition. Paris, France ; Masson Ed, 1997,372p.
- [39] M.TARDAT-HENRY.J.PAUL-BEAUDRY «chimie des eaux», Edition le Griffon d'argile, 1984.
- [40] N.Keboua, K.Bouras, D.Chebli, N. Gharzouli, «Des rapports sur les méthodes spectrales», présentés par les post-gradués de Sétif, 1998, p98.
- [41] Violaine MIJNO «Modifications de la composition de déchets métallifères, minière et industriels, stabilisé par liants hydrauliques et soumis à des tests de lixiviation», thèse de doctorat, Université de limages, 5 mars 2007, p41.

I. PRESENTATION DU DECHET DE L'UNITE BCR – ALGERIE

I.1. Présentation de l'unité BCR-Algérie (Boulonnerie Coutellerie Robinetterie)

Le complexe industriel de BCR est situé approximativement à 10 km de centre-ville de Bordj-Menaïel. L'entreprise industrielle de Bordj-Menaïel occupe une surface utile d'environ 30.000 m³.

L'unité de coutellerie de Bordj-menaïel 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-Menaïel (ORFEE) fait partie du groupe BCR. Ses objectifs ont 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 de l'ensemble des moyens d'exploitation ;
- ❖ Valoriser au mieux et veiller au développement des ressources humaines disponibles sur le marché national [32].

I.1.1. Procédé de fabrication

Le procédé de fabrication est basé essentiellement sur :

- ❖ **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.1.2. Description de la zone d'argentage

L'opération d'argentage se fait en plusieurs étapes à savoir:

1. 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, 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.

2. 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.

3. Pré-argentage : Après le nickelage les outillages sont rincés puis un pré-argentage est réalisé dont la composition du bain est la suivante : $KAg(Cn)_2$, KCn , anode d'argent, brillanteries (composition inconnue), sel de base (composition inconnue).

4. 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 de l'eau déminéralisée. Les différentes étapes de la zone d'argentage sont illustrées comme suit :

- ❖ Bain d'attaque acide Avec HCl ;
- ❖ Rinçage Avec H_2O ;
- ❖ Bain de dégraissage chimique ;
- ❖ Bain dégraissage électrolytique ;
- ❖ Rinçage avec H_2O ;
- ❖ Bain nickelage $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ HCl Anode de nickel ;
- ❖ Rinçage avec H_2O ;
- ❖ Bain de pré-argentage $K Ag(Cn)_2 KCn$ anode d'argent brillanteries sel de base ;
- ❖ Bain d'argentage.

I.1.3. 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 $NaOH$. En ce qui concerne le concentré basique, s'il y a présence de cyanure (Cn) un traitement préliminaire avec de l'eau de $NaClO$ est effectué avant d'ajouter la solution de HCl . 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.

I.2. Composition chimique du déchets de l'unité de BCR de Bordj-Menaiel

Les déchets de l'unité proviennent essentiellement de la zone d'argentage 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. Pour déterminer la composition chimique de ce déchet, deux analyses sont effectuées respectivement par l'O.R.G.M. Boumerdes (16/07/2005) et le centre national de la recherche scientifique (centre d'études métallurgique). Les deux tableaux II.1, II.2 montrent les résultats de ces deux analyses.

Tableau II.1. Composition chimique réalisée par l'O.R.G.M [32]

Elément	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn	Cr	Fe	Hg	Mn
Concentration en % poids	<0,01	10,00	0,022	0,30	0,15	0,06	3,74	<0,001	0,072

Tableau II.2. Composition chimique du déchet réalisée par le centre d'étude métallurgique [32]

Elément	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mg
Concentration en % poids	nd (?)	0.12	0.01	4.50	0.01	0.05	0.12	1.1	nd	0.8
Elément	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sn	Zn	
Concentration en % poids	0.03	5.5	5.1	11	nd	nd	0.23 (*)	nd	1.82	

Avec : nd : non déceler par ICP/AES dans les conditions utilisées, (*) : Le silicium a pu s'évaporer pendant la dissolution et (?) : L'échantillon devrait au moins contenir des traces d'argent (Ag).

D'après la composition chimique illustrée dans les deux tableaux, on conclut que le déchet de l'unité BCR contient une proportion élevée en Nickel ce qui le rend un déchet ultimes.

II. COURBES D'ETALONNAGES

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

Tableau 1: Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Chrome pour l'UV

Absorbance $\lambda=540$ nm	0	0.003	0.008	0.014	0.022	0.031
Concentration en (ppm)	0	0.008	0.02	0.04	0.06	0.08

Tableau 2 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage des sulfates

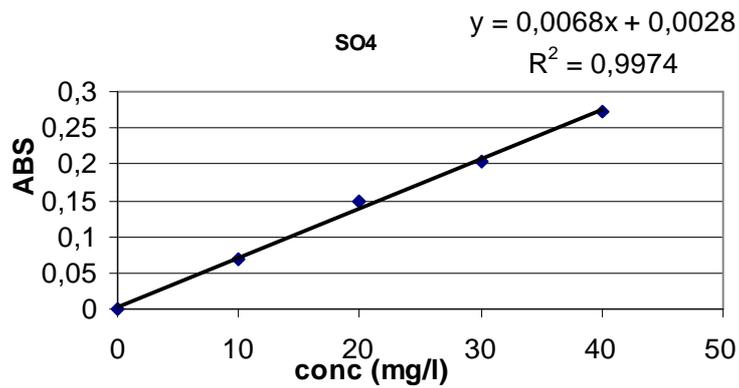
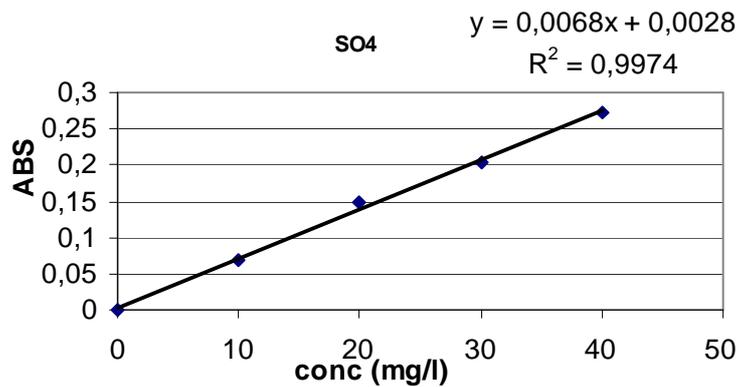
Absorbance $\lambda=402$	0	0,069	0,149	0,205	0,273
Concentration	0	10	20	30	40

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

Absorbance	0.0009	0.0065	0.0457	0.0887	0.1294	0.1668	0.2046
Concentration (ppm)	0,50	2,00	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00

Tableau 4 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Nickel pour la SAA.

Absorbance	0.087 7	0.135 5	0.163 1	0.194 9	0.227 6	0.258 9	0.266 9	0.281 7	0.30 2	0.309 1
Concentration en (ppm)	0.5	0.8	1	1.2	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9	2

**Figure 1.** La courbe d'étalonnage du Chrome (UV)**Figure 2.** La courbe d'étalonnage des sulfates

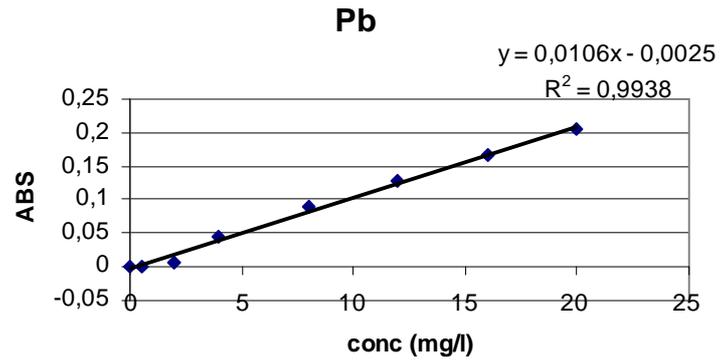


Figure 3 : la courbe d'étalonnage du plomb

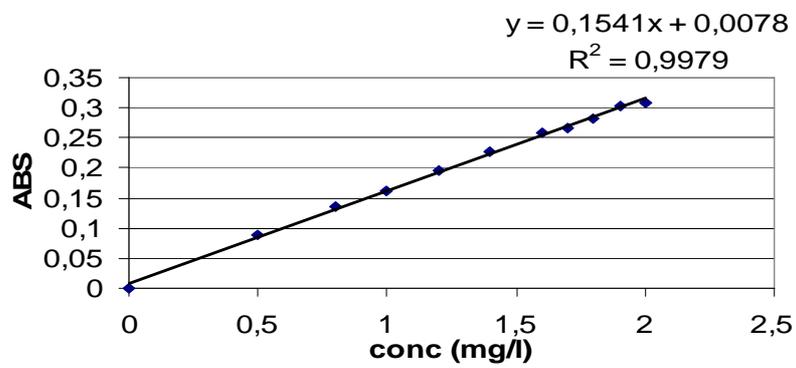


Figure 4 : la courbe d'étalonnage du Chrome (SAA)

RESUME

La méthode de stabilisation / solidification (S/S) est une méthode largement utilisée pour le traitement des déchets industriels et miniers. La S/S se base sur les propriétés physico-chimiques des liants hydrauliques, pour diminuer les risques sur l'environnement du relargage de contaminants (métaux lourds). Six matrices cimentaires sont utilisées (trois différents types de ciment) : trois matrices sans déchet et trois autres avec déchet. Le déchet utilise est celui de l'unité de bordj-menaiel Algérie (BCR).

Les matériaux sont soumis à des tests de caractérisation tel que la caractérisation par DRX a permis d'identifier des phases cristallisées dans les matériaux à savoir.

$Pb(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(OH)_2$ ces derniers sont à l'origine de retarder de l'hydratation et la diminution de la résistance mécanique des matériaux S/S.

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

Les phénomènes observés lors de la mise en contact des monolithes et les solutions lixiviantes est beaucoup plus un processus de surface (échange d'espèce chimique)

Mots clés : stabilisation, solidification, ciment, déchets industriels, métaux, BCR,

Lixiviation.

Abstract

The method of stabilization/solidification (S/S) is a widely used method for the treatment of industrial and mining waste.

The s/s is based on the properties physico-chemical properties of hydraulic binders to reduce the risks to the environment salting of contaminants (heavy metals). Six cement matrices are used (three different types of cement): three matrices without waste and with three other wastes.

The waste is used the unit Bordj-Menaïel Algeria (BCR). Materials are subjected to characterization tests such as the characterization by XRD identified phases crystallized materials namely $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ these last are at the origin of delay hydration and the decrease in mechanical strength of the materials S/S. Characterization by IR identifies functional groups such as quartz, freezings C-S-H. the other leaching tests such as commissioning test solution by acid digestion and TCLP to quantify the nature of the waste pollutants incorporated into the cement pastes has revealed that he is trapped inside the phases formed by S / S.

The phenomena observed in the contact monoliths and lixiviantes solutions is much more a process of surface (exchange of chemical species)

Keywords: stabilization, solidification, cement, industrial waste, metals, BCR, Leaching.