

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés
Option Génie chimique

Thème

Caractérisation physico-chimique des déchets
industriels stabilisés/solidifiés par des liants
hydrauliques-pats à ciment

Réalisé par :

LACHI A/HALIM

Promoteur :

Mr. K. MOUSSACEB

Année universitaire 2011/2012



Remerciements

Je remercie tout d'abord le bon Dieu qui m'a donné la volonté et le courage afin de réaliser ce travail.

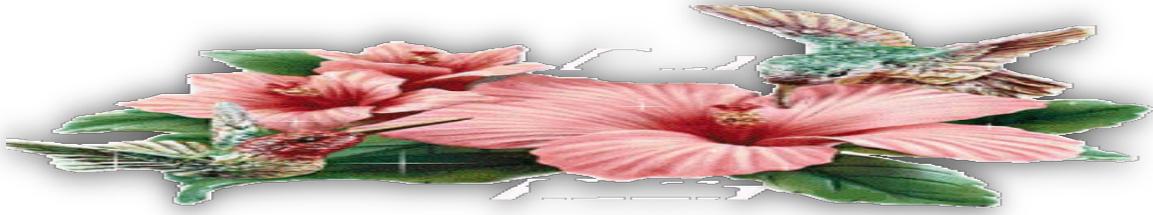
Toutes mes infinies gratitudees à mon promoteur, Monsieur K.MOUSSACEB pour son encadrement et ses précieuses aides.

Je tiens à remercier Mr BELLEBOUCHE Pour son énorme soutien, son aide et surtout ses sincères conseils.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux présidents et membres de jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger mon travail.

Je tiens aussi à remercier tous les membres des laboratoires de LTMGP et SM et tous Ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de ma grand-mère TAKIT

*A mes très chers parents à qui je dois tout et je les remercie pour leur
sacrifices*

A mes très chères frères : TíVi et Hafid

Et Sa femme Sasa

A mes très chères sœurs : Kahina , Zakia et Karima

A mon oncle et sa famille

*A mes très chers et adorables amis : Azzedine, Samy, Ghano, Bouzid,
Fatah, Hakim*

LACHI A/HAKIM

LISTE DES ABRIVIATIONS

CPA : ciment portland artificielle

E(t) : échantillon témoin

s/s : solidifié/stabiliser

D/C : rapport déchet ciment

L/S : rapport de volume de liquide/masse sèche de solide (ml/g)

DRX : diffraction des rayons X

MEB : Microscopie Electronique a Balayage

ATG : Analyse Thermogravimétrique

ATD : Analyse Thermogravimétrique Différentielle

IR : Spectrométrie Infrarouge

UV: Ultraviolet –Visible

TCLP: Toxicity characteristic Leaching procedure

IpH: Influence pH

EP: Eau de pore

FMM : Fraction Maximale mobilisable

TLM : Test de Lixiviation sur Monolithe

BCR : Boulonnerie, Coutellerie, Robinetterie

CEN : Comité Européenne de Normalisation

AFNOR : Association Française de Normalisation

CPA : Ciment Portland Artificiel

La liste des tableaux

Chapitre II

Tableau I.1 Classification des déchets radioactifs se fait selon les types	4
Tableau I.2 Classification des déchets radioactifs se fait selon les catégories	5

Chapitre II

Tableau II.1 Critères d'admission des déchets ultimes dans le centre de stockage	13
Tableau II.2 Composition chimique de clinker et notation cimentière	18
Tableau II.3 Listes des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.....	18
Tableau II.4 Composition typique d'un ciment portland	19
Tableau II.5 Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment Portland	20
Tableau II.6 Impacte des métaux lourds sur la santé humaine	24
Tableau II.7 Propriété chimique du chrome	24
Tableau II.8 Certains Composés Communs du Chrome	25
Tableau II.9 Propriété chimique du plomb	25
Tableau II.10 Certains Composés Communs du plomb	26
Tableau II.11 Propriétés chimique de nickel	27

Chapitre III

Tableau III.1 Formulation des matériaux à étudier	29
Tableau III.2 Présentations des quantités de matériaux nécessaires pour l'élaboration des Tests EP et FMM.....	50

Chapitre IV

Tableau IV.1 Composition chimique de déchet brut par la méthode attaque acide	53
Tableau IV.2 Composition chimique de déchet brut	53
Tableau IV.3 Quantification des éléments chimique par EDX du déchet brut.....	55
Tableau IV.4 Phases identifiées pour le déchet à des valeurs d'angle de diffraction différentes.....	56
Tableau IV.5 Bandes identifiées par IR du déchet réel	57
Tableau IV.6 Quantification des éléments chimiques par EDX du déchet après lixiviation.....	60

Tableau IV.7 Différentes phases obtenues pour le déchet après lixiviation à différents angles de diffraction.....	61
Tableau IV.8 Bandes identifiées pour le déchet après lixiviation	62
Tableau IV.9 Humidité du déchet réel et du matériau S/S avant lixiviation	63
Tableau IV.10 Phases identifiées pour le CPA	67
Tableau IV.11 Phases identifiées pour l'échantillon témoin à 7 jours	67
Tableau IV.12 Phases identifiées pour l'échantillon (0.1) à 7 jours	68
Tableau IV.13 Phases identifiées pour l'échantillon (0.2) à 7 jours	69
Tableau IV.14 Phases identifiées pour l'échantillon (0.45) à 7 jours	70
Tableau IV.15 Phases identifiées pour l'échantillon témoin à 28 jours	72
Tableau IV.16 Différentes phases minéralogiques obtenues pour le matériau S/S avant lixiviation à 7 jours	74
Tableau IV.17 Phases minéralogiques obtenues pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours.....	74
Tableau IV.18 Phases minéralogiques obtenues pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours.....	75
Tableau IV.19 Phases obtenues pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours.....	76
Tableau IV.20 Bandes identifiées pour l'échantillon témoin à 7 jours	77
Tableau IV.21 Bandes identifiées pour l'échantillon témoin à 28 jours	77
Tableau IV.22 Bandes identifiées pour le matériau S/S avant lixiviation à 7 jours	78
Tableau IV.23 Bandes identifiées pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours.....	79
Tableau IV.24 Bandes identifiées pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours	80
Tableau IV.25 Bandes identifiées pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours.....	81
Tableau IV.19 Analyse chimique par EDX du matériau S/S avant lixiviation	83
Tableau IV.20 Analyse chimique par EDX du matériau S/S après lixiviation.....	84

Listes des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 Schéma de la production des déchets ultime.....	7
---	---

CHAPITRE III

Figures III.1 Formulations des pates étudiées	30
Figure III.2 Malaxeur de laboratoire.....	31
Figure III.3 Moules utilisés pour la préparation des matrices cimentaires.....	32
Figure III.4 Rupture des éprouvettes	34
Figure III.5 Application des forces de compressions	34
Figure III.6 Machine de compression et flexion sur le ciment (Control) type 65-113M1	35
Figure III.7 Concasseur frich.....	36
Figure III.8 Première étape de préparation mécanique de déchet.....	37
Figure III.9 Mortier.....	37
Figure III.10 Tamiseuse	38
Figure III.11 Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X	41
Figure III.12 Thermobalance SETARAM	42

CHAPITRE IV

Figure IV.1 Micrographie d'une vue générale du déchet réel	54
Figure IV.2 Spectre EDX du déchet réel	54
Figure IV.3 Diffractogramme de déchet réel par rayon X.....	55
Figure. IV.4 Spectre infrarouge de déchet réel	57
Figure VI.5 Analyse thermogravimétrique et différentielle du déchet	58
Figure IV.6 Micrographie de déchets après lixiviation.....	57
Figure IV.7 Spectre EDX du déchet après lixiviation.....	59
Figure IV.8 Diffractogramme de déchet après lixiviation par rayon X	60
Figure. IV.9 Spectres DRX pour le déchet avant et après lixiviation	61
Figure IV.10 Spectre infrarouge du déchet après lixiviation	62
Figure IV.11 Spectre infrarouge du déchet avant et après lixiviation.....	63

Figure IV.12 Illustre une comparaison de Résistances mécaniques à la compression et à la traction par flexion à 7 jours	64
Figure IV.13 Illustre une comparaison de Résistances mécaniques à la compression et à la traction par flexion à 28 jours	64
Figure IV.14 Résistances à la compression en fonction du rapport D/C 7 et 28 jours	65
Figure IV.15 Résistance à la traction par flexion en fonction du rapport D/C à 7 et à 28 jours	65
Figure IV.16 Spectre obtenu par DRX pour le liant hydraulique utilisé ; ciment CPA	66
Figure IV.17 Diffractogramme DRX de l'échantillon témoin à 7 jours	67
Figure IV.18 Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.1) à 7 jours	68
Figure IV.19 Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.2) à 7 jours	69
Figure IV.20 Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.45) à 7 jours	70
Figure IV.21 Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.3) avant TCLP 7 jours	70
Figure IV.22 Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.3) après TCLP à 7 jours	71
Figure IV.23 Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.3) avant et après TCLP à 7 jours	71
Figure IV.24 Diffractogramme DRX de l'échantillon témoin à 28 jours	72
Figure IV.25 Diffractogramme de l'échantillon (0.3) avant TCLP à 28 jours	73
Figure IV.26 Diffractogramme de l'échantillon (0.3) après TCLP à 28 jours	73
Figure IV.27 Diffractogramme de l'échantillon (0.3) avant et après TCLP à 28 jours	73
Figure IV.28 Spectre infrarouge de l'échantillon témoin à 7 jours	76
Figure IV.29 Spectre infrarouge de l'échantillon témoin à 28 jours	77
Figure IV.30 Spectre Infrarouge du matériau S/S avant lixiviation à 7 jours	78
Figure IV.31 Spectre infrarouge pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours	79
Figure IV.32 Spectres infrarouge du matériau avant et après lixiviation à 7 jours	80
Figure IV.33 Spectre infrarouge pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours	80
Figure IV.34 Spectre infrarouge pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours	81
Figure IV.35 Micrographie d'une vue générale du matériau S/S	82
Figure IV.36 Spectre EDX du matériau S/S avant la lixiviation	82
Figure IV.37 Micrographie d'une vue générale du matériau S/S après lixiviation	83
Figure IV.38 Spectre EDX pour le matériau S/S après la lixiviation	83
Figure IV.39 Spectre thermogravimétrique pour le matériau S/S avant lixiviation	84

Figure IV.40 Spectre thermogravimétrique pour le matériau S/S après lixiviation.....	84
Figure IV.41 pH en fonction du rapport D/C	86
Figure IV.42 Conductivité en fonction du rapport D/C	86
Figure IV.43 Concentration du nickel à 7 et 28 jours en fonction de la résistance à la compression.....	87
Figure IV.44 Pourcentage du nickel retenu à 7 jours et 28 jours en fonction de D/C	87
Figure IV.45 Concentration du chrome en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	88
Figure IV.46 Pourcentage du chrome retenu en fonction du rapport D/C.....	88
Figure IV.47 Concentration du plomb en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	89
Figure IV.48 Pourcentage du plomb retenu en fonction du rapport D/C.....	89
Figure IV.49 Concentration du cuivre en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	90
Figure IV.50 Pourcentage du cuivre retenu à 7 et 28 jours en fonction du rapport D/C	90
Figure IV.51 Concentration du chrome VI en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	91
Figure IV.52 Pourcentage du chrome VI retenu en fonction du rapport D/C.....	91
Figure IV.53 Concentration du chlore en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	92
Figure IV.54 Concentration du sodium en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	92
Figure IV.55 Concentration du potassium en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	93
Figure IV.56 Pourcentage du potassium retenu en fonction du rapport D/C.....	93
Figure IV.57 Evolution du PH et la Conductivité des matériaux selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S	94
Figure IV.58 Evolution de la concentration du sodium en fonction du rapport L/S.....	95
Figure IV.59 Evolution de la concentration du potassium en fonction du rapport L/S	95
Figure IV.60 Evolution de la concentration du chlore en fonction du rapport L/S	95
Figure IV.61 Evolution de la concentration du plomb en fonction du rapport L/S	96
Figure IV.62 Concentrations du chrome en fonction du rapport L/S	96
Figure IV.63 Concentrations du Cuivre en fonction du rapport L/S.....	97
Figure IV.64 Concentrations du Nickel en fonction du rapport L/S.....	97
Figure IV.65 Evolution du pH des matériaux en fonction du temps de contact	98
Figure IV.66 Evolution de La conductivité en fonction du temps.....	99
Figure IV.67 Evolution de la concentration du Nickel en fonction du temps.....	99

Figure IV.68 Evolution de la concentration du plomb en fonction du temps	100
Figure IV.69 Evolutions de la concentration du Cuivre en fonction du temps.....	100
Figure IV.70 Evolutions de la concentration du chrome en fonction du temps.....	100
Figure IV.71 Evolutions de la concentration du Chrome VI en fonction du temps.....	101
Figure IV.72 Evolutions de la concentration du sodium en fonction du temps	101
Figure IV.73 Evolutions de la concentration du potassium en fonction du temps	101
Figure IV.74 Evolutions de la concentration du chlore en fonction du temps.....	102
Figure IV.75 Evolutions de la concentration du Nickel en fonction du pH.....	103
Figure IV.76 Evolutions de la concentration du Plomb en fonction du PH.....	104
Figure IV.77 Evolutions de la concentration du Chrome en fonction du pH	104
Figure IV.78 Evolutions de la concentration du Cuivre en fonction du pH	105
Figure IV.79 Evolutions de la concentration du sodium en fonction du pH.....	105
Figure IV.80 Evolutions de la concentration du potassium en fonction du pH	106
Figure IV.81 Evolutions de la concentration du chlore en fonction du PH	106

Remerciements
Dédicaces
Liste des abréviations
Liste des tableaux
Liste des figures

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Généralités sur les déchets

I.1. DÉFINITIONS 3
I.2. CLASSIFICATION DES DECHETS 3
 I.2.1. Selon leur nature 3
 I.2.2. Selon le mode de traitement et d'élimination 3
 I.2.3. Selon le comportement et les effets sur l'environnement 4
 I.2.4. Selon l'origine 4
I.3. GESTION DES DECHETS 8
I.4. HIERARCHIE DE BONNE GESTION DES DECHETS 9
I.5. CARACTERISATION DES DECHETS 9
 I.5.1. Caractérisation physique 9
 I.5.2. Caractérisation chimiques 10
 I.5.3. Caractérisation minéralogique 10

CHAPITRE II : Généralité sur la stabilisation/solidification des déchets

Ultimes par des liants hydrauliques

II.1. SOLIDIFICATION DES DECHETS 11
 II. 1.1. Caractérisations des déchets Stabilisés/ Solidifiés 11
 II. 1.2. Tests réglementaires 11
II.2. CENTRES DE STOCKAGE 12
 II.2.1. Critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage 12
II.3. PROCEDES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION PAR LIANTS HYDRAULIQUES ... 13
 II. 3.1 Solidification 13
 II.3.2. Stabilisation 14
 II.3.3. Objectifs de la stabilisation/solidification des déchets 14
 II.3.4. Différentes techniques 14
II.4. STABILISATION A L' AIDE DES LIANTS HYDRAULIQUES 17
 II.4.1. Généralités sur les liants hydrauliques 17

II.4.2. Hydratation du ciment portland.....	19
II.4.3. Caractérisation de la matrice de ciment hydrate	20
II.4.4. Avantages de la stabilisation et de la solidification au liant hydrauliques	22
II.5. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS	22
II.5.1. Définition des métaux lourds	23
II.5.2. Origines naturelles et humaines des métaux lourds	23

CHAPITRE III : Test de caractérisation des matériaux

III.1. INTRODUCTION	28
III.2. FORMULATION DES MATERIAUX	28
III.3. PREPARATION DES ECHANTILLONS	28
III.4. ESSAIS MECANQUES	32
III.5. PREPARATIONS DE LA POUDRE A ANALYSER	35
III.6. METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX	38
III.7. CARACTERISATION MINERALOGIQUE	39
III.8. METHODES D'ANALYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES UTILISEES	43
III.9. TEST DE LIXIVIATION	46

CHAPITRE IV: Résultats et discussions

IV.1. CARACTERISATION DU DECHET BRUT DE BCR-ALGERIE	53
IV.1.1. Mise en solution par attaque acide	53
IV.1.2. Compositions chimiques	53
IV.1.3. Quantification du déchet à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
IV.1.4. Diffraction par les rayons X (DRX).....	55
IV.1.5. Spectrométrie infra rouge (IR)	56
IV.1.6. Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD).....	57
IV.2. CARACTERISATION DU DECHET APRES LIXIVIATION (TCLP).	59
IV.2.1. Observation au microscope électronique à balayage (MEB)	59
IV.2.2. Diffraction à rayon X (DRX) de déchet après lixiviation	60
IV.2.3. Spectrométrie infrarouge (IR)	62
IV.3. CARACTERISATION DU MATERIAU STABILISE/SOLIDIFIE	62
IV.3.1. Paramètres physiques	63
IV.3.2. Essais mécaniques	63
IV.3.3. Résultats obtenus à 7 et 28 jours avant et après lixiviation	65
IV.4. COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA LIXIVIATION	85
IV.4.1. Caractérisation par le test TCLP (characterizing leaching test)	85
IV.4.2. Evolution du pH en fonction du rapport D/C	86
IV.4.3. Evolution de la conductivité en fonction du rapport D/C	86

IV.4.4. Tests de l'eau des pores (EP) et fraction maximale mobilisable(FMM).....94
IV4.5. Test de lixiviation sur le monolithe (TLM). 97
IV.4.6. TEST INFLUENCE PH (IPH) 102

CONCLUSION 107

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

ANNEXES.

SOMMAIRE

Introduction

INTRODUCTION

La meilleure gestion de déchets industriels, il existe cinq grandes stratégies: Les deux premières consistent à l'arrêt de la production d'un déchet donné et à l'optimisation du procédé dont il est issu, elles visent une réduction de la quantité des déchets produits. Les deux suivantes ont pour objectif de traiter les déchets, il s'agit du recyclage ou de la réutilisation. Elles s'adressent aux déchets dont la quantité a été réduite ou aux irréductibles par les deux premières voies. Non seulement ces quatre stratégies ne permettent pas de gérer tous les déchets mais elles conduisent inévitablement à générer des déchets. La dernière stratégie consiste à stocker ces déchets.

Pour les déchets industriels minéraux, la filière la plus utilisée à ce jour est la stabilisation/solidification (s/s) à l'aide de 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 de l'eau. Les conditions de stockage ou de valorisation de ces déchets s/s sont définies sur des bases réglementaires et techniques prenant très peu en compte la notion d'impact sur les milieux d'exposition, en raison d'un manque de bases scientifiques dans ce domaine.

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

Dans le but de proposer un mode de traitement pour que ce déchet soit revalorisé ou stocké d'une façon définitive, nous intéresserons dans notre étude à une méthodologie d'évaluation de comportement à lixiviation des matériaux poreux obtenus par procédés solidification/stabilisation de déchet de unité BCR , en proposant une série de tests de lixiviation simples permettant de caractériser ces matériaux du point de vue physico-chimiques. Cette étude consiste à piéger la quantité de déchet brut incorporée dans liant hydraulique, en faisons varier le rapport déchet /ciment de 10 à 45% dans le matériau s/s.

Pour mener à bien cette étude, entièrement réalisée au niveau du laboratoire génie des procédés, ce mémoire est scindé en quatre chapitres essentiels:

Dans le premier chapitre nous présenterons des généralités sur les déchets.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons des généralités sur le procédé de stabilisation/solidification des déchets ultimes par des liants hydrauliques.

Dans le troisième chapitre nous présenterons l'ensemble des protocoles expérimentaux et la méthodologie suivie dans la caractérisation des matériaux synthétisés (avant et après stabilisation/solidification) à savoir : les méthodes physico-chimiques d'analyse.

Le quatrième chapitre sera consacrée à l'exposition et discussion des résultats obtenus par différentes techniques et Enfin en terminer par une Conclusion générale.

Chapitre I

CHAPITRE I

Généralités sur les déchets

I- NOTION DE DECHET

I-1 définition [1]

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

I-2 CLASSIFICATION DES DECHETS [4]

▼ I-2-1 Selon leur nature [4]

La classification des déchets d'après leur nature aboutit à trois catégories Essentielles : Déchets selon son état physique.

I-2-2 Selon le mode de traitement et d'élimination

Les déchets solides sont regroupés en quatre grandes familles :

- **Les déchets inertes:** Généralement constitués d'éléments minéraux stables ou inertes au sens de leur incompatibilité avec l'environnement et qui proviennent de certaines activités d'extraction minières ou de déblais de démolition (terre, gravats, sables, stériles, ...etc.)
- **Les déchets banals :** Cette catégorie regroupe essentiellement des déchets constitués de papiers, plastique, cartons, bois produit par des activités industrielles ou commerciales et déchets ménagers.
- **Les déchets spéciaux :** Ils peuvent contenir des éléments polluants et sont spécifiquement issus de l'activité industrielle (boues de peintures ou d'hydroxyde métallique, cendres d'incinération...etc.). Certains déchets sont aussi dits spéciaux lorsque leur production importante sur un même site entraîne

des effets préjudiciables pour le milieu naturel (déchets des centrales thermiques, phosphogypse, ainsi que certains déchets provenant des laboratoires universitaires et hospitaliers...etc.).

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

I-2-3 Selon l'origine

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

- **Les déchets industriels** : Hormis les résidus assimilables aux ordures ménagères, tant par leur nature que par leur volume modeste, on distingue dans cette classe :
 - Les déchets inertes : Provenant de chantiers de construction, transformation des combustibles et de l'énergie (gravats, cendre, ...etc.), métallurgie (scorie, laitiers, mâchefers, ...etc.).
 - Les déchets des industries agricoles et alimentaires
 - Les déchets pouvant contenir des substances toxiques par des industries variables (ex : ateliers artisanaux, galvanoplastie, chromage, miroiterie,...etc.). [2]
 - Les déchets radioactifs : La classification des déchets radioactifs se fait selon les types et catégories suivantes [3] :

Tableau I-1-Classification des déchets radioactifs se fait selon les types

Les types des déchets radioactifs	Temps
Type I	$T < 6 \text{ j}$
Type II	$6 \text{ j} < T < 74 \text{ j}$
Type III	$74 \text{ j} < T < 30 \text{ ans}$
Type IV	$T > 30 \text{ ans}$ à l'exclusion du carbone 14 (C 14) *

T représente la période de décroissance d'un radioélément donné.

* C 14 bien que la période de ce radioélément soit élevée, il y a lieu de l'assimiler au type III en raison de sa radiotoxicité modérée et des faibles activités généralement utilisées.

Tableau I-2-Classification des déchets radioactifs se fait selon les catégories.

Les catégories des déchets radioactifs	Temps
Catégories A	déchets solides combustibles.
Catégories B	déchets solides non combustibles.
Catégories C	déchets mixtes (flacons contenant moins de 20 ml de liquide).
Catégories D	liquides aqueux.
Catégories E	liquides organiques.
Catégories F	déchets putrescibles.
Catégories G	sources scellées

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

- Les déchets constitués par des éléments de faible dimension (ordures ménagères, ordures de marché, déchets artisanaux et commerciaux assimilables aux ordures ménagères.

- Les déchets hospitaliers qui, sans exceptions, font l'objet de collecte séparée.

- Les déchets encombrant appelés aussi « monstre » constitués par des objets volumineux qui ont été réformés et mis au rebus (vielle baignoire, vieux sommier...etc.)

- - Les souillures qui proviennent du nettoyage et du balayage des voies publiques (feuilles, branchage, déchets des plages, ...etc.).[4]

➤ **Les déchets ultimes**

La notion de déchet ultime s'applique à un déchet qui, à un moment donné, ne peut plus être valorisé de façon rentable ni sur le plan matériel, ni sur le plan énergétique par quiconque l'a produit.

Le déchet doit donc être stocké de manière définitive ou/et au moins jusqu'à ce que l'on découvre des moyens de le valoriser à nouveau dans le futur.

Parmi les déchets ultimes, on distinguera ceux qui ne contiennent plus aucune substance susceptible de brûler (carbone et hydrogène organiques) et dont on dira, dès lors, qu'ils ne sont plus revalorisables sur le plan énergétique. On distinguera également les déchets contenant encore des substances toxiques susceptibles d'être relarguées et dont il conviendra qu'elles ne se retrouvent pas dans les lixiviats, puis dans les sols et les eaux des lieux stockage.

Pour être admis en centre de stockage, ces déchets doivent répondre à des critères fixés par la législation. Les caractéristiques des déchets déterminées par des tests réglementaires (principalement des tests de lixiviation) sont comparées à ces critères d'admission. En dessous des performances requises, le déchet doit subir un traitement de stabilisation afin de le rendre massif et stable chimiquement. L'application d'un procédé de traitement appelé stabilisation/solidification (s/s) semble être une solution pour de nombreux déchets [5].

❖ **Nature et prévenance des déchets ultimes [6]**

Les déchets admissibles dans un centre de stockage de déchets dangereux proviennent de processus industriels ou d'installation de dépollution : résidus de l'incinération, du traitement de déchets, de la métallurgie, de station d'épuration d'eaux industrielles, des déchets minéraux de traitement chimique, des déchets d'amiante, des terres souillées. Ils sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs et très peu solubles. Les déchets fermentescibles, liquides, radioactifs, à risques infectieux, non pelletables, pulvérulentes non conditionnés, explosifs, inflammables, et chauds où ayant une teneur en PCB (poly chlorobenzène) supérieure à 50 ppm en masse sont interdits sur ces sites. La production des déchets ultimes est indiquée dans la figure ci-dessous.

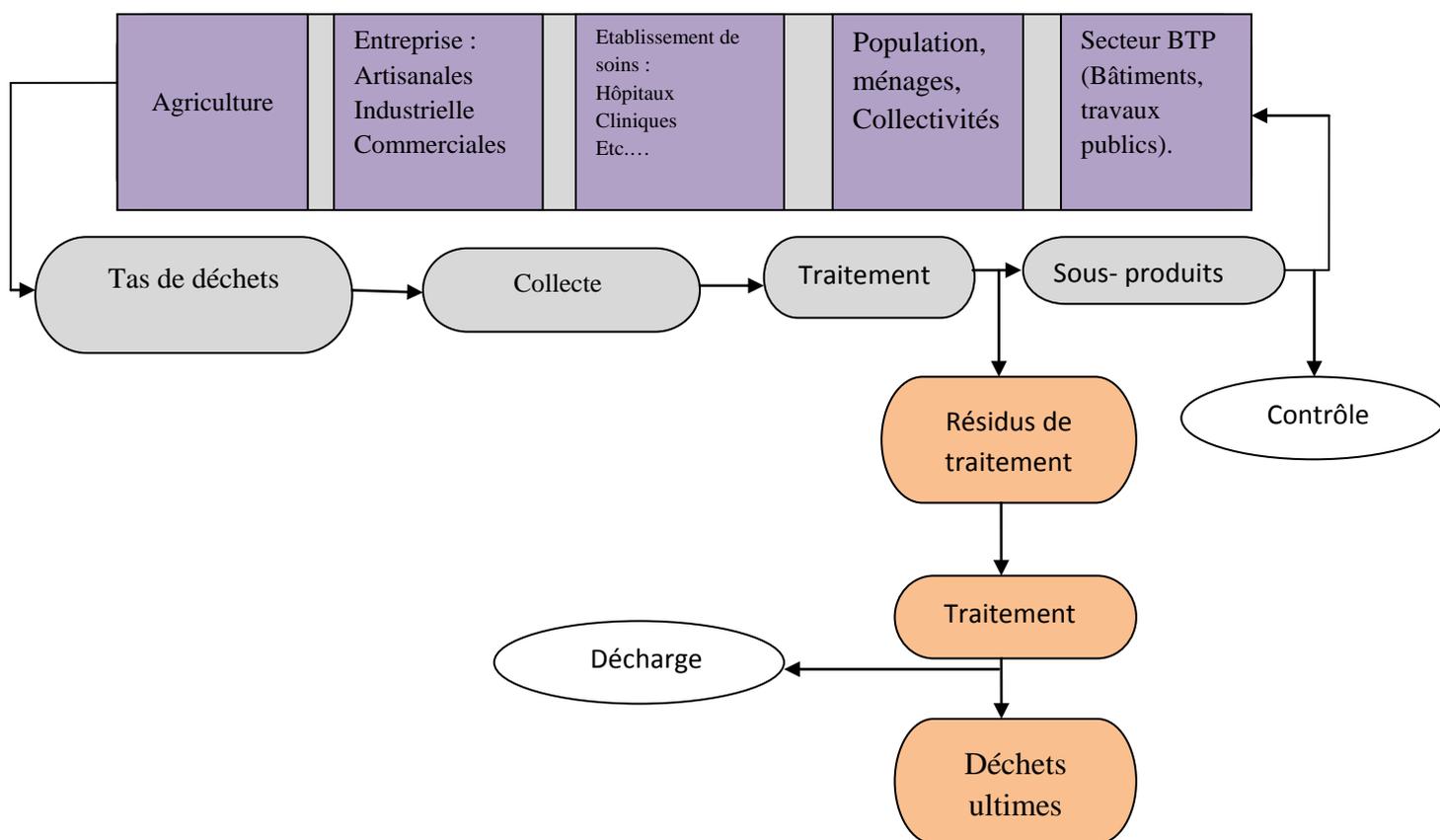


Figure I-1-Schéma de la production des déchets ultimes

I-3 GESTION DES DECHETS

La gestion des déchets est toute opération de pré collecte, de collecte, de stockage, de tri, de transport, de mise en décharge, de traitement, de valorisation, de recyclage et d'élimination des déchets y compris le contrôle de ces opérations ainsi que la surveillance des sites de décharges pendant la période de leur exploitation ou après leur fermeture [5].

La gestion de déchet ne s'improvise pas, il est important de connaître les différents types de déchets générés, leurs quantités, leur nature, les contraintes réglementaires, les risques sanitaires, leur interactions.

Les déchets peuvent être toxiques soit directement, soit à la suite d'une réaction physico-chimique à un moment de leur élimination d'un traitement ou de leur stockage. Cette gestion est définie par cinq objectifs principaux :

a)-Prévention : elle concerne : [7]

-la réduction de la production de déchet.

-la limitation de leur nocivité.

-l'organisation du transport.

b)-Traitement : toute opération physique, thermique, chimique ou biologique conduisant à un changement dans la nature ou la composition des déchets en vue de réduire dans des conditions contrôlées, le potentiel polluant ou le volume et la quantité des déchets, ou d'en extraire la partie recyclable.

c)-Élimination : toute opération d'incinération, de traitement, de mise en décharge contrôlée ou tout procédé similaire permettant de stocker ou de se débarrasser des déchets conformément aux conditions assurant la prévention des risques pour la santé de l'homme et de l'environnement.

d)-Valorisation [5] : toute opération de recyclage, de réemploi, de récupération, d'utilisation des déchets comme source d'énergie toute autre action visant à obtenir des matières premières ou des produits réutilisables provenant de la récupération des déchets, et ce, afin de réduire ou d'éliminer l'impact négatif de ces déchets sur l'environnement.

c)-Stockage : c'est la destination finale des déchets qui ne sont plus susceptibles d'être valorisés dans des conditions techniques ou économiques du moment, il s'intègre dans la filière de gestion globale des déchets, il intervient en aval des opérations de tri et de recyclage Et éventuellement de valorisation énergétique. Les installations de stockages modernes, loin des décharges du passé garantissent une protection efficace de l'environnement. [8]

I-4 HIERARCHIE DE BONNE GESTION DES DECHETS

Comme le précise la définition du déchet : quand son propriétaire souhaite (ou se trouve dans l'obligation) de se débarrasser d'un produit, il devient un déchet. Ce déchet, selon la hiérarchie de bonne gestion des déchets, peut être réutilisé par une autre personne après réparation en lui conservant l'usage pour lequel il a été conçu initialement, ou pour un usage « inférieur ». Ensuite, il peut être recyclé : on récupère les matériaux qui le constituent pour recréer d'autres produits (le compostage est une forme de recyclage de la matière organique). Enfin, ce déchet peut être éliminé en récupérant l'énergie produite (gaz de la fermentation des matières organiques, chaleur de l'incinération). Et, en bout de course, certains déchets sont

éliminés en étant confinés en décharge (CET, centre d'enfouissement technique) ou brûlés sans aucune valorisation énergétique. Ces derniers échelons de la hiérarchie sont à décourager et la meilleure façon de le faire est de travailler en amont, par des mesures de prévention.

La prévention quantitative évite l'apparition d'un déchet ; la prévention qualitative évite la toxicité d'un produit/futur déchet et donc ses facultés à être plus ou moins bien réutilisable ou recyclable [5].

I-5 CARACTERISATION DES DECHETS

La caractérisation approfondie du déchet est primordiale. En effet, c'est à partir de ses caractéristiques que l'on saura s'il est techniquement possible d'utiliser ce déchet dans les bétons et de quelle manière on va caractériser ce déchet. L'examen visuel du matériau, première étape de la caractérisation, est ensuite suivi d'une caractérisation physique, chimique et minéralogique.

I-5-1 caractérisation physique

La granulométrie du déchet étudié permet de préciser les données qualitatives recueillies lors de l'inspection visuelle.

La masse volumique est aussi une caractéristique physique importante du matériau. Dans certains cas, les particules constitutives du matériau sont poreuses et il convient alors de distinguer les masses volumiques réelle et absolue. La porosité intra granulaire peut alors se déduire de ces deux masses volumiques. Les masses volumiques sont mesurées en utilisant la même technique mais avec deux états du matériau différents. Dans le cas de la masse volumique réelle, le matériau est prélevé sans traitement préalable. Pour la masse volumique absolue, il est broyé finement (refus nul au tamis de 40 μm) [6]. La technique utilisée pour mesurer la masse volumique est basée sur la pesée hydrostatique d'un échantillon de poudre dans un liquide non réactif. Enfin, la mesure de la surface spécifique apporte une information complémentaire à celles données par la granularité et les masses volumiques. Si le déchet présente une surface spécifique élevée alors que sa granularité n'est pas particulièrement fine, ceci est un indicateur d'une porosité intra granulaire importante.

I-5-2 Caractérisation chimique

La composition élémentaire est une caractéristique de base des matériaux. La composition chimique élémentaire constitue plutôt un outil qu'une caractéristique réellement utilisable.

de nombreuses techniques permettent de faire ces dosages. Parmi ces techniques on trouve :

1.ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrométry) pour le dosage des majeurs et 1.ICP-MS (Inductively Coupled Plasma. Mass Spectrométry) pour celui des mineurs. De plus, nous avons eu recours à des techniques complémentaires pour parfaire cette composition chimique comme le dosage gravimétrique des sulfates, le dosage par titrimétrie des chlorures, la mesure de l'humidité des cendres par séchage à 105°C et enfin leur perte au feu (PF) par calcination à 1000°C

I-5-3 Caractérisation minéralogique

La nature des minéraux cristallisés présents dans le déchet est déterminée par diffraction de rayons X (DRX). Dans les cas les plus simples, cette caractérisation seule suffit : c'est notamment le cas de sédiments pollués traités qui ne contiennent quasiment que du quartz et pour lesquels la caractérisation minéralogique est aisée. (Par contre, la caractérisation minéralogique de certains déchets peut s'avérer beaucoup plus complexe, surtout s'ils sont issus d'une filière d'incinération (transformation des minéraux avec la température) et s'ils ont, en plus, subi un traitement complémentaire. La diffraction de rayons X dans ce cas ne constitue qu'une première étape nécessaire mais non suffisante. En effet, certains problèmes ne peuvent se résoudre avec cette technique d'analyse seule.

Chapitre II

CHAPITRE II

Généralités sur la stabilisation/solidification des déchets ultimes

Par des liants hydrauliques

II-1-SOLIDIFICATION DES DECHETS

Les déchets à stabiliser/solidifier sont définis avant de présenter les objectifs de leur traitement de stabilisation/solidification. Les différents niveaux de caractérisation des déchets et de leur traitement sont ensuite abordés.

II-1-1 Caractérisations des déchets Stabilisés/ Solidifiés

Il existe deux niveaux de caractérisation. Le premier concerne la vérification de la Conformité du déchet stabilisé/solidifié avec les critères d'admission en centre de stockage. Il s'agit d'un contrôle réglementaire. Le second concerne une étude approfondie des phénomènes de solidification et surtout de stabilisation au sein du déchet stabilisé/solidifié.

Cette étude, destinée à appréhender le comportement du déchet stabilisé à long terme, Doit permettre de définir les performances de la stabilisation et de fixer ses limites. Elle doit aussi fournir des éléments de réflexion relatifs aux devenir possibles des déchets stabilisés/solidifiés, dans la perspective non plus du stockage mais de la réutilisation, en tant que matériaux de construction par exemple.

II-1-2 Tests réglementaires

Pour la plupart des déchets, le caractère toxique ou nuisible est lié à la composition chimique. Le traitement de stabilisation/solidification est destiné à mettre une barrière entre ces éléments toxiques et l'environnement. Les tests réglementaires visent alors à vérifier l'efficacité de cette barrière. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques du déchet traité vers l'environnement, autrement dit d'éprouver la barrière, est l'eau. La plupart des tests réglementaires consiste donc en la mesure d'une fraction lixiviable dans des conditions arbitraires de contact eau-déchet stabilisé/solidifié. [9]

La durabilité de l'état physique solide massif du déchet traité est vérifiée pour éviter une désagrégation ultérieure importante et, par conséquent, une augmentation de la lixiviation des polluants au contact de l'eau. Un test de lixiviation est également effectué pour comparer les valeurs des fractions relarguées aux valeurs-seuils fixées par les textes législatifs. [10-11]

Ces tests sont basés sur une étude approfondie qui s'agit de :

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

Selon les objectifs, les tests réalisés sont extrêmement divers.

Les mesures de la résistance mécanique, en compression ou en traction, le module d'élasticité, la densité, la perméabilité, la porosité déterminent les caractéristiques physiques et mécaniques du déchet traité.

La diffraction des rayons X, la microscopie optique ou électronique, la spectrométrie infrarouge, la spectroscopie de photoélectrons permettent d'étudier les phénomènes de fixation des polluants. La compréhension des mécanismes de relargage nécessite de combiner la « disponibilité physique » des polluants à leur « disponibilité chimique ».

II-2 CENTRES DE STOCKAGE

Un centre de stockage moderne et conforme à la réglementation des pays dits "avancés" est généralement un ensemble de casiers creusés dans le sol et étanchés par une géomembrane où sont déversés les déchets. Les casiers une fois pleins, sont recouverts par un matériau étanche et un système de drainage des lixiviats. Les centres de stockage peuvent prendre divers noms :

- Un CSDU est un Centre de Stockage de Déchets Ultimes.
- Un CSDMA : Centre de Stockage de Déchets Ménagers et Assimilés (Déchets provenant des entreprises industrielles, des artisans, commerçants, écoles, services publics, hôpitaux, services tertiaires et collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers).
- Une ISDND : Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (déchets inertes : terres, gravats, béton concassé, etc.). [12]

II-2-1 Critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage

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

Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ses caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés». [13]

Tableau II-1-Critères d'admission des déchets ultimes dans le centre de stockage : [6]

Caractéristiques	Critères d'acceptations
pH	compris entre 4 et 13
Siccité	> 35%
Fraction soluble	< 10%
DCO	< 2 000 mg/kg
Phénols	< 100 mg/kg
[Cr]tot	< 75 mg/kg
Pb	< 50 mg/kg
Zn	< 250 mg/kg
Cd	< 25 mg/kg
Cu	< 100 mg/kg
Ni	< 40 mg/kg
As	< 10 mg/k
Hg	< 5 mg/kg

II-3- PROCÉDES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION PAR LIANTS HYDRAULIQUES

- **Principe**

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

II-3-1- Solidification

Le mélange déchet-réactifs doit faire prise dans le temps afin d'obtenir une masse solide. Ce processus permet une transformation du déchet en un solide massif sans modification du potentiel intrinsèque de danger du déchet. Le but est de conférer au déchet une structure physique massive afin de limiter au maximum la possibilité de sa dispersion dans l'environnement. En effet plus la perméabilité du déchet solidifié est faible et sa surface exposée petite, plus la migration des espèces chimiques solubles est ralentie la lixiviation .ce

résultat est obtenu en utilisant des liants hydrauliques et/ou en activant le déchet si celui-ci est hydrauliquement réactif.

II-3-2 Stabilisation

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

Le produit de ces deux fonctions peut limiter la dispersion de polluants dans le milieu naturel. Un des procédés les plus utilisés actuellement consiste à incorporer les déchets ultimes dans une cimentière (liants hydrauliques) qui réalise en même temps la stabilisation et la solidification [14].

II-3-3 Objectifs de la stabilisation/solidification des déchets

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

- Transformer le déchet en un solide plus facile à transporter et à stocker ;
- Diminuer la surface d'exposition déchet – environnement ;
- Limiter la solubilité des polluants en cas de contact avec un fluide lixiviant.

Un matériau liant est utilisé pour atteindre les objectifs de stabilisation/solidification.

Cependant le terme de stabilisation est plus souvent retenu par les matrices qui interagissent chimiquement avec le déchet en immobilisant ses polluants [15,16].

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

II-3-4 Différentes techniques

Il existe différentes techniques de stabilisation et/ou de solidification, faisant appel à différents liants ou réactifs, pouvant impliquer des conditions thermiques spécifiques pour leur mise en œuvre. Elles sont :

II-3-4-1 Chaulage des déchets

L'ajout de chaux à un déchet organique est une technique simple de stabilisation, particulièrement adaptée aux déchets organiques. Le résidu obtenu présente alors une siccité, une stabilité biologique et une maniabilité telles qu'une valorisation agricole peut être envisagée. Parfois, l'objectif de la stabilisation du déchet par chaulage consiste à atteindre les valeurs limites fixées par la réglementation pour l'admission en centre de stockage, à savoir, une siccité supérieure à 30 %, un pH supérieur à 6 et une teneur limitée en COT.

II-3-4-2 Vitrification [17]

Certains déchets soumis à de très hautes températures fondent. Après refroidissement, ils se présentent avec une structure homogène, vitreuse et sans porosité notable. Cette technique est issue du traitement des déchets radioactifs. Les procédés les plus couramment utilisés pour atteindre des températures de 1200° C au moins, sinon 1600° C pour certains déchets (amiante, cendres volantes des incinérateurs) sont la torche à plasma, l'arc électrique, l'oxycombustion au gaz, le four à induction, le four à micro-ondes. Un des très gros avantages de la technique de vitrification est que les verres produits ont, du fait de leur très forte résistance à la corrosion, une durée de vie particulièrement longue, sans relargage notable des toxiques ou métaux lourds emprisonnés. En outre, ces produits verriers pourraient être valorisés dans des structures routières et divers autres aménagements ou produits (dalles, bordures de trottoir, pavés, etc.). Mais il faudrait pour cela que la législation sur la valorisation de certains déchets soit modifiée.

II-3-4-3 Procédés d'enrobage à l'aide de liants organiques

- **Enrobage à l'aide de bitume**

Les bitumes ont été utilisés pour l'enrobage des déchets solides faiblement radioactifs. Les déchets enrobés sont alors contenus dans des futs métalliques. Le prix relativement bas des bitumes et leurs caractéristiques physico-chimiques et mécaniques peuvent les rendre intéressants pour des procédés de solidification de déchets solides autres que d'origine nucléaire. Le principe de la solidification consiste alors à disperser de manière homogène le déchet granulaire dans la matrice de bitume. La viscosité du bitume, très élevée à la température ambiante, permet d'obtention d'un matériau relativement solide et imperméable où les polluants contenus dans les déchets sont confinés.

- **Enrobage à l'aide de matériaux thermoplastiques**

Les matériaux thermoplastiques sont des composés macromoléculaires qui ont la propriété de devenir pâteux et relativement fluides lorsque l'on élève la température. Comme pour les bitumes, ils retrouvent un état solide si la température s'abaisse. Ils peuvent alors avoir des qualités d'enrobage et permettre le confinement de déchets granulaires. Le polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle sont des matériaux thermoplastiques courants mais dont le coût reste prohibitif pour l'enrobage de déchets. De plus, les différents plastiques ne sont pas toujours compatibles quand il s'agit de les mélanger pour les refondre. Cette voie a été explorée par la société OTVD (Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux [18]) : le principe du traitement consiste à récupérer des matières plastiques provenant du tri sélectif d'ordures ménagères et de les utiliser pour l'enrobage de REFIOM en vue de leur élimination. On peut même envisager la valorisation des matériaux obtenus en fabriquant des profilés en plastique provenant des collectes sélectives d'ordures ménagères dans lesquels les REFIOM sont mélangés dans des proportions 1/1. Le mélange est malaxé à chaud puis extruder et profilé. Les qualités mécaniques des matériaux peuvent s'avérer satisfaisantes mais leur comportement à long terme est incertain et la valorisation d'objets contenant des REFIOM enrobés reste peu crédible.

- **Stabilisation avec des matières plastiques**

Le principe de cette stabilisation consiste à encapsuler des déchets ultimes dans des matières plastiques thermoplastiques recyclées. Il apparaît que cette technique permet une bonne conservation des toxiques qui n'apparaissent pas dans les lixiviats, au moins les premières années de stockage. La question qui se pose surtout est de connaître le temps pendant lequel cette gangue de matière plastique va résister au temps. En effet, ces matières plastiques s'oxydent et se dégradent. En l'état des connaissances actuelles, personne ne sait bien au juste comment ces plastiques se dégradent et pendant combien de temps ils seront susceptibles de résister.

- **Stabilisation dans des bitumes**

Le bitume possède diverses qualités qui se prêtent bien à la stabilisation des déchets ultimes. C'est un matériau très hydrophobe, très peu poreux, fortement inerte sur le plan chimique, relativement peu sensible aux attaques des microorganismes du sol ou des eaux, et possédant une bonne résistance mécanique aussi bien à l'écrasement qu'à l'étirement. Le principe de la stabilisation des déchets dans le bitume consiste à les incorporer dans du

bitume chaud et devenu liquide. Le bitume adhère souvent fortement à pratiquement tous les matériaux. Généralement, on procède à la fabrication de lingots qui sont alors stockés ou bien encore on coule le bitume directement dans des alvéoles. On veille aussi à se prémunir contre le risque incendie.

II-4- STABILISATION A L'AIDE DE LIANTS HYDRAULIQUES

II-4-1 Généralités sur les liants hydrauliques

Un liant hydraulique est une poudre constituée de sels minéraux anhydres. En présence d'eau ils forment une pâte qui fait prise et durcit progressivement par suite de réaction d'hydratation. Le terme de liant hydraulique désigne les ciments et la chaux. Le terme générique "ciment" désigne en fait différentes catégories de produits, répertoriés dans la norme NF P 15-301, en fonction de leur composition et de leur classe de résistance. Un ciment contient toujours de clinker, il peut être additionné de divers minéraux naturels ou artificiels, dont le rôle principal est soit de participer aux réactions d'hydratation (laitier et produit pouzzolaniques) soit d'améliorer la compacité de la pâte (composants inertes comme les fillers). Le ciment portland artificiel (CPA) est le plus courant, il est constitué de 95 % à 100 % de clinker. Dans les ciments composés, le dosage en clinker est de l'ordre de 65 % à 94 % pour les classes CPJ (ciment portland composé) et descend jusqu'à 5 % dans les CLK (ciment au laitier de haut fourneau). Le clinker est le résultat de la cuisson d'un mélange d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile dont les oxydes se combinent au cours de la cuisson pour former :

- Le silicate tricalcique, $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S : 40-70 %
- Le silicate bicalcique, $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S : 15- 30 %
- L'aluminate tricalcique, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A : 5-10 %
- L'alluminoferrite de calcium, $4 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF : 5-15 %
- Le gypse ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) est ajouté au clinker pour régulariser la prise de ciment [19].

Dans le tableau suivant on présente une composition chimique moyenne de clinker.

Tableau II-2-Composition chimique de clinker et notation cimentière [19].

Composants de clinker	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaSO ₄	SO ₃	H ₂ O	Na ₂ O + K ₂ O
Notation cimentière	C	S	A	F	M	<u>CS</u>	<u>S</u>	H	N + K
% en (masse)	62-67	19-25	2-9	1-5	0-3	-	-	-	0-1.5

La composition de clinker peut varier suivant les matières premières utilisées Dans le Tableau II-3 on présente les principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment.

Tableau II-3-liste des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment [20].

Dénomination	Formule chimique	Notation Cimentière
Portlandite	Ca(OH) ₂	CH
Silicate de calcium hydraté (C-S-H)	(CaO) _x -SiO ₂ -(H ₂ O) _Y	CSH
Trisulfoaluminate de calcium hydraté (TSA) ou ettringite	3CaO.Al ₂ O ₃ .3 CaSO ₄ .32 H ₂ O	C ₃ A.(<u>CS</u>) ₃ . H ₃₂
Monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA)	3CaO.Al ₂ O ₃ . CaSO ₄ .12 H ₂ O	C ₃ A. <u>CS</u> . H ₁₂
Aluminate dicalcique hydraté	(CaO) ₂ -Al ₂ O ₃ - (H ₂ O) ₈	C ₂ AH ₈
Aluminate tricalcique hydraté	(CaO) ₃ -Al ₂ O ₃ - (H ₂ O) ₆	C ₃ AH ₆
Aluminate tétracalcique hydraté	(CaO) ₄ -Al ₂ O ₃ - (H ₂ O) ₁₃	C ₄ AH ₁₃

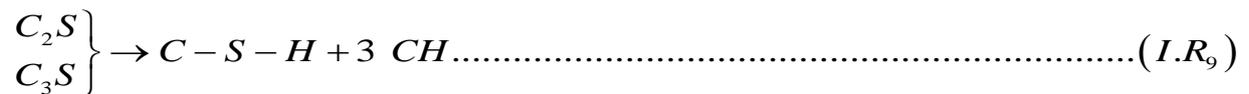
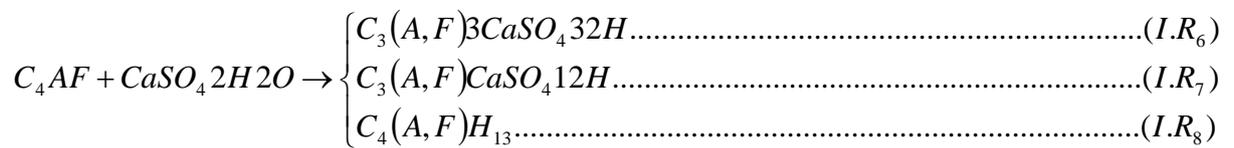
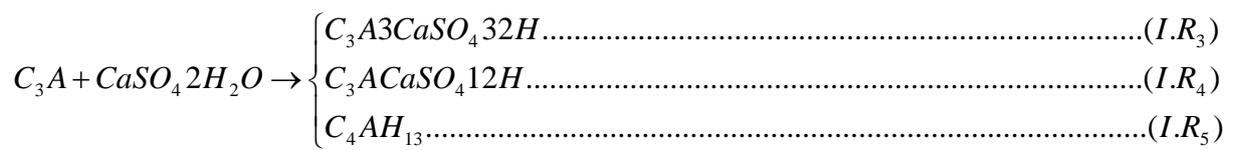
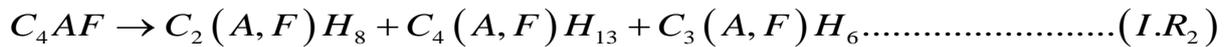
Dans le tableau II-4, on présente les quatre constituants principaux d'un ciment portland. Ces quatre constituants sont d'ailleurs présents en proportions variables dans les ciments [20]. Ainsi les ciments portland auront les propriétés différentes suivant les proportions de ces éléments.

Tableau II-4-composition typique d'un ciment portland. [21]

Constituants minéralogiques des clinkers		Alite	Bélite	Célite I (Aluuminatetricalcique)	Célite II (Aumino-ferrite tétracalcique)
Notation cimentière simplifiée		C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Notation cimentière détaillée		3CaO,SiO ₂	2CaO,SiO ₂	3CaO,Al ₂ O ₃	4CaO,Al ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃
% (en masse)	Etendue	40-70	15-30	5-10	5-15
	moyenne	55	22.5	7.5	10

II-4-2 Hydratation du ciment portland

Le mélange du ciment Portland et de l'eau s'apparente à un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (C3S, C2S, C3A, C4AF) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l'eau, sont le siège ou l'origine de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution, de solvation ou de cristallisation. Les mécanismes d'hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants [22].



Les aluminates C₃A et C₄AF réagissent, formant immédiatement des hydrates d'aluminates de calcium (I.R₁ et I.R₂). Lorsque des sulfates (issus du gypse) entrent en solution, ils réagissent avec ces aluminates pour les envelopper d'hydrates de sulfo-aluminates de calcium appelés ettringite (I.R₃ et I.R₆). Ce dernier composé, très peu soluble dans la solution

basique de gypse, ralentit l'hydratation des grains de ciment. Quelques heures après l'ajout de l'eau, la quantité de sulfates de calcium disponible est faible, l'ettringite réagit alors avec les aluminates de calcium (C_3A) et se transforme en monosulfates (I.R₄ et I.R₇). Le C_3A réagit avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (I.R₅ et I.R₈). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste.

Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent, plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : un gel de silicate de calcium hydraté, la tobermorite encore désignée par C-S-H selon sa composition stœchiométrique approximative, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (I.R₉). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H. En résumé, l'hydratation du ciment conduit à l'obtention de trois types de produits dont les proportions sont rapportées dans le tableau II-5.

Tableau II-5-Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment Portland [19]

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

II-4-3-Caractérisation de la matrice de ciment hydraté

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

- **Caractéristiques physiques de la matrice ciment**

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

L'eau libre il s'agit de l'eau interstitielle dans la pâte fraîche, elle est très rapidement ionisée aux dépens des constituants minéraux du ciment ;

L'eau adsorbée physiquement ou chimiquement, elle assure le mouillage des grains de ciment, elle permet l'écoulement dans les capillaires, elle modifie la charge de sites cristallins

L'eau combinée qui assure la solvatation et la cristallisation des hydrates [23].

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

Ces hydrates de structures cristallines multiples et complexes s'enchevêtrent et se soudent.

Dans la matrice ciment. Il résulte de cet assemblage des « vides » de deux types [24] :

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

Les caractéristiques physiques de la matrice ciment, tant sa résistance mécanique que sa structure poreuse, dépendent essentiellement du taux d'hydratation des constituants du ciment.

Ce taux est conditionné par le rapport massique eau/ciment (E/C). La modification de E/C entraîne des variations de nombreux phénomènes parmi lesquels la distance initiale entre les grains de ciment, la probabilité d'établissement de ponts d'hydrates entre les grains, le volume des capillaires, la densité des hydrates formés, la résistance à la compression en fin de prise. On donne couramment $0,35 < E/C < 0,80$. Au dessous de 0,35, l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre ; au dessus de 0,80, l'eau en excès reste dans les capillaires [25].

a) Mécanismes de rétention d'éléments exogènes : Les études recensées concernent majoritairement la rétention des métaux au sein de la matrice ciment. Les mécanismes décrits se regroupent dans quatre catégories.

- **Le piégeage mécanique** [26]: des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation et rester piégés au cœur des cristaux formés, se dissoudre à l'interface grain de ciment/hydrates en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchants.
- **La précipitation** [16]: le milieu fortement alcalin et riche en cations Ca^{2+} de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium.
- **L'adsorption** : nous avons évoqué plus haut la cohésion entre les hydrates, les forces et les liaisons mises en cause sont également responsables de l'adsorption de composés exogènes à la surface de ces hydrates, et surtout à celle du C-S-H

selon la littérature. Ce composé présente effectivement une grande surface spécifique et, en milieu basique, des charges négatives superficielles non compensées [27].

- **L'intégration dans les hydrates** : lors du gâchage, les métaux en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates de la matrice ciment.

L'incorporation s'effectue selon deux modes: l'addition correspond à une intégration de particules entre les couches structurales des hydrates en formation massive, et la substitution représente la réaction d'échange entre un atome de la structure cristalline de l'hydrate et un atome exogène. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitution, de l'aluminium ou du calcium dans tous les cas, des sulfates pour les monosulfates et l'ettringite, du fer et du silicium pour le C-S-H. Par contre, seule la structure en feuillets du C-S-H autorise l'addition d'éléments exogènes [28].

II-4-4 Avantages de la stabilisation et de la solidification au liants hydrauliques- ciment

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

II-5 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments, L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute imprudence. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi toxiques puissants.

II-5-1 Définition des métaux lourds

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

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

II-5-2 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Le tableau suivant (tiré d'une étude de Lantzy et Mackenzie) montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel. D'autre part, le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme. On trouve plusieurs métaux lourds, on s'intéresse au Pb, Ni, Cr, Cu.

Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Le tableau suivant donne quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine :

Tableau II-6-Impacte des métaux lourds sur la santé humaine [44].

Particules	Toxicité
Plomb	troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Nickel	Maladies respiratoire, asthme, malformations congénitale cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

- **chrome et ses propriétés chimiques :** Le tableau II-7 illustre les propriétés chimiques du chrome.

Tableau II-7-Propriété chimique du chrome [44].

Désignation	Nombre
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Électronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (vander)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁴ 4s ²
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)
Découverte	Découverte en 1797 par Vauquelin, qui l'isola l'année

➤ Formes Physiques et Chimiques

Le chrome a un poids moléculaire de 52 g/mol. La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante, quoiqu'une exception notable est le chlorure de chromyl, un composé hexavalent de chrome 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'hexavalent (6+) se rencontrent fréquemment. Le chrome 2+ s'oxyde fréquemment et rapidement en 3+ et 4+

➤ **Certains Composés Communs**

Dans le tableau II-8, on présente les différents composés communs du chrome.

Tableau II-8-Certains Composés Communs du Chrome

Nomenclature	Formule chimique	Hexavalents	Cr ⁶⁺
Bivalents	Cr ²⁺	Trioxyde de chrome	CrO ₃
Chlorure chromeux	CrCl ₂	Acide chromique	H ₂ CrO ₄
Sulfate chromeux	CrSO ₄	Chromate de sodium	Na ₂ CrO ₄
Trivalents	Cr ³⁺	Chromate de potassium	K ₂ CrO ₄
Oxyde chromique	Cr ₂ O ₃	Bichromate de sodium	Na ₂ CrO ₄
Sulfate chromique	Cr ₂ (SO ₄) ₃	Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇
Minerai de chromite	FeO.Cr ₂ O ₃	Bichromate d'ammonium	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇

• **plomb et ses propriétés chimiques**

Dans le tableau II-9, on enregistre les différentes propriétés chimiques du plomb

Tableau II-9 Propriété chimique du plomb.

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

- **Formes Physiques et Chimiques**

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 $Pb(OH)_2$ [29]. 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 [20]. Grâce à la solution basique présente pendant l'hydratation du ciment, le plomb précipite sous forme de sulfates et sous différentes formes d'oxydes.

- **Certains Composés Communs**

Tableau-II-10-Certains Composés Communs du plomb

nomenclature	Formule chimique	L'ion de plomb hydraté Pb	$Pb(H_2O)^{2+}$
Bivalent	Pb^{2+}	Tétravalent	Pb^{4+}
Oxyde de plomb	PbO	Hydroxyde de plomb	$PbOH^+$
Carbonate de plomb	$PbHCO_3^+$	Hydroxyde de plomb	$Pb(OH)_2$
Bicarbonate de plomb	$Pb(CO_3)_2^{2-}$	Hydroxyde de plomb	$Pb(H_2O)OH^+$

- **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 [30].

Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie.

Les premiers procédés thermiques de raffinage du nickel ont été mis au point dans les années 1900. Vers 1950, de nouveaux procédés furent utilisés. Les procédés hydro métallurgiques (lixiviations acides ou basiques) pour aboutir de nos jours à une part de marché égale pour ces 2 types de traitement

Dans un premier temps, 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.

Tableau II-11-Propriétés chimique de nickel [31].

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

Chapitre III

Chapitre III

Test de caractérisation des matériaux

III-1 INTRODUCTION

Mon travail consiste à étudier le comportement des métaux, dans des conditions de contact liquide/solide, des polluants contenus dans les matériaux poreux élaborés à base de liant hydraulique : le ciment portland artificiel (CPA). Dans ce chapitre, nous exposons les tests expérimentaux qu'on a besoin pour élaborer les paramètres physico-chimiques nécessaires pour étudier le phénomène de lixiviation, avec de l'interprétation de ces tests, qui nous permettront de connaître les propriétés mécaniques et physico-chimiques du contact d'une masse solide avec un liquide. A cet effet, Et pour ce là nous oblige à étudier : l'humidité, les résistances mécaniques la composition élémentaire.

III-2 FORMULATION DES MATERIAUX

III-2-1 Le choix de polluants

D'après les études effectuées m'a permis de choisir quelques éléments chimiques à étudier qui sont représentatifs dans chaque déchet industriel. Comme il y a des difficultés d'avoir un déchet réel, j'ai opté à étudier tous ces paramètres à partir d'un déchet purs tels que le plomb, chrome, nickel, zinc et le cuivre.

III-2-2 Les constituants de base des pates

Pour l'étude des tests de lixiviation des déchets s/s, nous ramène à préparer des pates on utilise les produits suivants :

- Le ciment portland artificiel : CPA ;
- Le déchet réel
- L'eau déminéralisée

Les éléments suivis pendant l'étude expérimentale sont :

- Anions: Cl^-
 - Cations: Na^+ , K^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+}
- Un matériau de référence E(T) a été réalisé ; Pour comparer le relargage des éléments en trace.

III-2-3 Formulation des pates

Les formulations retenues pour chaque matériau à base de liant hydraulique (CPA) dont les proportions de polluants, eau et le ciment étaient acceptables d'un point de vue mécanique sont déterminées d'après le protocole expérimental qui est conforme à la norme CEN 196 - 1[43] .Ces formulations sont présentées dans le tableau III-1

Tableau III-1-Formulation des matériaux à étudier

FORMULATION DES PATES					
Nom de l'échantillon (g)	E(T)	E (0.1)	E (0.2)	E (0.3)	E (0.45)
Ciment CPA (g)	450	450	450	450	450
Eau distille (ml)	225	225	225	225	225
Déchet (g)	0	45	90	135	202,5
Rapport déchet/ciment	0	0,1	0,2	0,3	0,45
Rapport eau/ciment	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

III-2-4 Mise en œuvre de la solidification

La fabrication en quantité importante (3 kg) des formulations retenues a été conformément au protocole expérimental habituel inspiré de la norme CEN 196-1[43].la figure III-1 donne un aperçu sur les formulations des matériaux synthétisés comme nous les avons mis en œuvre

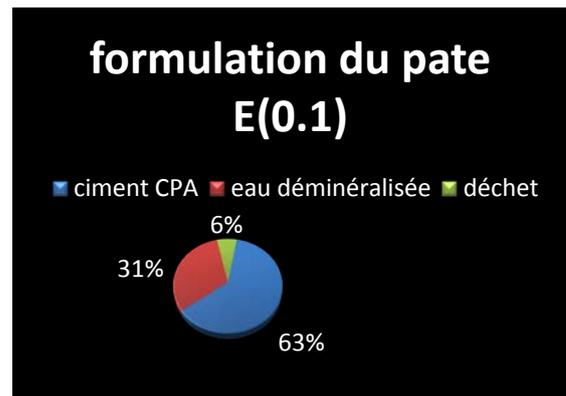
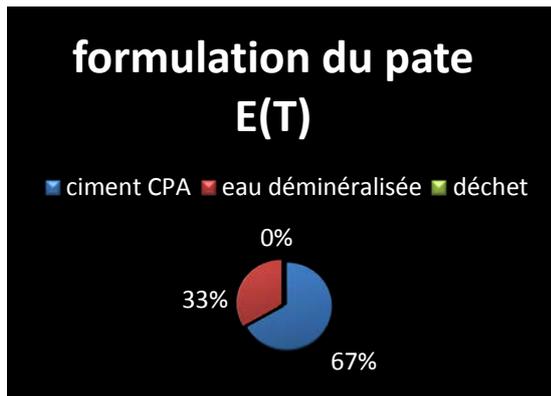


Figure III-1-A-Formulations des pates étudiées

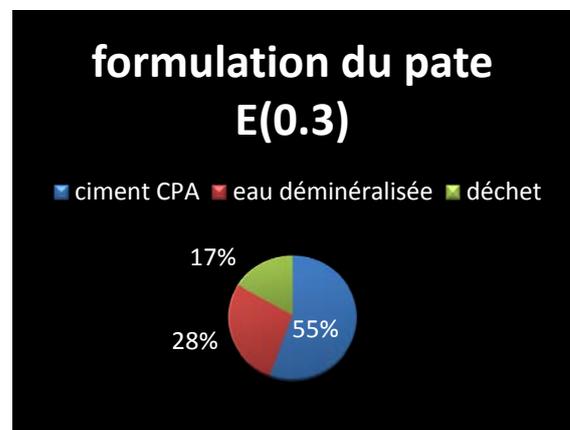
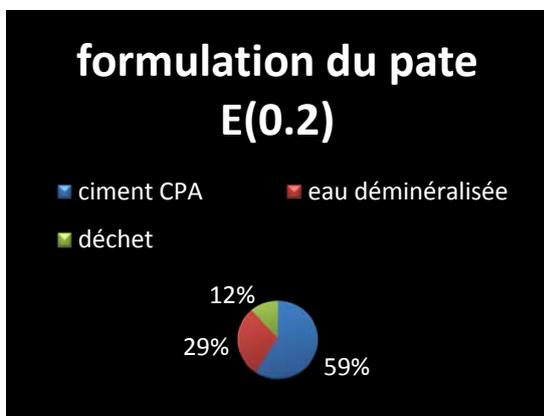


Figure III-1-B-Formulations des pates étudiées

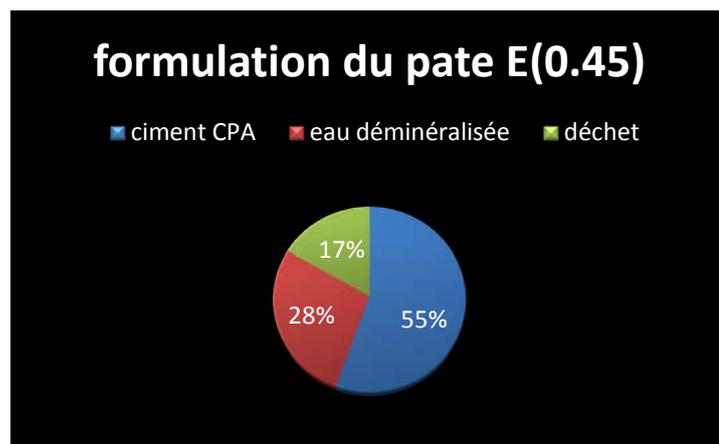


Figure III-1-C-Formulations des pates étudiées.

III-3 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le ratio eau/ciment (E/C) de ces mélanges est très important, même s'il ne peut pas toujours être optimisé lors de la mise en œuvre du procédé de solidification. Il conditionne la qualité du pâte et la porosité ouverte du matériau (volume des pores, taille et géométrie des pores, distribution poreuse) ainsi que le taux d'hydratation à 7 et à 28 jours. Un ratio de 0.5 permet de favoriser la diffusion ; ce qui permet d'obtenir une capacité constante sans avoir besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante » [32].

Un problème important qui peut survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de leurs surfaces: le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite (CaCO_3) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation. Ce qui nous amène à adapter un mode de préparation des échantillons qui les protège au maximum de l'air. Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaires en acier de dimension ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) et l'enrober avec le papier para film, après le démoulage on les enveloppe à nouveau avec le para film et on les garde à l'abri de l'air.

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



Figure III-2-Malaxeur de laboratoire

III-3-1 Préparation des éprouvettes et des fractions granulaires

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



Figure III-3-Les moules utilisés pour la préparation des matrices cimentaires.

III-3-2 Préparations des matrices monolithiques et des fractions granulaires

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

- **Préparations des monolithes**

Les cubes monolithiques sont obtenus par tronçonnage à sec des blocs. Ce procédé, qui conduit à un échauffement local, est susceptible de provoquer une carbonisation partielle causée par des composés organiques en surface et peut aussi altérer la matrice minérale.

Dans l'éventualité d'une adsorption du polluant il semble préférable de n'utiliser que le cœur du matériau.

III-4 ESSAIS MECANIQUES

III-4-1 Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN 196-1)

III-4-1-1 Objectif de l'essai

Il s'agit de définir les qualités de résistance ; c'est –à –dire de déterminer la contrainte de rupture à la traction par flexion et la contrainte de rupture à la compression des pates en fonction du pourcentage des fines.

III-4-1-2 Définition de l'essai

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

III-4-1-3 Principe de l'essai

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

III-4-1-4 Equipement nécessaire

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

- Une salle maintenue à une température de (20 ± 2) °C et à une humidité relative supérieure ou égale à 50% ;
- Un malaxeur normalisé ;
- Des moules normalisés, permettant de réaliser trois (03) éprouvettes prismatiques de section carrée 4×4cm et de longueur 16 cm (ces éprouvettes sont appelées « éprouvettes 4×4×16cm ») ;
- Une machine d'essais de résistance à la flexion, permettant d'appliquer des charges jusqu'à 10 KN, avec une vitesse des mise en charge de (50 ± 10) N/s. La machine doit être pourvue d'un dispositif de flexion ;
- Une machine d'essai à la compression, permettant d'appliquer les charges jusqu'à 150 KN, avec une vitesse de mise en charge de (2400 ± 200) N/s. Cette machine est équipée d'un dispositif de compression.

- **Moulage des éprouvettes**

Avec la pate préparé pour chaque série d'éprouvette, on remplit le moule 4×4×16 cm³.
Présenté en figure III-3

- **Démoulage des éprouvettes prismatiques**

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

III-4-1-5 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.

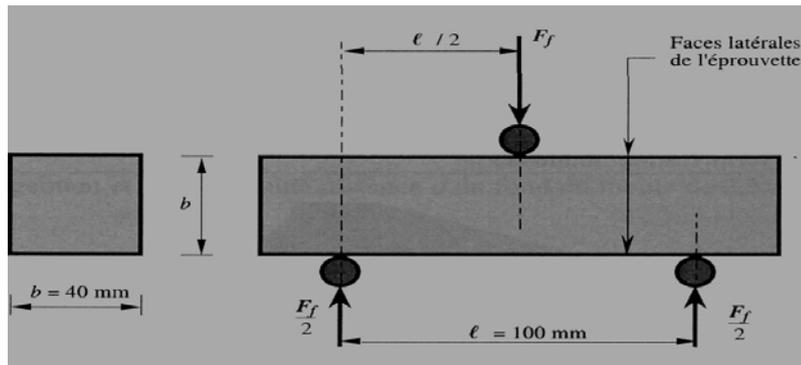


Figure III-4-La rupture des éprouvettes

La rupture de chaque éprouvette en flexion est effectuée en augmentant progressivement la charge de rupture F_f . Présenté sur la figure III-4.

III-4-1-6 Essai de compression

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

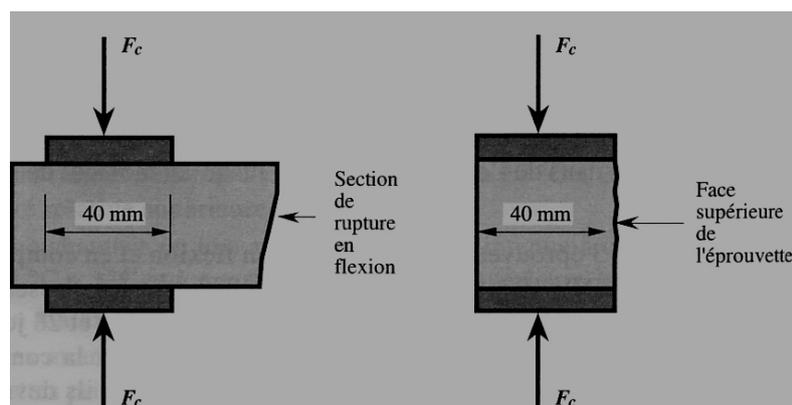


Figure III-5-Application des forces de compressions

L'appareil utilisé pour les essais de compressions et flexions est présenté sur la figure III-6- Disponible à l'université A/Mira Bejaia, au niveau de laboratoire génie civil.



Figure III-6-Machine de compression et flexion sur les ciments (Control) type 65-113M1

III-5 PREPARATIONS DE LA POUDRE A ANALYSER

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

- **Echantillonnage**

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

- **Concassage**

Le concassage est un traitement mécanique qui sert à réduire le diamètre des grains des matières premières a un diamètre inférieur, grâce a un concasseur a mâchoire de type FRITSCH. La matière première initiale est sous forme de grains de diamètre supérieur à 1cm. A l'aide de concassage, le diamètre des grains subit une réduction jusqu'à environ 2 mm. Pour réaliser cette réduction nous avons utilisé le concasseur du laboratoire LTM G.P qui est présenté dans la figure III-7.



Figure III-7-Concasseur fritch

- **Homogénéisation et quartage**

Le quartage est une opération indispensable pour une meilleure représentativité de l'échantillon. Avant cette opération, il est nécessaire de procéder à une homogénéisation du minerai, par transformation en quatre quarts égaux, dont on prélève deux quarts opposés, les deux autres quarts seront ainsi gardés comme témoins.

Ce procédé obéit à la loi de RECHARDSE qui est exprimée par la relation suivante :

$$Q_i \geq kd^2$$

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

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

Avec:

Q: masse à quarter.

m : masse

d : diamètre

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

n : nombre de quartage

- **Quartage du déchet :**

Diamètre < 1 mm

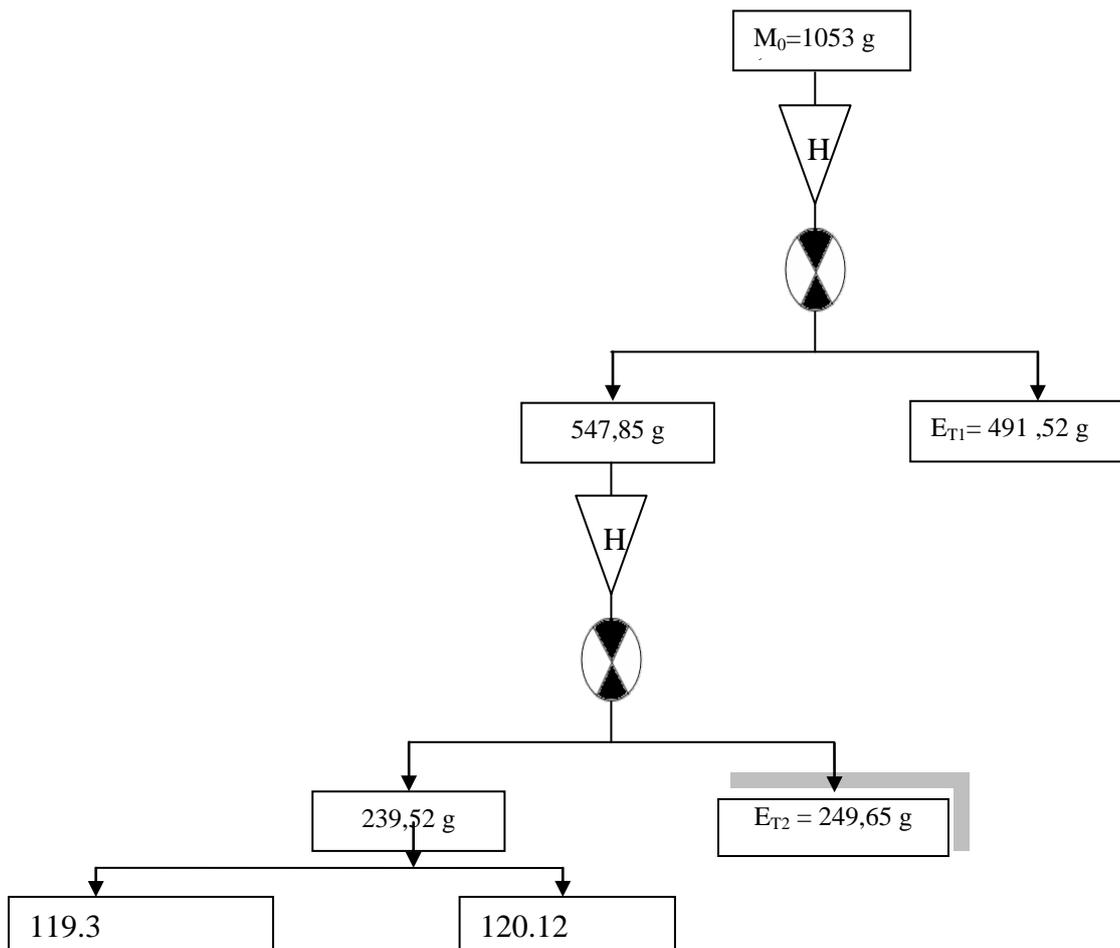


Figure III-8-Première étape de Préparation mécanique de déchet.

- **Broyage** : C'est une méthode qui consiste à réduire les tailles des grains 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. Cette opération Est réalisée grâce à un mortier qui est représenté sur la figure III-9.



Figure III-9-Mortier

- **Tamissage :** Le tamissage permet de séparer les matériaux en fractions granulaires définies par la cote de la maille carrée du tamis. En pratique, la détermination de la distribution granulométrique se fait par classement dimensionnel à travers une série de tamis AFNOR, d'ouvertures de mailles décroissantes. Notre tamissage est réalisé à l'aide de tamis de (100 μ m) et une tamiseuse qui est représenté dans la figure **III-10**. [33]



Figure III-10-Tamiseuse

III-6 METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

III-6-1 Caractérisation physiques- L'humidité des matériaux

L'humidité du matériau représente la quantité d'eau libre qu'il contient. Sa détermination permet de :

- Calculer la masse sèche des échantillons ;
- Supprimer l'étape de séchage des échantillons soumis aux tests de lixiviation qui peut induire des transformations physico-chimiques (ex : volatilisation, oxydation, carbonatation, transformation de phase...).

- **Principe et mode opératoire**

Le principe de la détermination de l'humidité consiste à sécher en parallèle à l'étuve (103°C) [34] plusieurs échantillons d'une masse connue de matériau humide (m_0) jusqu'à stabilisation de la masse (m_{os}). L'évolution de la masse est suivie par pesée pendant plusieurs jours. On considère que le matériau est sec si la variation de masse des différentes éprouvettes est inférieure à un seuil (par exemple moins de 0.1 % de la masse) entre 2 pesées successives. L'humidité est déterminée par l'équation suivante

$$H(\%) = \left[\frac{(m_0 - m_{0s})}{m_0} \right] * 100$$

L'humidité est exprimée en pourcentage massique.

Avec : m_0 : la masse de l'échantillon avant séchage.

m_{0s} : la masse de l'échantillon après séchage.

III-6-2 Méthodes chimiques de caractérisation des matériaux

III-6-2-1 La composition chimique élémentaire

La connaissance de la composition chimique élémentaire d'un déchet est déterminé par les différentes techniques d'analyse, telle que :

- La fusion alcaline ;
- La digestion par micro-onde ;
- La mise en solution par attaque acide.

Ces techniques d'analyses permettent la mise en solution d'un solide, le contact liquide/solide donne une phase liquide qui peut être analysée par les méthodes spécifiques à l'élément désiré.

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 constituant lixivié.

- **La mise en solution par attaque acide**

La mise en solution par attaque acide consiste à mélanger l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique selon la norme NF X 31-151 avec les échantillons à étudier [35].

➤ **Mode opératoire**

On ajoute 30 ml de HCl et 10 ml de HNO₃ concentré pour (1g) de déchet sec en tenant compte de son humidité ;

On met la solution obtenue sur une plaque chauffante et on le laisse s'évaporer complètement jusqu'à séchage du déchet. Pour une deuxième fois on rajoute le même volume des acides précédent pour l'échantillon

On ajoute 10 ml de HCl concentré et on 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 filtre avec de l'eau distillée, de telle manière à récupérer le tout dans la même fiole, laquelle on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- **Analyse par spectrométrie UV**

Après la mise en solution du déchet on fait l'analyse par UV pour déterminer la concentration des métaux lourds qu'il contient le chrome, le cuivre, le plomb et le nickel.

III-7 CARACTERISATION MINERALOGIQUE

III-7-1 Diffraction des rayons X (DRX)

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

Les rayons x sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Rongten le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale[36].

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

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

Avec n : ordre de la diffraction (entier) ;

λ : La longueur d'onde des rayons x ;

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

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

Principe

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique ($0,1 \text{ \AA} < \lambda < 10 \text{ \AA}$) de longueur d'onde $1,54051 \text{ \AA}$, produit par une anticathode de cuivre, à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X diffractés au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesure par le déplacement du compteur sera donc de 2θ .

Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches d'une base de données faisant correspondre les distances inter réticulaires d aux angles 2θ enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures

ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

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

Les analyses par DRX sont effectués dans le laboratoire de LTMGP de l'université A/Mira de Bejaia à l'aide d'un diffractomètre a poudre.

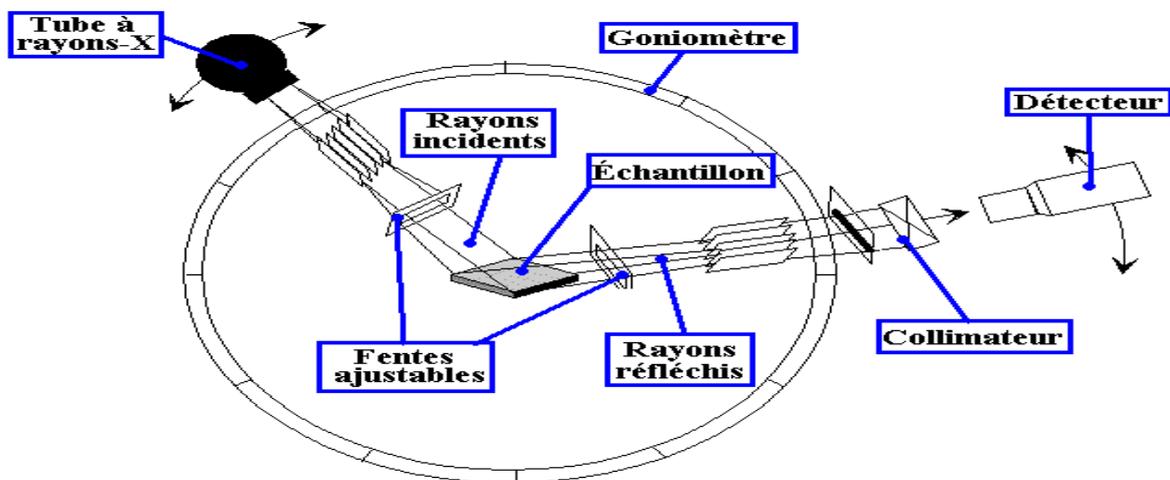


Figure II-11- Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X pour les échantillons poudre [36].

III-7-2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

L'échantillon à analyser est placé sur la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de températures tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse.

L'étude thermique été réalisée sur un appareil SETARAM TG-DTA 92, sous un flux d'azote dans un intervalle de température compris entre 20 et 1000°C, avec une vitesse de montée 20°C/min.

➤ Principe

L'appareillage est constitué principalement d'une thermobalance, connecté par un circuit électrique à une unité d'acquisition de données assistée par ordinateur, qui permet

d'enregistrer et de tracer des thermogrammes d'un échantillon solide préalablement broyé sous forme de poudre fine. Ces courbes représentatives Poids / Température, sont sous l'aspect de plusieurs paliers (ou le poids est constant malgré la variation de la température). Chacun d'eux correspond à une perte en poids due à l'évaporation d'éléments plus ou moins volatils, tels que l'eau d'hydratation (à 100°C), l'eau de constitution (à partir de 200°C), les matières organiques (200°C – 500°C) et à des changements de structures tel que la décarbonatation et de phases. La perte en poids Δm , est donnée par la relation suivante [37] :

$$\Delta m \text{ (mg)} = m_0 - m$$

m_0 : poids en mg de l'échantillon avant l'analyse.

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



Figure III-12-Thermobalance SETARAM [37].

III-7-3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

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

Le MEB permet d'obtenir une image réfléchie (agrandi jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails, comme l'effet profondeur, impossible à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites [38].

III-7-4 Analyse par Infra-Rouge (IR)

La technique Infra-Rouge (IR) vient compléter l'analyse par diffraction des rayons X dans l'étude des matériaux mal cristallisés. Cette méthode d'analyse est non destructive pour

l'échantillon. Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert par Frédéric Wilhem Herschel en 1800. La première hypothèse sur l'existence d'une relation entre le spectre IR et la structure chimique appartient à Abney et Festing qui, en 1881, ont montré que les différents groupes fonctionnels se caractérisent par des bandes en infrarouge, de sorte que l'apparition de certaines bandes dans le spectre correspond nécessairement à la présence de certains groupes fonctionnels dans la molécule.

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

Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, nous constatons pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective de la lumière correspondant aux fréquences de vibrations et de rotation caractéristique des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit.

- le plus souvent pour des comparaisons des spectres des produits avec des témoins.
- **Intérêt d'un spectre Infra-Rouge (IR)**

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

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

$$\text{Log } I^0/I = \xi \cdot C \cdot L$$

Avec: I^0/I : L'absorbance.

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

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

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

III-8 METHODES D'ANALYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES UTILISEES

Les techniques d'analyses ont pour but de déterminer la composition chimique d'un échantillon liquide ou solide.

III-8-1 Analyse par spectrophotométrie UV Visible

Le principe de l'appareillage est basé schématiquement sur un ensemble formé par une source lumineuse, un système optique dispersif et un détecteur. Cet ensemble nous permet d'obtenir un spectre UV Visible sous forme de courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ , et de réaliser un dosage en faisant varier l'absorbance en fonction de la concentration. La limite peut atteindre parfois une valeur en concentration estimée à quelque ppm seulement. L'intensité de cette absorption est en fonction de la concentration de l'espèce absorbée, elle est exprimée par la loi de Beer-Lambert:[39]

$$A = \log I_0/I = \varepsilon.l.C$$

Avec :

A : Absorbance ;

I₀ : Intensité initiale ;

I : Intensité transmise ;

ε : Coefficient d'extinction ou d'absorptivité des particules dissoutes ;

L : épaisseur de la cellule de mesure ;

C : Concentration de la solution en particules considérées ;

La diminution de l'intensité lumineuse d'une radiation monochromatique est proportionnelle au nombre de particules qui absorbent la lumière.

- **Validité de la loi de Beer-Lambert**

- La lumière utilisée doit être monochromatique.
- Domaine de concentration doit être faible ($<10^{-3}M$).
- La solution ne doit pas être hétérogène ou fluorescente.

Cette analyse dépend de la construction d'une courbe d'étalonnage qui doit être linéaire dans le domaine des concentrations choisies, à partir des solutions de concentrations connues des composés à doser. Cette courbe est une droite d'équation $A=aC+b$, qui permet de déduire la concentration de la solution inconnue.

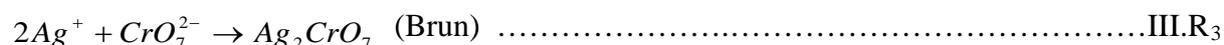
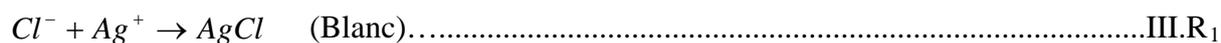
III-8-2 Dosage des chlorures : La méthode de MOHR

➤ 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 [40]. Pour réaliser ce dosage on a utilisé les solutions suivantes : solution de chromate de potassium (K_2CrO_4) à 10% comme indicateur coloré ; Chromate de Potassium (10g) et Eau distillé (100ml), et solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) de 0.01N pour le titrage ; Nitrate d'argent (0,4247g) et Eau distillé (250ml).

● Mode opératoire

A 25ml de l'échantillon, on ajoute 1 ml d'indicateur coloré K_2CrO_4 à l'aide d'une pipette, après on titre progressive par nitrate d'argent ($AgNO_3$) jusqu'au changement de couleur. Le mécanisme réactionnel de cette opération et de la forme suivante :



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

$$[Cl^-] = \frac{(N * V)_{AgNO_3} * 35,5 * 1000}{V_{\text{échant}}} \dots \dots \dots III.R_4$$

Avec :

N_{AgNO_3} : Normalité de $AgNO_3 = 0,01N$.

V_{AgNO_3} : Volume de $AgNO_3$;

$V_{\text{échant}}$: Volume d'échantillon ($V_{\text{échant}} = 25 \text{ ml}$).

35,5 g/mol : Masse atomique de (Cl).

III-8-3 Dosage du chrome total par colorimétrie

➤ Principe :

Le chrome hexavalent 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 colorimétriquement sous forme hexavalent.

● 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) ;
- 1 ml de la solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ (0.1 N) ;
- On chauffe à 50 °C pendant 1 minute ;

Après refroidissement on ajoute :

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

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

III-9-TEST DE LIXIVIATION

III-9-1-Test de lixiviation TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

III-9-1-1- Tests de lixiviations

❖ Principe

Le principe des tests de lixiviation est de déterminer les phénomènes de fixation des contaminants et de comprendre les mécanismes de relargage. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques vers l'environnement est l'eau.

Sont des tests caractéristiques du comportement à lixiviation de déchet. Ces tests sont effectués un déchet sous forme d'une boue. Le test TCLP vise à caractériser le comportement du déchet en cours du temps, nous mettons en contact le déchet avec solution de lixiviation de volume fixe.

III-9-1-2-Détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide

Nos échantillons (déchet et matériaux stabilisés) contenant seulement une phase solide à 100 %, visuellement doivent être lixiviés après broyage à 9,5 mm. La détermination de la solution de lixiviation pour l'échantillon solide (pré-test) dans le but d'évaluer la mobilité des espèces inorganiques seulement est effectuée comme suite :

5 g d'échantillon (déchet broyé à moins de 5 mm), non séchés sont pesés et mis dans un bécher contenant 96,5 ml d'eau et qu'on couvre avec un verre de montre. On agite vigoureusement avec un barreau aimanté pendant 5 minutes. 3,5 ml de la solution d'acide chlorhydrique 1 N sont ajoutés ensuite et mélangés légèrement. Le mélange est chauffé avec agitation à 50 °C \pm 5 °C pendant 10 minutes. Après 1 heure de refroidissement et homogénéisation de la solution obtenue, on mesure pH tout en agitant légèrement.

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

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

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

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

Un volume plus grand de la solution de lixiviation peut être préparé en pesant précisément environ 25,72 g d'hydroxyde de sodium et en le dissolvant dans environ 1 litre d'eau, puis en ajoutant 57 ml d'acide acétique et compléter à 10 litres. Le pH de cette solution devrait être $4,93 \pm 0,05$.

- Solution de lixiviation numéro 2 pour l'évaluation de la mobilité des espèces inorganiques (TCLP, EPA 1311)

Dans un ballon de 1 litre contenant environ 500 ml d'eau, verser 5,7 ml d'acide acétique et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Le pH de cette solution devrait être $2,88 \pm 0,05$.

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

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

III-9-1-3 Préparation de l'échantillon pour la lixiviation

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

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

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

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

- Boucher la bouteille et placer sur l'appareil de lixiviation pendant 18 heures \pm 2 heures avec une vitesse de rotation de 30 ± 2 tours/minute.
- Après la lixiviation, laisser décanter le solide pour faciliter la filtration.
- Filtrer sur un filtre ayant une porosité de 0,45 μm .
- Mesurer le pH après la lixiviation.
- Acidifier la moitié avec l'acide nitrique concentré à $\text{pH} < 2$ pour l'analyse des cations
- Et en laisse l'autre pour l'analyse des anions.

III-9-2 Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IpH)

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

❖ Principe

Le matériau est fragmenté et mis en contact pendant un certain laps de temps avec des solutions acides ou basiques pour un rapport L/S fixé. Les paramètres expérimentaux sont choisis afin d'atteindre un état stationnaire dans les transferts de masse en fin de période de lixiviation pour des valeurs de pH stabilisées. Les valeurs de pH en fin de test estimées par un titrage préliminaire et doivent être comprises entre $\text{pH}=2$ et 12 ou 13 selon la quantité d'acide ou de base introduite au départ. Les résultats obtenus sont :

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

Une autre méthode de détermination du comportement acido-basique du matériau est le test « pH statique » qui, par un système automatique, maintient la valeur du pH de la solution

constante pendant toute la durée du test par injection d'acide ou de base. Le rapport L/S doit alors être évalué avec précision en fin d'expérimentation.

III-9-2-1 Titrage préliminaire

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

- Un titrage acido-basique s'effectue sur une masse connue (10 g de matière sèche) de matériau broyé à 1 mm de matériau sec. La totalité du test se fait sous agitation continue dans un récipient fermé.

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

III-9-2-2 Protocole expérimental

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

Une des solutions de lixiviation est déminéralisée qui permettra d'obtenir le pH naturel du matériau. Les solutions acides sont préparées avec de l'acide nitrique (HNO₃) 1M et les solutions basiques avec de la soude (NaOH) 1M.

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

Après 7 jours d'agitation, les éluât obtenus sont filtrés à 0.45µm et on mesure leur pH et conductivité. Ils sont ensuite divisés en 2 parties : l'une est acidifiée à pH2 avec du HNO₃ à 65% pour être soumise à l'analyse des métaux, l'autre sera utilisée pour l'analyse des anions.

III-9-3 Test l'eau de pore (EP)

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

La méthode présentée utilisée ici de reproduit des ratios L/S décroissants nous permettons d'extrapoler les résultats de solubilisation d'une quantité des espèces contenues dans le matériau dans un volume de liquide correspondant à la porosité du bloc monolithique.

❖ Principe

Le test consiste en une mise en contact de matériau finement broyé et de volumes décroissants d'eau déminéralisée.

L'analyse physico-chimique des éluats nous permet de déterminer les tendances d'évolution des paramètres du matériau étudié pour des rapports Liquide/Solide décroissants. Si le nombre de points expérimentaux est suffisant pour déterminer une telle tendance, une extrapolation de la composition de l'eau des pores est alors possible.

III-8-3-1 Protocole expérimental

Comme pour l'IpH, le matériau est broyé à 1 mm mais non séché. La méthode de caractérisation de l'eau des pores consiste en une mise en contact du matériau avec de l'eau déminéralisée pour différents rapports L/S.

Des échantillons solides allant jusqu'à 200 g sont mis en contact avec des quantités différentes d'eau déminéralisée. Les rapports Liquide/Solide sont déterminés en tenant compte de l'humidité du matériau.

Les flacons sont soumis à une agitation mécanique par retournements pendant 7 jours à température ambiante.

Les éluats obtenus sont filtrés à 0.45µm et on mesure leur pH, conductivité et potentiel redox si le volume recueilli le permet. Ils sont ensuite divisés en 2 parties : l'une est acidifiée à pH 2 avec HNO₃ à 65% pour être soumise à l'analyse des métaux, l'autre sera utilisée pour l'analyse des anions.

III-9-4 Test de fraction maximale mobilisable (FMM)

La fraction maximale mobilisable est considérée comme la donnée absolue de caractérisation des matériaux stabilisés.

❖ Principe

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

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

III-9-4-1 Protocole expérimental

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

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

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

Après filtration à 0.45µm, on mesure les propriétés physico-chimiques des éluats et on acidifie la moitié de la solution à PH <2 pour effectuer l'analyse des métaux, tandis que l'autre sert à analyser les anions.

Tableau III-2-Présentations des quantités de matériaux nécessaires pour l'élaboration des tests EP et FMM.

	Le ratio L/S	La masse du matériau en (g)
Test EP	2	94,11
	5	47,05
	10	11,76
Test FMM	50	4,9
	100	2,4
	200	1,2

III-9-5 Test de lixiviation sur monolithe (TLM)

Les tests comportement sont des tests de caractérisation fondamentale du comportement à la lixiviation de matériaux monolithiques.

Les tests de lixiviation effectués sur les blocs monolithiques sont conformes à la procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques proposée par l'ADME. [41]

❖ Principe

Le test TLM vise à caractériser le comportement de bloc au cours du temps. On met en contact un bloc avec une solution de lixiviation de volume fixé et on renouvelle la solution pour estimer la dynamique du relargage de certains éléments par l'analyse des éluats obtenus. L'interprétation qualitative des résultats nécessite la mise en place d'un modèle de transfert de matière

II-9-5-1 Protocole expérimental

Les éprouvettes soumises à la lixiviation sont obtenues par tronçonnage à sec du matériau non séché, dépoussiérées à l'air comprimé, mesurées et pesées. Elles sont de taille $4*4*4 \text{ cm}^3$.

Le lixiviat est introduit dans un rapport volume de liquide/surface du bloc (L/S) de $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ suffisant pour assurer un comportement dynamique, c'est-à-dire que les conditions stationnaires ne sont pas atteintes avant le renouvellement de la solution. Les éprouvettes sont introduites dans des flacons et posées sur une grille à 2 cm du fond pour permettre au lixiviant de circuler et donc au transfert de matière de s'effectuer par toutes les faces du bloc. Les flacons sont soigneusement fermés 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, 24jour, 48 jours, 5 jours ,7 jours. On obtient ainsi 5 solutions 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 $0.45 \mu\text{m}$. le précipité obtenu sur le papier filtre est mis pour sécher le nouveau volume de lixiviant 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, la conductivité. La solution est ensuite séparée en deux parties :

-la première est acidifiée à $\text{pH} \leq 2$ 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.

La fraction soluble représente la masse des solides dissous dans la solution.

Un volume connu de solution lixiviation est séché dans une étuve à température $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Le résidu sec est pesé après être refroidi dans un dessiccateur. La représentation de la fraction soluble est en masse (mg) par volume (L) de lixiviat [42].

Chapitre IV

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, je présenterai 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.

IV-1 CARACTERISATION DU DECHET BRUT DE L'UNITE BCR-ALGERIE

IV-1-1 Mise en solution par attaque acide

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

Tableau IV-1- Composition chimique de déchet brut.

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

IV-1-2 Compositions chimiques

Après avoir analysé le déchet brut de l'unité BCR de BORDJ MENIEL par la courbe d'étalonnage, dans le but de se prononcer sur son admission ou non au centre de stockage, Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau suivant :

Tableau IV-2- Composition chimique de déchet brut après le test TCLP

Eléments	Ni	Pb	Cr	Cr^{+6}	Cu
Normes en mg/kg	40	50	70	5	100
Concentration obtenue en mg /kg	13692	7665	11168	105.24	29

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

Par conséquent, les déchets étudiés sont classés comme dangereux et doit être stabilisé avant leur élimination, en utilisant les procédés de stabilisation/solidification par des liants hydrauliques.

IV-1-3 Quantification du déchet a l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB)

La micrographie obtenue, le spectre EDX et la quantification en éléments chimique sont représentés sur les figures IV-1, IV-2 et le tableau IV-3.

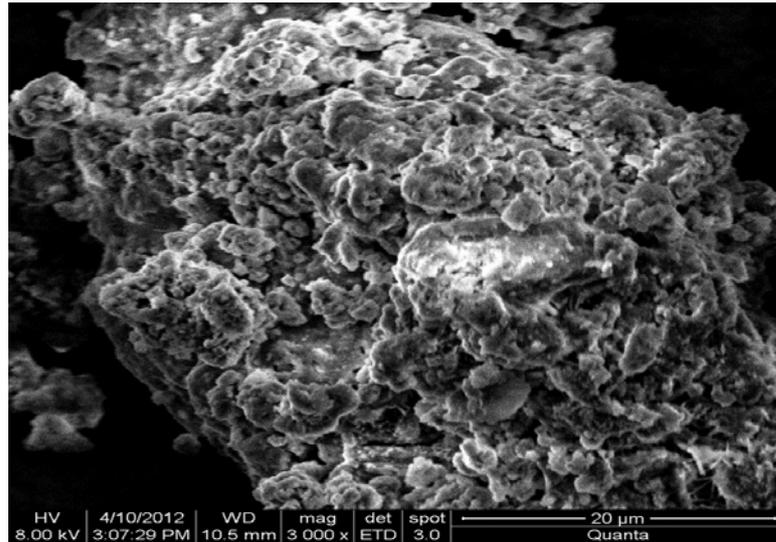


Figure IV-1-Micrographie d'un échantillon du déchet réel

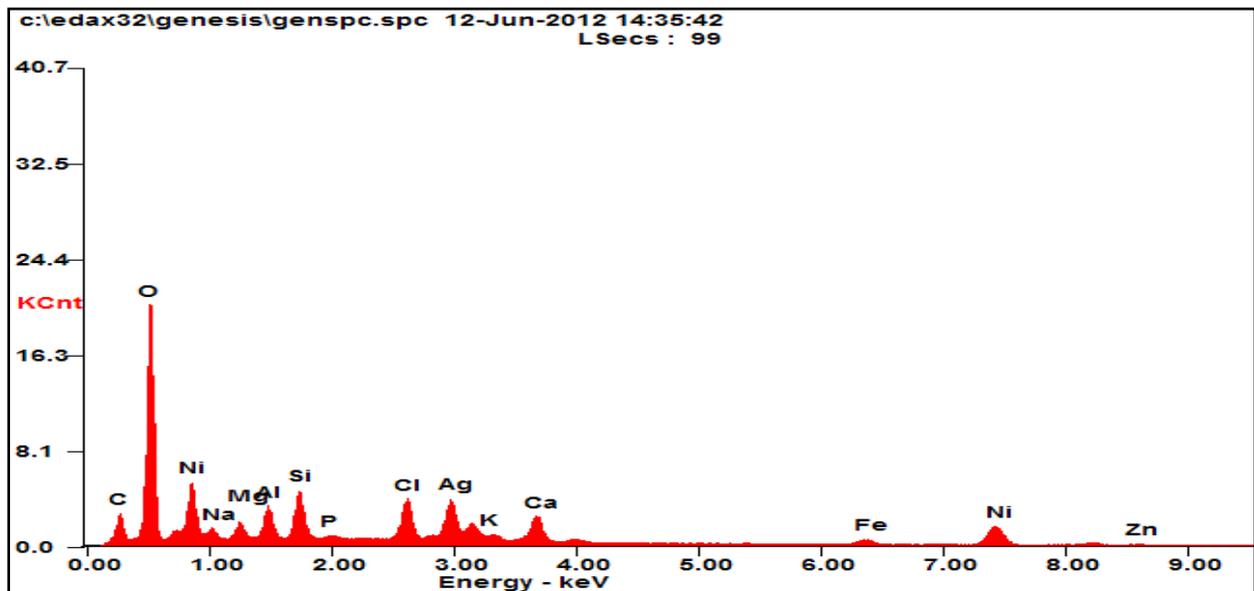


Figure IV-2-Spectre EDX d'un échantillon du déchet réel

Tableau IV-3- Quantification des éléments chimiques par EDX du déchet brut.

éléments	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
%massique	13.20	37.13	1.09	1.51	2.79	3.83	4.1	0.32	3.86
éléments	Ni	Fe	P	Zn	Ag				
%massique	16.63	2.35	0.25	1.24	11.8				

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

IV-1-4 Diffraction par les rayons X (DRX)

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3 Les principaux constituants du déchet sont détectés à des valeurs d'angle de diffraction différentes.

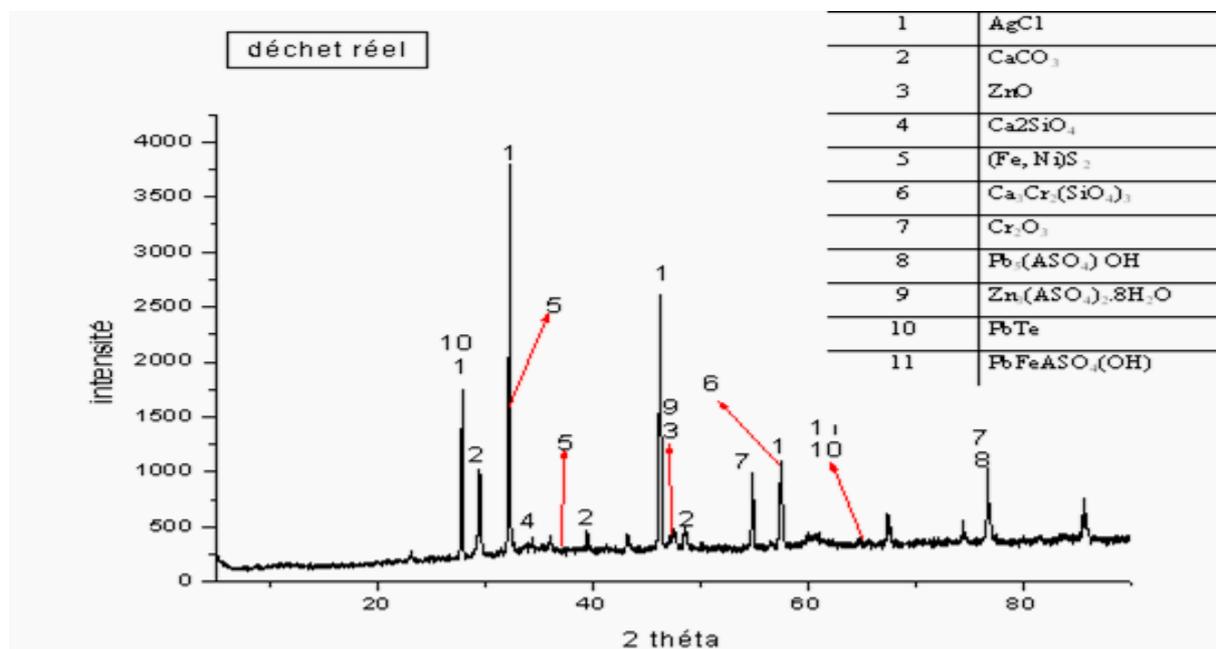
**Figure IV-3-** Diffractogramme de déchet réel par rayon X

Tableau IV-4 -Les phases identifiées pour le déchet à des valeurs d'angle de diffraction différentes.

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

Discussion des résultats

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

VI-1-5-Spectrométrie infra rouge (IR)

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation de déchet réel. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure et le tableau suivant :

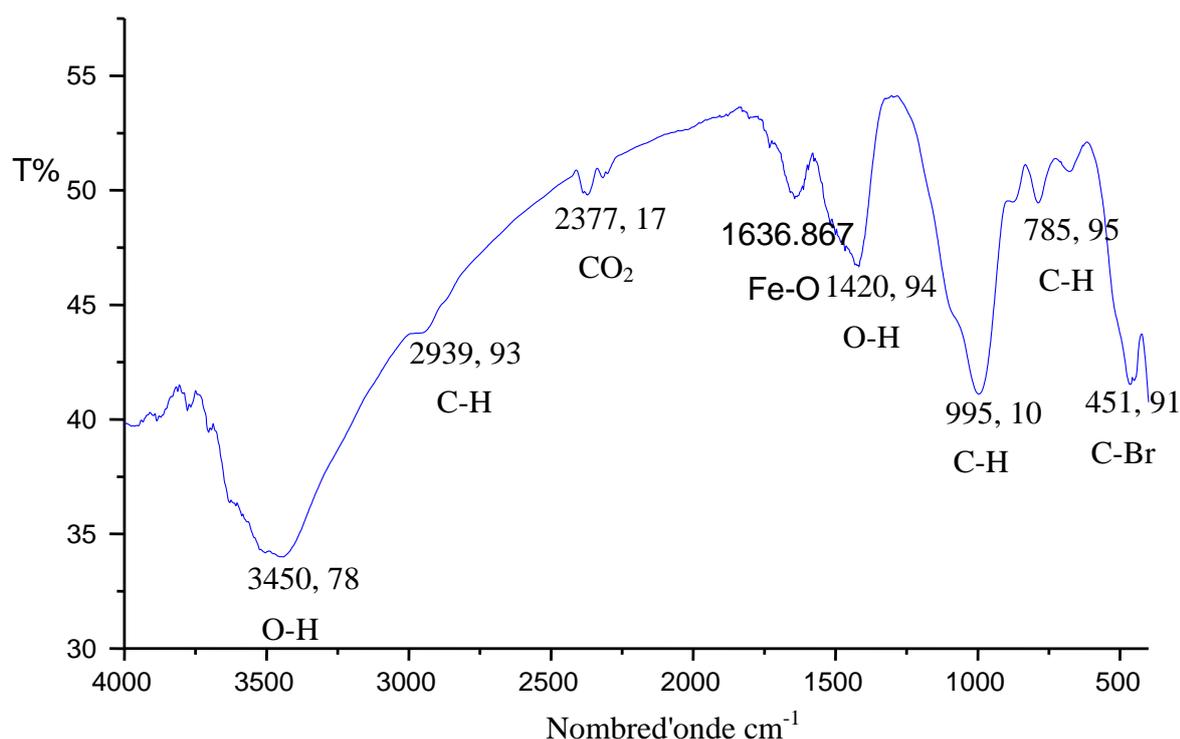


Figure- IV-4- Spectre infrarouge de déchet réel.

Tableau IV-5 Les bandes identifiées par IR du déchet réel.

fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	Remarque
Fe-O	1636.86	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (Fe-O)
C-H	995.1	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (C-H)
	785.95	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (C-H)
CO ₂	2377,17	Vibration de déformation d'une bande faible (CO ₂)
C-Br	451.91	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-Br)
O-H	1420,94	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (O-H)
	3450.48	Vibration de déformation d'une bande faible (O-H.)

IV-1-6 -Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)

L'analyse thermique a pour objet la caractérisation des matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps.

Les différentes thermiques utilisées dans cette étude sont la thermogravimétrie (ATG) et sa dérivée (ATD). La thermogravimétrie est une étude quantitative qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un matériau en fonction de la température, sous atmosphère

contrôlée. La dérivée de la thermogravimétrie (ATD) consiste à suivre la vitesse de dégradation des échantillons en fonction de la température.

Les mesures ont été réalisées, sous atmosphère d'azote, dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 900°C à l'aide d'un microanalyseur de marque NETZCH STA 409.

Le comportement thermique de déchet a été étudié par ces deux techniques. Le thermogramme obtenu montre des pertes en masse principales et successives représentées sur le thermogramme de la figure IV.5 suivante.

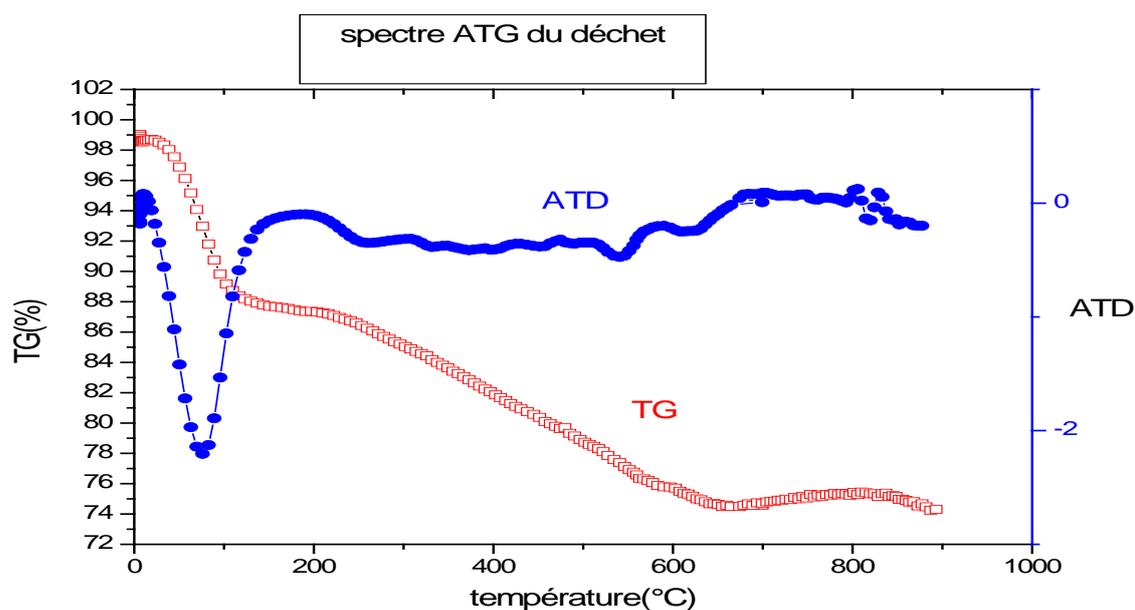


Figure IV-5 - Analyse thermogravimétrique et différentielle du déchet

On fait sortir de ces résultats que:

- Le premier effet thermique se manifeste par un pic entre 50°C et 150 °C, le maximum de pic se trouve approximativement à 70 °C et correspond principalement à la vaporisation de l'eau libre (l'eau de surface).
- La première perte de masse de 25°C à 100°C est de 9.493 % qui correspond à la déshydratation (départ de l'eau libre contenue dans les pores) ;
- La deuxième perte de masse entre 220 °C et 650°C qui est de 13.4 %, cette forte perte de masse est attribuée à la désorption de l'eau chimisorbée accompagnée par deux pics endothermiques qui apparaissent respectivement à des températures de 240°C et de 540°C et qui reflète la réaction de décarbonatation.

IV-2 CARACTERISATION DU DECHET APRES LIXIVIATION (TCLP)

On présente dans ce qui suit une caractérisation du déchet brut, qui a subi une lixiviation. Les résultats obtenus sur le déchet réel après lixiviation montrent en générale la disparition de certaines phases minéralogiques en citant le Cr_2O_3 , $\text{Zn}_3(\text{ASO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, PbFeASO_4 la diminution d'intensité des pics EDX. Ces conclusions sont expliquées par le fait que le test TCLP a favorisé le relargage de différentes espèces chimiques contenues initialement dans le déchet brut vers le lixiviat.

IV-2-1 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

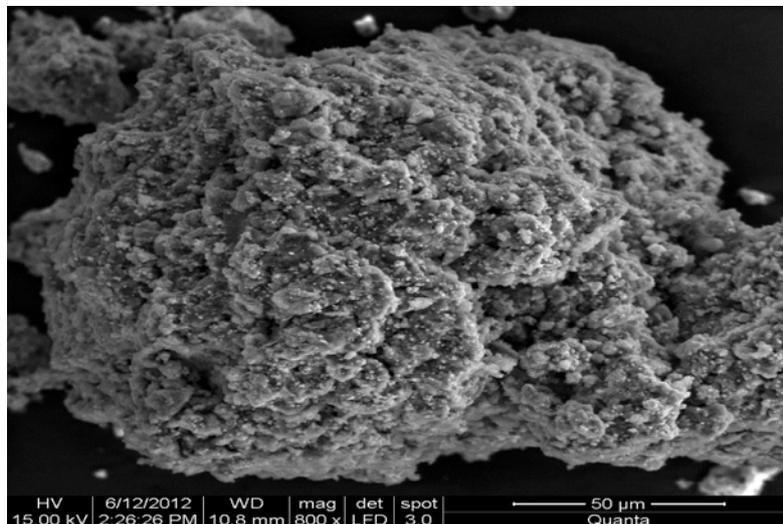


Figure IV-6- Micrographie d'un échantillon de déchets après lixiviation

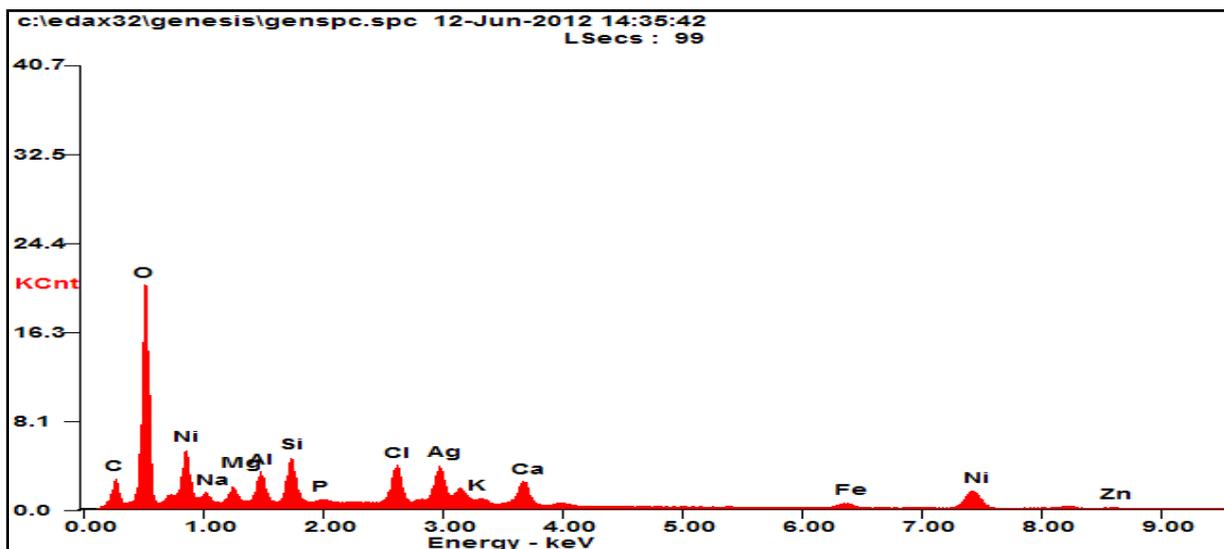


Figure IV-7- Spectre EDX du déchet après lixiviation

Tableau IV-6-Quantification des éléments chimiques par EDX du déchet après lixiviation :

éléments	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
%massique	27,66	29,56	2,90	1,18	0,78	0,47	6,42	2,42	3,21
éléments	Ni	Fe	Cu	Zn	Pd				
%massique	15,98	2,33	00,85	01,82	0,65				

Étude comparative :

D’après la photographie du déchet après lixiviation , si on la compare par rapport à celle avant la lixiviation on remarque que la surface hétérogène est toujours sous forme de grains de nuance blanchâtres et grisâtres avec un pourcentage massique réduit en métaux lourds détecté par l’analyse EDX. En effet, le pourcentage massique du nickel a diminué légèrement de 16,63 % à 15,98 % après lixiviation, et celle de l’oxygène de 37.13% à 29.56 %.

IV-2-2 Diffraction à rayon X (DRX) de déchet après lixiviation

L’analyse minéralogique de déchet après lixiviation réalisée par diffraction à rayon X a donné les résultats illustrés par les figures IV-8 et IV-9 et regroupés dans le tableau IV-7.

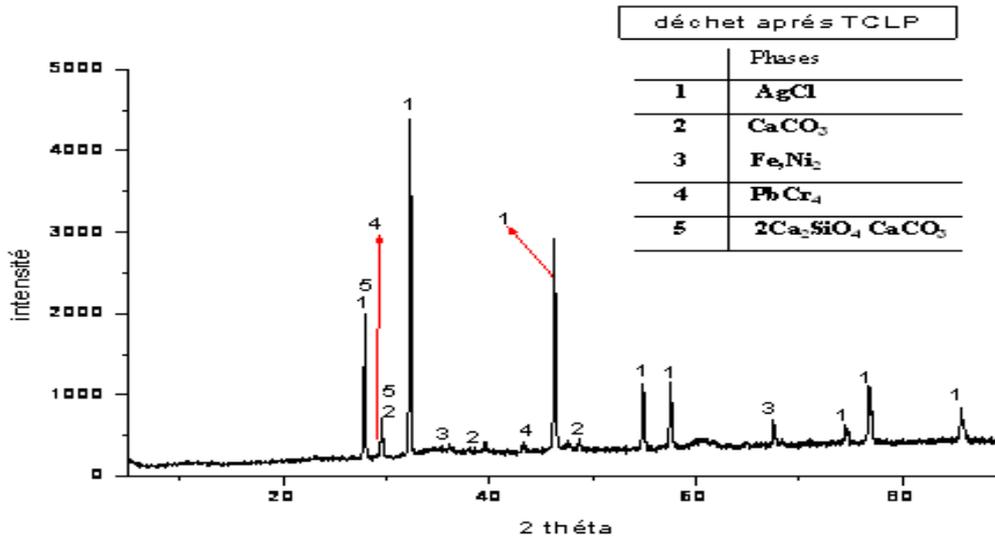


Figure IV-8-diffractogramme de déchet après lixiviation

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

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

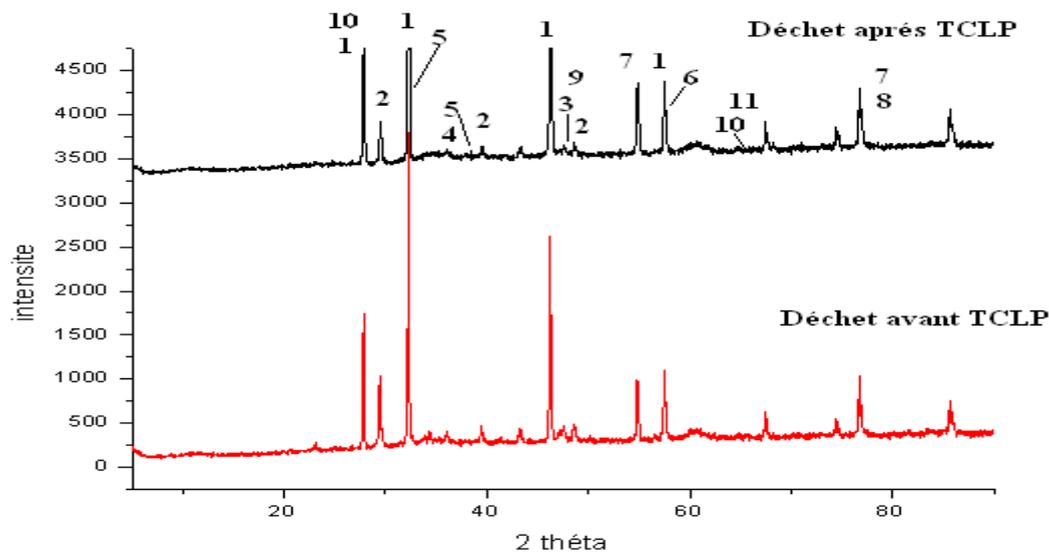


Figure IV-9-Spectres DRX pour le déchet avant et après lixiviation

Étude comparative

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

IV-2-3 Spectrométrie infrarouge (IR)

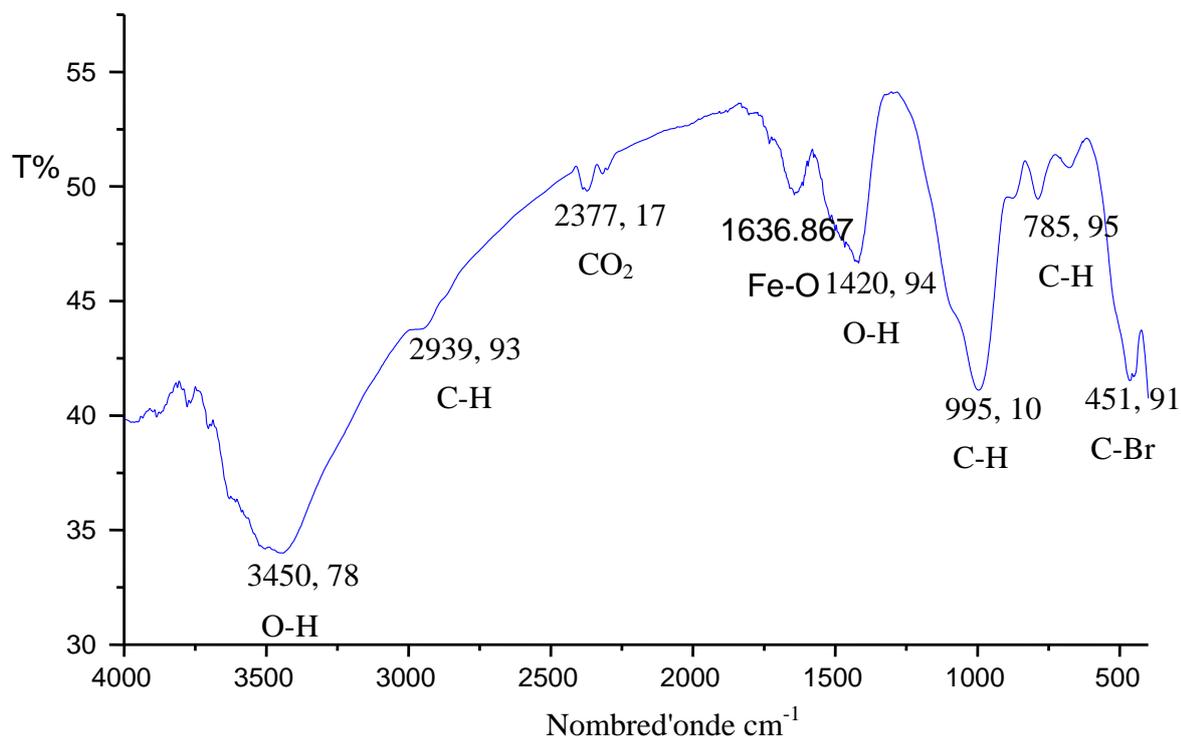


Figure IV-10 - Spectre infrarouge du déchet après lixiviation

Tableau IV-8- les bandes identifiées pour le déchet après lixiviation

fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
Fe-O	1636.86	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (Fe-O)
C-H	995.1	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (C-H)
	785.95	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (C-H)
CO ₂	2377,17	Vibration de déformation d'une bande faible (CO ₂)
C-Br	451.91	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-Br)
O-H	1420,94	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (O-H)
	3450.48	Vibration de déformation d'une bande faible (O-H.)

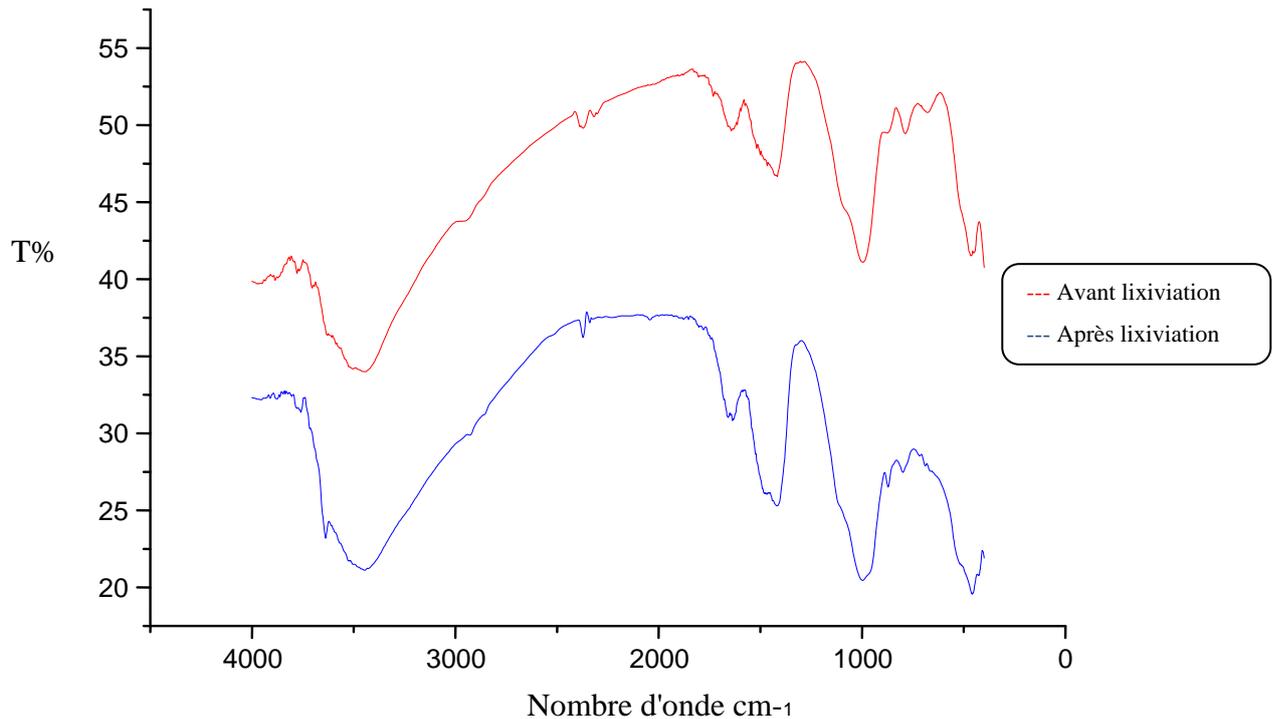


Figure IV-11- Spectre infrarouge du déchet avant et après lixiviation.

A travers cette caractérisation (chimique et minéralogique) du déchet brut, on conclut que ce dernier a été classé comme dangereux et doit être stabilisé avant leur élimination, en utilisant les procédés de stabilisation/solidification par des liants hydrauliques.

IV-3 CARACTERISATION DU MATERIAU STABILISE/SOLIDIFIE

IV-3-1 Paramètres physiques

Les paramètres physiques des matériaux étudiés sont déterminés selon les protocoles expérimentaux présentés dans le chapitre III.

IV-3-1-1-Taux d'humidité

Le taux d'humidité est le poids en eau contenu dans un échantillon rapporté à sa masse sèche, cette détermination permet de calculer la masse sèche des échantillons et de supprimer l'étape de séchage des échantillons soumis aux tests de lixiviation. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau-III-9.

Tableau IV-9 -L'humidité du déchet et du matériau avant la lixiviation :

Eléments	déchet	E(T)	E (0.1)	E (0.2)	E (0.3)	E (0.45)
Humidité(%)	5	14.85	19.00	19.80	15.00	16.00

D'après les résultats du tableau III-9 on remarque que Le taux d'humidité déterminé est de 5 % Pour le déchet brut et varie pour le matériau S/S qui représente l'eau de séchage qui se dégage à 103 °C. Cette différence est due essentiellement à l'ajout de ciment et de déchet dans Le matériau S/S.

IV-3-2 Essais mécaniques

Les essais mécaniques sont effectués sur les cinq échantillons qui sont préparés selon la méthode citée dans le (chapitre III) après 7 et 28 jours de cure.

VI-3-2-1- La résistance mécanique

Les résistances mécaniques moyennes à la compression et à la flexion des cinq échantillons, mesurées après 7 et 28 jours de cure sont présentées dans la figure VI-12, VI-13 successivement :

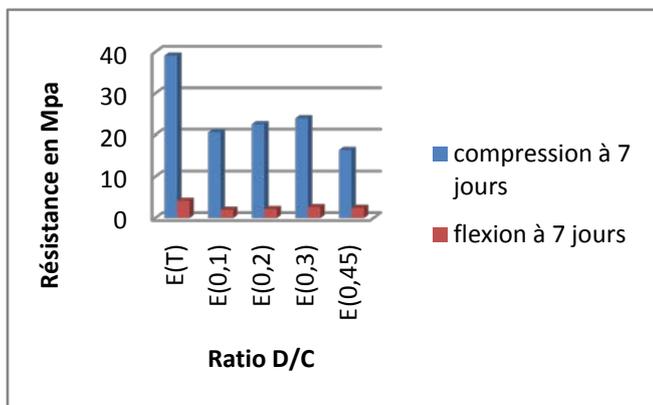


Figure IV-12- Illustre une comparaison de Résistances mécaniques à la compression Et par flexion à 7 jours.

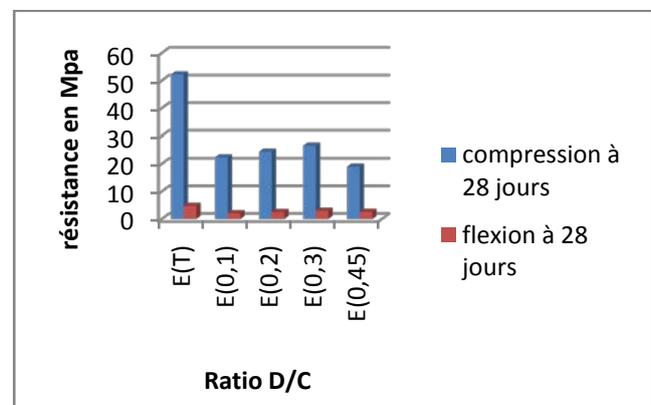


Figure IV-13- Illustre une comparaison de Résistances mécaniques à la compression Et par flexion à 28 jours.

Discussions et comparaisons :

D'après les résultats illustrés en figure VI-12 VI-13 et on remarque que :

- Les valeurs des résistances mécaniques des cinq échantillons sont différentes.
- Les valeurs des résistances à la compression sont plus grandes que celle a la flexion
- En conclusion, on peut dire que la résistance mécanique d'un matériau se distingue par la nature du polluant qu'il contient

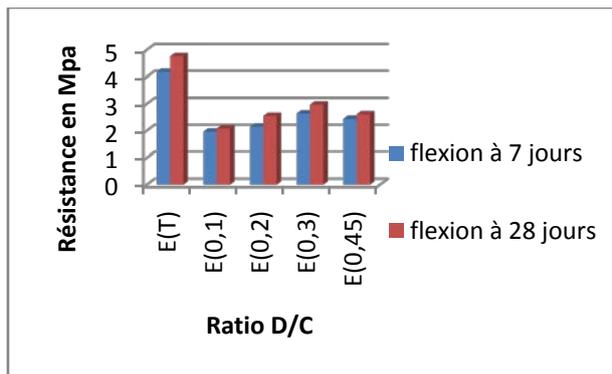


Figure IV-14-La résistance à la Compression
En fonction du rapport D/C à 7 et 28 jours

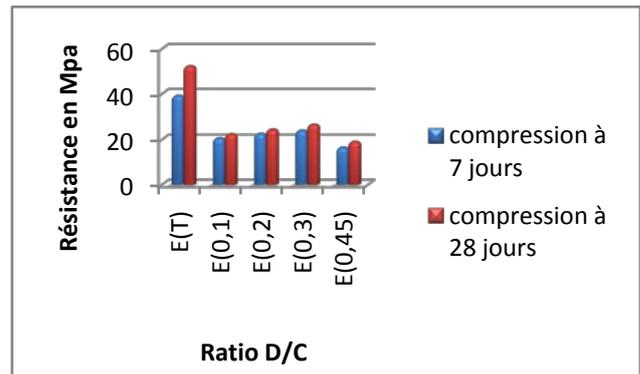


Figure IV-15-La résistance à la Flexion
En fonction du rapport D/C à 7 et 28 jours

Comparaison des résistances mécaniques à 7 et 28 jours :

D'après les résultats illustrés, On constate que :

- Les valeurs des résistances mécaniques des quatre matériaux sont différentes.
- On remarque que il ya une différence importante ente la résistance (compression et flexion) à 28 et 7 jours pour échantillon témoin et faible pour les enchantions E (0.1), E (0.2), E (0.3) et E (0.45) à cause de la prise accélère.
- L'échantillon (0.3) présente une évolution de résistance mesurée (à la flexion et a la comprissions) par apport aux autres échantillons dans les deux cas à 7 et 28 jours.
- La résistance mécanique mesurée des matériaux stabilisés/solidifiés est inférieure à celle de l'échantillon témoin, ceci est dû à la présence des déchets dans la structure de la matrice des pates de ciment.
- En conclusion, on peut dire que la tenue mécanique d'un matériau se distingue par la nature du polluant qu'il contient.

Pour la suite de notre travail, uniquement la formulation (D/C=0.3%) qui présente une meilleure résistance mécanique ferra l'objet d'une caractérisation globale.

IV-3-3 Résultats obtenus à 7 et 28 jours avant et après lixiviation

IV-3-3-1-Caractérisation des matériaux par des rayons X (DRX)

Les figures IV-16, jusqu'à IV-27, présentent les spectres de diffractomètre aux rayons x des échantillons, séchés à 105 °C pendant 24 h, broyés et passés aux tamis de 100 µm.

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. Les échantillons sont majoritairement composés de la portlandite, des silicates de calcium et de la silice. L'attribution des pics restants est délicate car ils sont de faibles intensités et les phases

sont parfois présentées en faibles proportions. Dans notre étude minéralogique on a fait la caractérisation de l'échantillon qui a une meilleure résistance qui le 0.3 avant et après TCLP et le déchet réel, déchet après TCLP et le témoin pour faire une comparaison .Les spectres obtenus pour les différents matériaux sont illustrés sur les figures cites ces dessus.

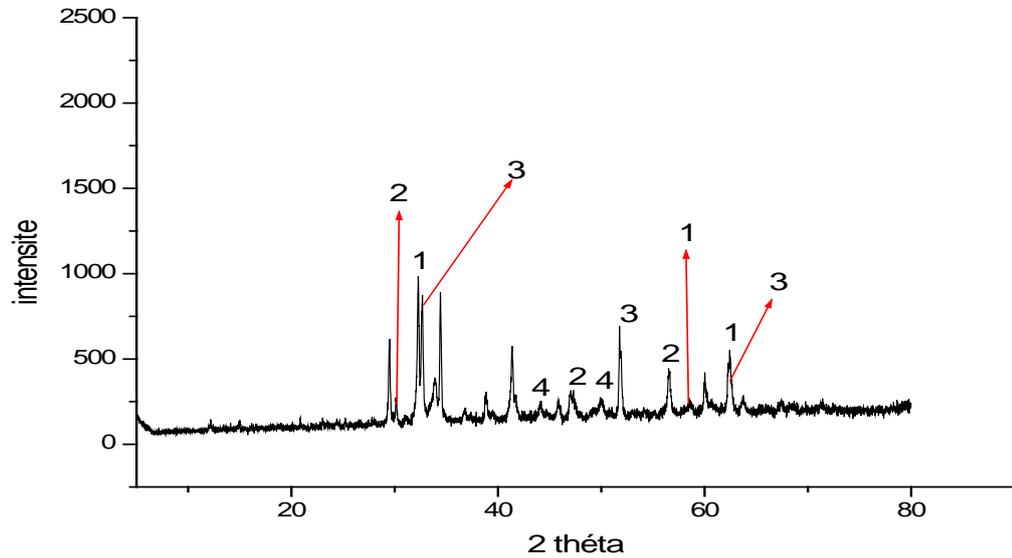


Figure IV-16-Diffractogramme DRX pour le ciment CPA

D'après le spectre DRX obtenu pour le ciment les principaux constituants du ciment sont détectés à des valeurs d'angle de diffraction différentes qui sont dans le tableau qui suit :

Tableau IV-10-Les phases identifiées pour le ciment CPA

	phases	2 theta
1	C_2S	32,533-58,765-62,260
2	C_3S	56,745-30,570-47,385
3	C_2AL_3	32,228-52,060-62,563
4	Ca_2SiO_4	32,607-44,187-50,049

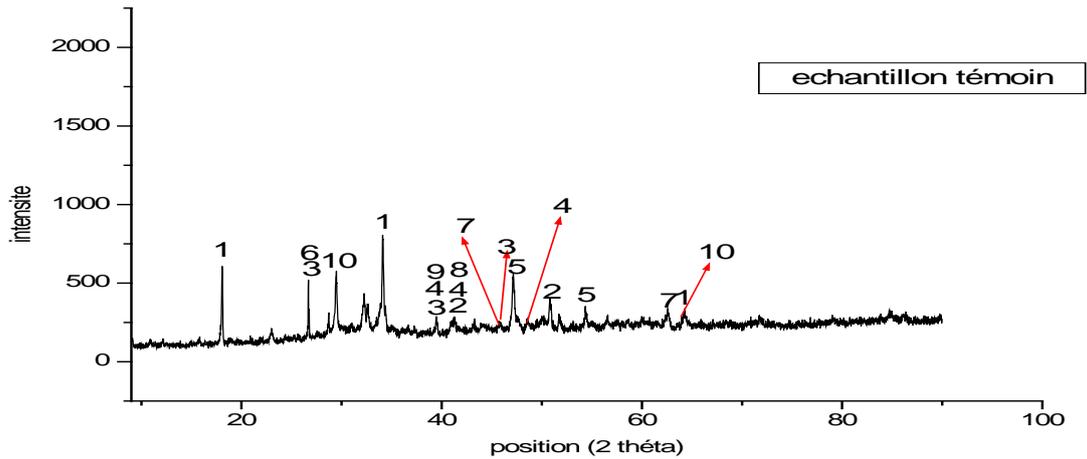


Figure IV-17-Diffractogramme DRX pour l'échantillon témoin à 7 jours

Tableau IV-11-Les phases identifiées pour l'échantillon témoin à 7 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	Ca(OH) ₂	17.978°- 34.062°- 64.179°
2	Na ₂ Si ₄ O ₉	41.106°- 50.735°
3	SiO ₂	26.640°- 39.465°- 45.793°
4	CaCO ₃	39.420°- 43.167° - 48.580°
5	C-S-H	46.334°- 54.937°
6	C ₄ H ₆ CaO ₄	26.660°
7	CaSiO ₃	45.779°- 62.646°
8	NaAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	41.159°
9	KHCO ₃	39.459°
10	Ca ₆ A12(SO ₄) ₃ OH ₁₂ .26H ₂ O	29.550°- 64.179°

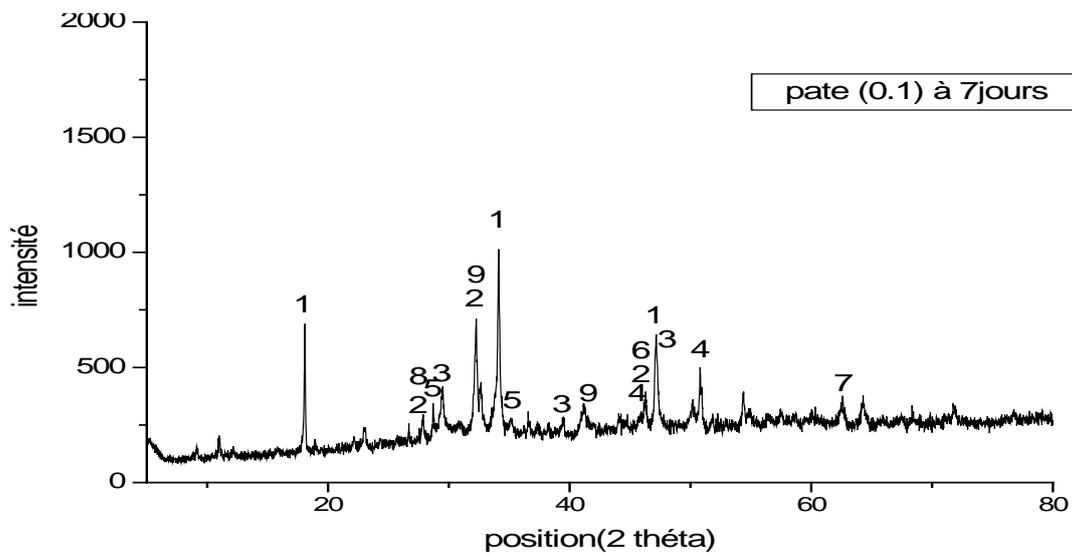
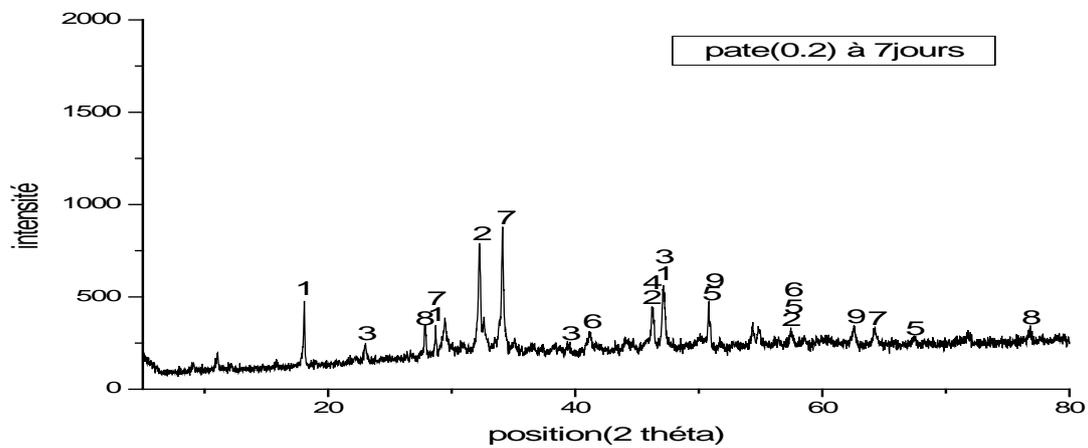


Figure IV-18-Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.1) à 7 jours

Tableau IV-12-Les phases identifiées l'échantillon pour (0.1) à 7 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	Ca(OH) ₂	18.089° - 34.089° - 47.124°
2	AgCl	27.831° - 32.244° - 46.253°
3	CaCO ₃	29.455° - 39.420° - 47.147°
4	K ₂ CrO ₄	46.284° - 50.735°
5	Fe ₄ PbO ₇	28.776° - 35.179°
6	Cu ₂ S	46.284°
7	NiAs	62.657°
8	ZnCaFe ₂ (AsO ₄) ₁₁ H ₂ O	27.858°
9	KNO ₃	32.292° - 41.184°

**Figure IV-19-**Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.2) à 7 jours**Tableau IV-13-**Les phases identifiées pour l'échantillon (0.2) à 7 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	Ca(OH) ₂	18.089° - 28.662° - 47.124°
2	AgCl	32.244° - 46.253° - 57.480°
3	CaCO ₃	23.022° - 39.402° - 47.124°
4	NiAs	46.154°
5	Na ₂ SO ₄	50.735° - 57.363° - 67.528°
6	Ca ₃ Cr(SiO ₄) ₃	41.167° - 57.441°
7	7-Pb ₃ O ₄	28.653° - 34.035° - 64.075°
8	ZnS	27.858° - 76.882°
9	CuPbSbS ₃	50.807° - 57.500° - 62.311°

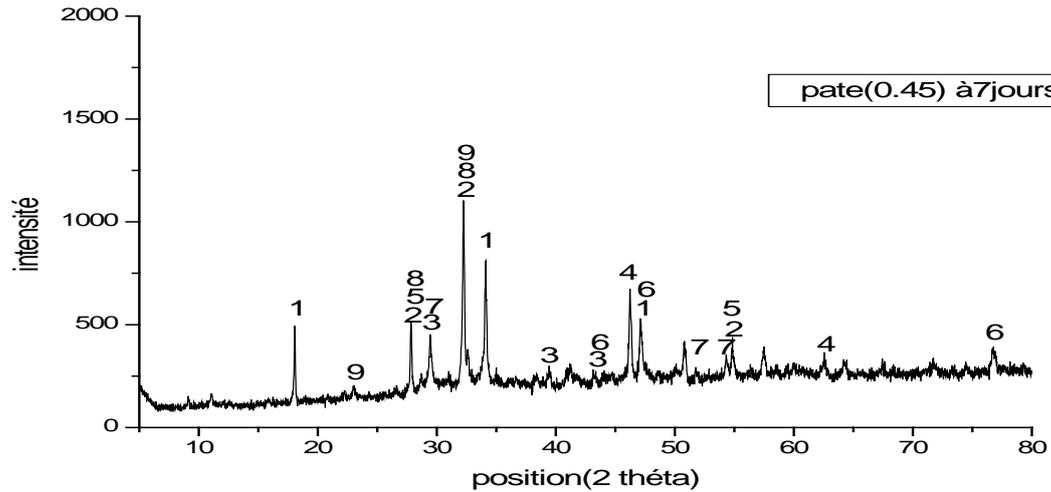


Figure IV-20-Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.45) à 7jours

Tableau IV-14-Les phases identifiées pour l'échantillon (0.45) à 7 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	Ca(OH) ₂	18.089° - 34.089° - 47.124°
2	AgCl	27.831° - 32.244° - 54.830
3	CaCO ₃	29.455° - 39.420° - 43.167°
4	NiAS	46.154° - 62.657°
5	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	27.858° - 54.937°
6	Pb ₃ SiO ₇	43.254° - 47.046° - 76.809°
7	KNO ₃	29.425° - 51.816° - 54.302°
8	Cu ₇ S ₄	27.858° 32.292°
9	NH ₄ Cl	22.962° - 32.655°

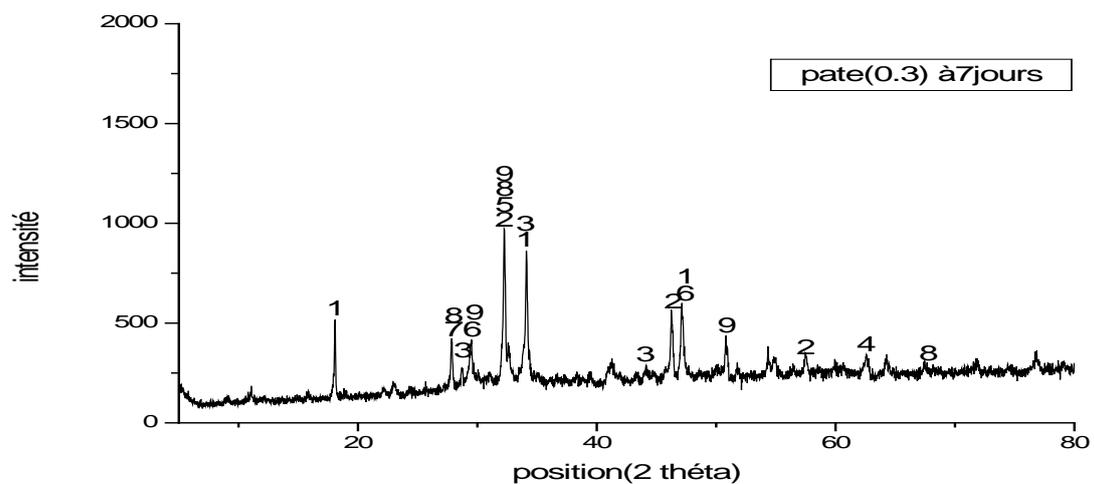


Figure IV-21-Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.3) avant TCLP à 7 jours

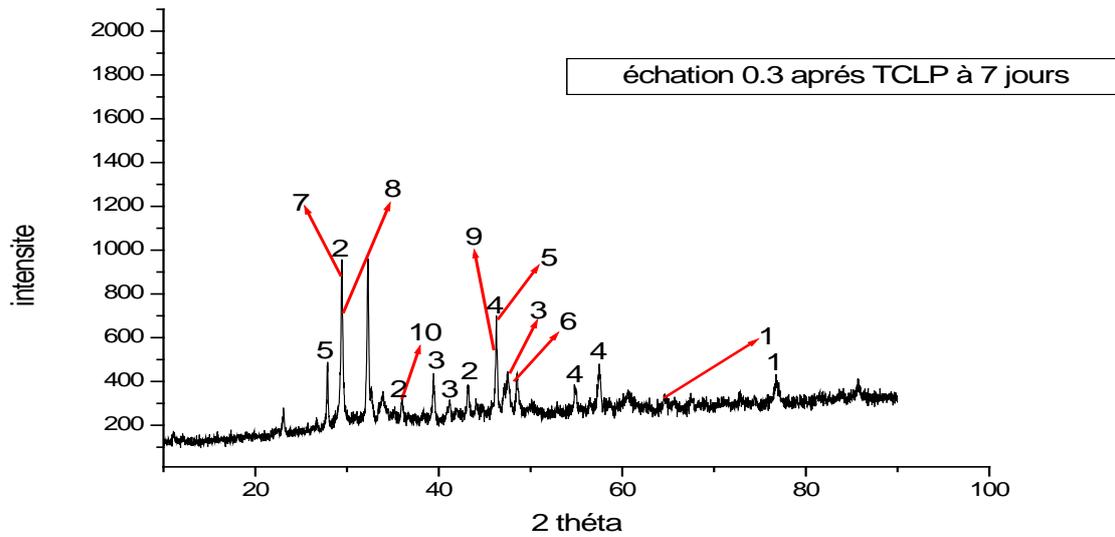


Figure IV-22-Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.3) après TCLP à 7 jours

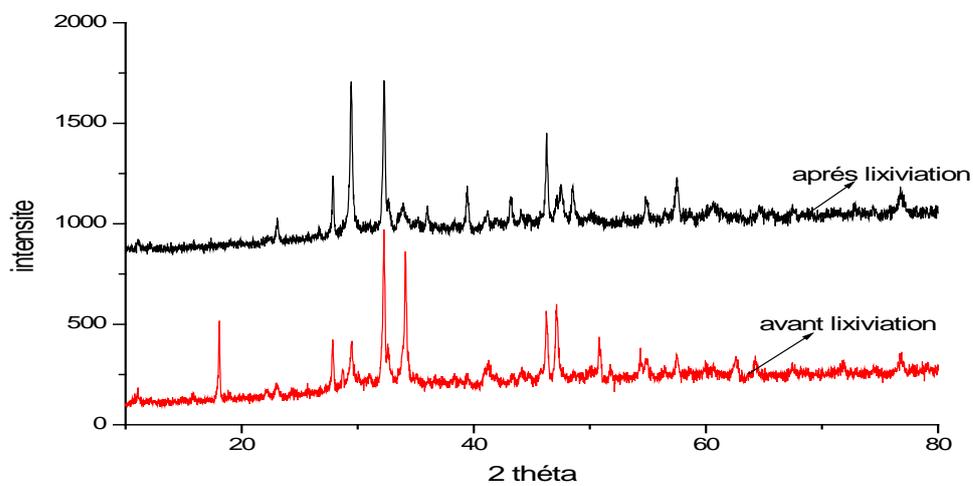


Figure IV-23-Diffractogramme de matériau s/s avant et après la lixiviation à 7 jours

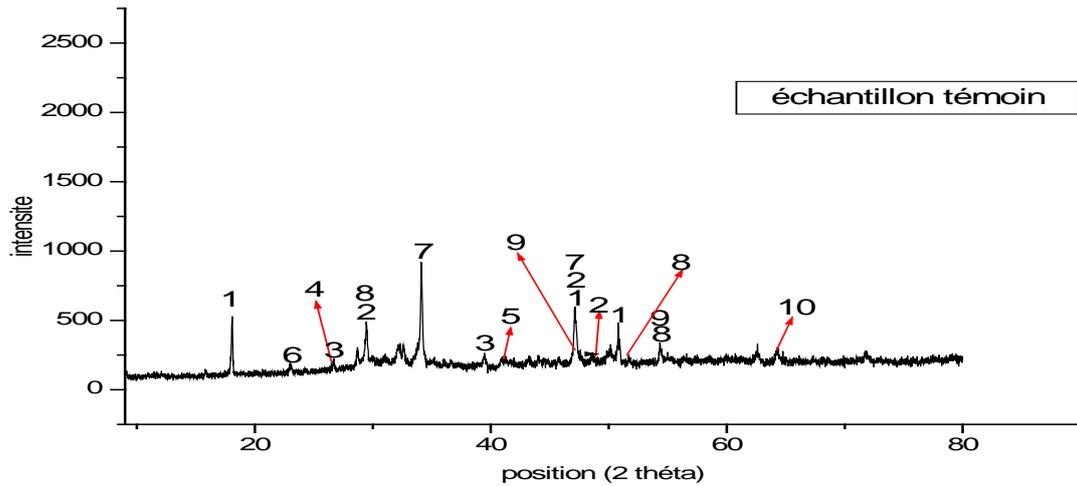


Figure IV-24-Diffractogramme DRX pour l'échantillon témoin à 28 jours

Tableau IV-15-Les phases identifiées pour l'échantillon témoin à 28 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	Ca(OH)_2	$18.089^\circ - 47.124^\circ - 54.337^\circ$
2	CaCO_3	$29.465^\circ - 47.147^\circ - 48.580^\circ$
3	SiO_2	$26.640^\circ - 39.465^\circ$
4	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4$	26.580°
5	CaSO_4	41.004°
6	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	23.006°
7	CO_2	$34.680^\circ - 47.058^\circ$
8	KNO_3	$29.435^\circ - 51.760^\circ - 54.298^\circ$
9	C-S-H	$46.334^\circ - 54.937^\circ$
10	$\text{Ca}_6\text{A}_{12}(\text{SO}_4)\text{OH}_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	64.179

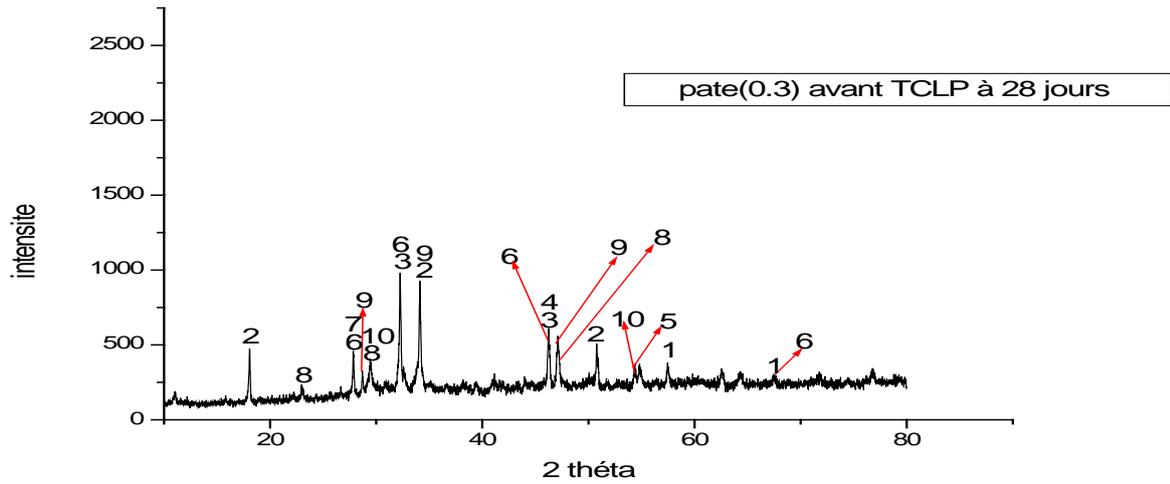


Figure IV-25-Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.3) avant TCLP à 28 jours

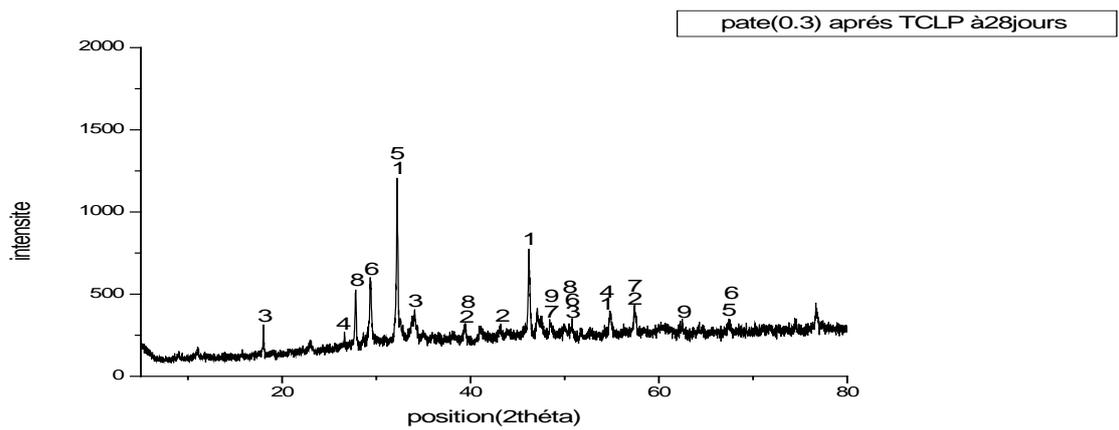


Figure IV-26-Diffractogramme DRX pour l'échantillon (0.3) après TCLP à 28 jours

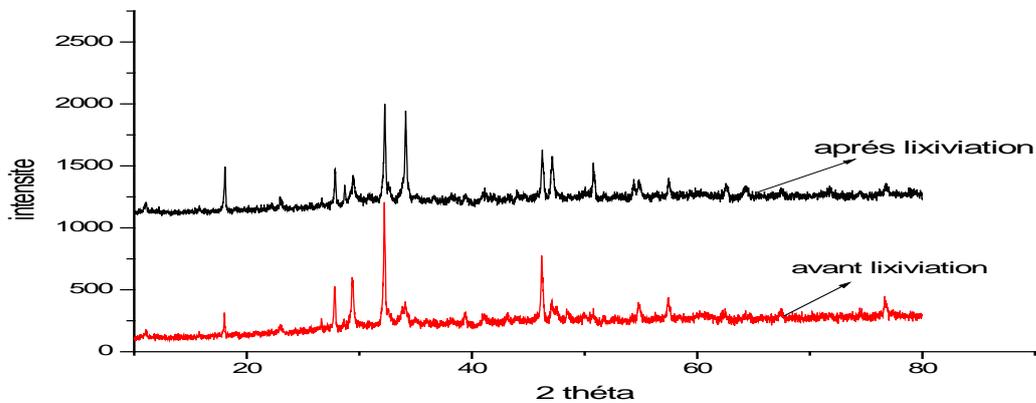


Figure IV-27-Diffractogramme de matériau s/s avant et après la lixiviation à 28 jours

❖ Matériau S/S avant lixiviation

La spéciation des éléments a été déterminée par la méthode de diffraction des rayons X. Pour les matériaux à base de ciment CPA présentés dans les figures ci-dessus, la Portlandite (Ca(OH)_2) et des composés de type silicate de calcium ont été trouvés. Ces produits sont des composés majeurs provenant de l'hydratation du ciment.

Il faut noter que la diffraction des rayons X permet d'identifier seulement les phases cristallisées et dominantes. Nous avons remarqué que les phases amorphes et les phases mineures, par exemple la présence des métaux lourds NiAs, $\text{Zn}_3\text{CaFe}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb(SO}_4)(\text{SeO}_4)$, CuFeS_3 . Et les composés comme AgCl , NH_4Cl .

Tableau IV-16- Les phases minéralogiques obtenues pour le matériau s/s avant lixiviation
À 7 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	Ca(OH)_2	18.089° - 34.089° - 47.124°
2	AgCl	32.244° - 46.253° - 57.480°
3	Cu_3SbS_3	28.787° - 34.089° - 44.020°
4	NiAs	62.657°
5	NH_4Cl	32.655°
6	CaCO_3	29.455° - 47.147°
7	$\text{Zn}_3\text{CaFe}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	27.858°
8	CuFeS_3	27.594° - 32.208° - 67.379°
9	$\text{Pb(SO}_4)(\text{SeO}_4)$	29.55° - 32.619° - 50.856°

Tableau IV-17- Les phases minéralogiques obtenues pour le matériau s/s avant lixiviation
A 28 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	CuS_5	57.406° - 67.375°
2	Ca(OH)_2	18.089° - 34.089° - 50.795°
3	CoS_2	32.304° - 46.321°
4	NiAs	46.284°
5	CuFeS_2	54.844°
6	$\text{Zn}_3\text{CaFe}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	27.858°
7	$\text{Pb}_4\text{Fe}_3\text{O}_8(\text{OH,Cl})$	32.243° - 46.284° - 67.533°
8	AgCl	27.858° -
9	CaCO_3	23.071° - 29.455° - 47.149°

- **Matériau S/S après lixiviation**

Pour le matériau à base de ciment CPA, la portlandite Ca(OH)_2 , les silicates de calcium et le chrome de calcium ont été détecté comme le montre les figures Ci-dessus et les tableaux IV-18 et IV-19 Ces composés sont des composés majeurs provenant de l'hydratation du ciment.

Nous avons constaté la disparition de certains éléments par exemple avant lixiviation Nous avons trouvé $\text{Zn}_3\text{CaFe}_2(\text{As}_2\text{O}_7)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ mais après lixiviation cet élément il a été relargue à cause de changement de phase.

Nous avons détecté l'apparition des phases amorphes et les phases mineures, par exemple NiAs, PbO après lixiviation en a réussi de beige Ces métaux lourds à l'intérieure de la matrice du ciment. . .

Tableau IV-18-Les phases minéralogiques obtenues pour le matériau s/s après lixiviation A 7 jours.

	Phases	2 Thêta (θ)
1	SiO_2	$64.628^\circ - 76.252^\circ$
2	CaCO_3	$29.387^\circ - 35.957^\circ - 43.114^\circ - 64.633^\circ$
3	Ca_2SiO_4	47.498°
4	AgCl	$46.129^\circ - 54.782^\circ - 57.444^\circ$
5	Cu_2S	$27.914^\circ - 46.244^\circ$
6	NiAs	48.471°
7	Ti_2As	29.419°
8	NaNO_3	29.354°
9	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_2\text{Cl}$	46.238°
10	PbO	35.972°

Tableau IV-19- Les phases minéralogiques obtenues pour le matériau s/s après lixiviation

A 28 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	AgCl	32.244°- 46.234°- 54.830°
2	CaCO ₃	39.420°- 43.167°- 57.402°
3	Ca(OH) ₂	18.008°- 34.102°- 50.813°
4	SiO ₂	26.644°- 54.865°
5	Ni ₃ Pb ₂ S ₂	32.185°- 67.307°
6	PbNiAs	29.356°- 50.674°- 67.362°
7	Cu ₃ (As,Sb)S ₄	48.475°- 57.331°
8	K ₂ CrO ₄	27.717°- 39.384°- 50.735
9	NaNO ₃	48.376°-62.334°

IV-3-3-2- Caractérisation des matériaux par Infra rouge (IR)

En premier lieu, on peut noter la différence entre les deux spectres d'IR obtenus pour le déchet réel et le matériau S/S. Cela est attendu du fait que le déchet est mélangé avec du sable, du ciment et de l'eau. Cette formulation donne naissance à d'autres groupements fonctionnels ou bien change leurs positions à cause des interactions. Par suite, on ne constate aucune différence majeure dans la position et la forme des bandes pour les autres matériaux à 7 et 28 jours. Les différences d'intensités observées entre le matériau avant lixiviation et le matériau après sont dues à la nature du milieu étudié (figure IV-28 jusqu'à IV-33). On illustre dans ce qui suit les différents spectres infrarouge obtenus pour le matériau S/S.

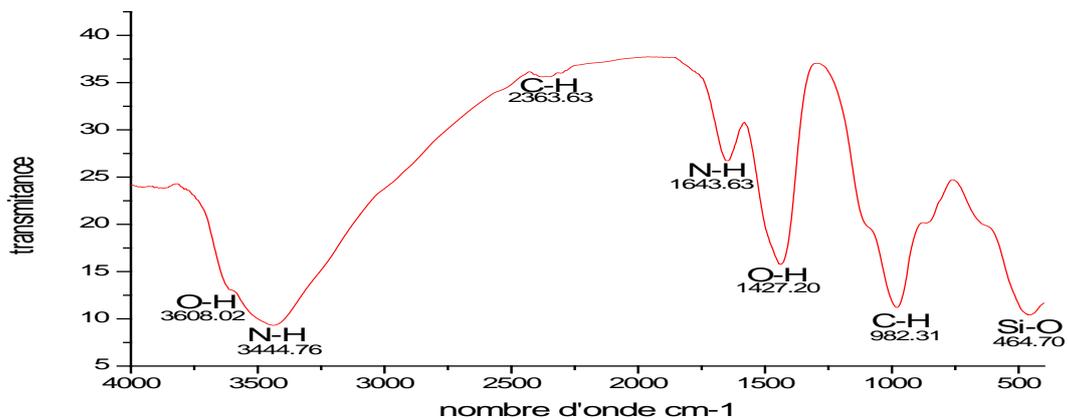
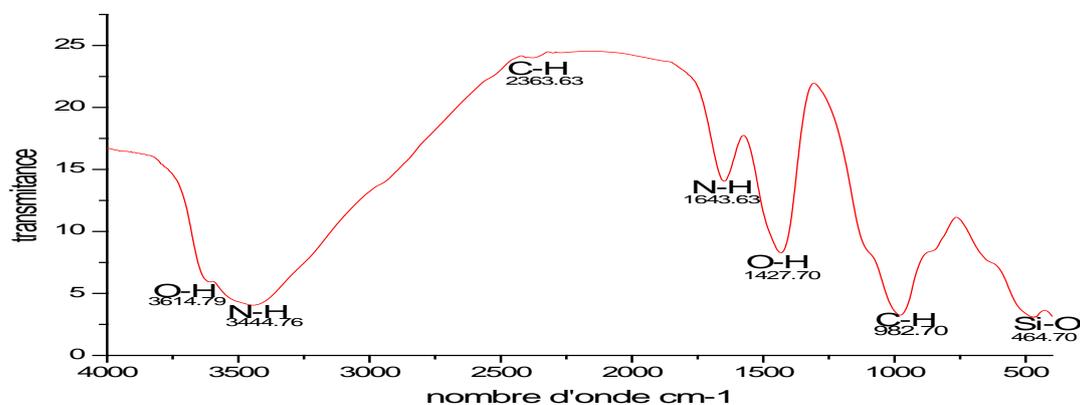
**Figure IV-28-** spectre infrarouge de l'échantillon témoin à 7 jours

Tableau IV-20- les bandes identifiées pour l'échantillon témoin à 7 jours.

Fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	remarque
Si-O	464.70	Vibration de déformation d'une bande faible (Si-O)
C-H	2363.63	Vibration d'élongation d'une bande faible (C-H)
	982.31	Vibration de déformation d'une bande moyenne (C-H)
N-H	1643.63	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
	3444.76	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
O-H	1427,20	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	3608.02	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)

**Figure IV-29-** spectre infrarouge de l'échantillon témoin à 28 jours**Tableau IV-21-** les bandes identifiées pour l'échantillon témoin à 28 jours

Fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	remarque
Si-O	464.70	Vibration de déformation d'une bande faible (Si-O)
C-H	2363.63	Vibration d'élongation d'une bande faible (C-H)
	982.70	Vibration de déformation d'une bande moyenne (C-H)
N-H	1643.63	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
	3444.76	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
O-H	1427,20	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	3614.79	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)

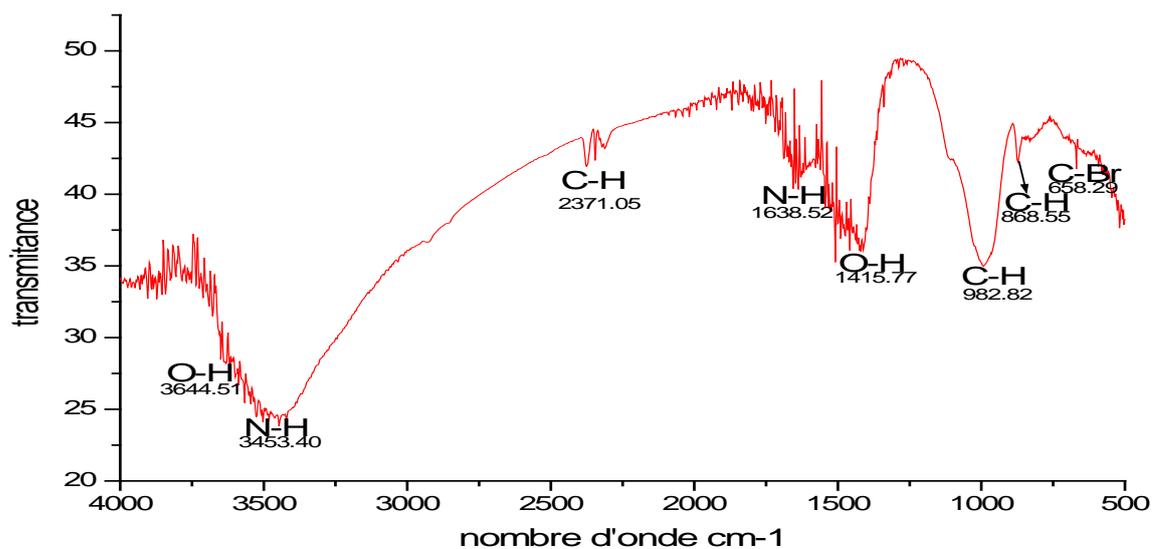


Figure IV-30- spectre infrarouge pour l'échantillon (0.3) avant TCLP à 7 jours

Tableau IV-22- les bandes identifiées pour le matériau s/s avant lixiviation à 7 jours

Fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
C-H	2371.05	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	868.55	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	982.82	Vibration de déformation d'une bande moyenne de (CH).
N-H	3453,40	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
	1638,52	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
O-H	1415.77	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	3644.51	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)
C-Br	658.29	Vibration de déformation d'une bande faible (C-Br)

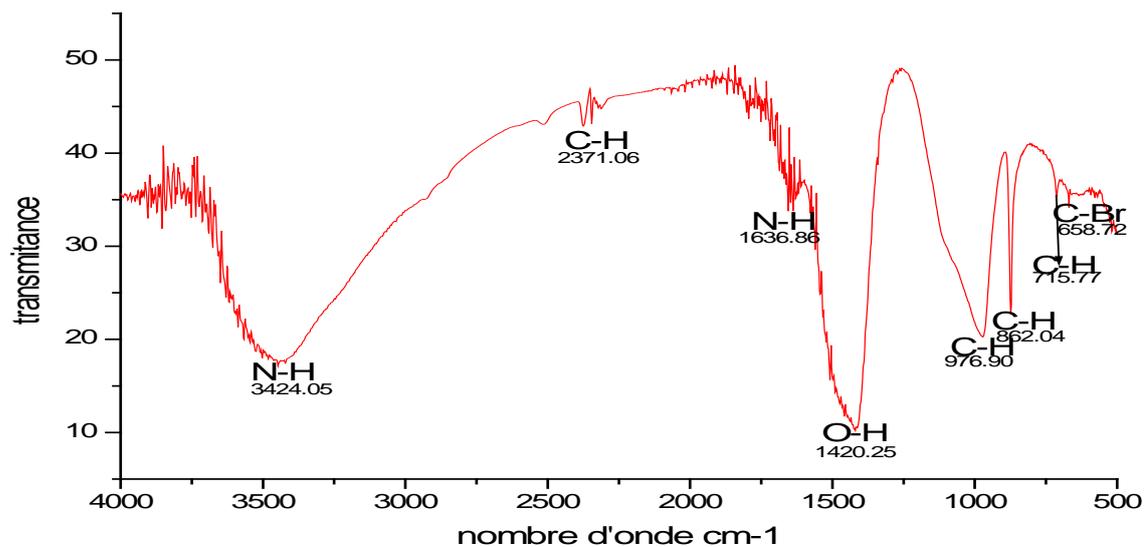


Figure IV-31- spectre infrarouge pour l'échantillon (0.3) après TCLP à 7 jours

Tableau IV-23- les bandes identifiées pour le matériau s/s après lixiviation à 7 jours

Fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
C-H	2371.06	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	862.04	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	976.90	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-H).
	715.77	Vibration de déformation d'une bande moyenne de (CH).
N-H	3424.05	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
	1636.86	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
O-H	1420.25	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
C-Br	658.71	Vibration de déformation d'une bande faible (C-Br)

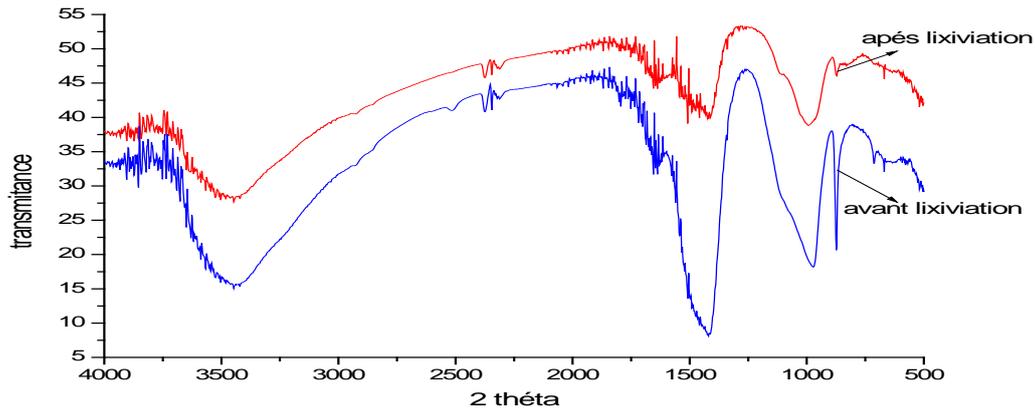


Figure IV-32-Spectres infrarouge du matériau avant et après lixiviation à 7 jours.

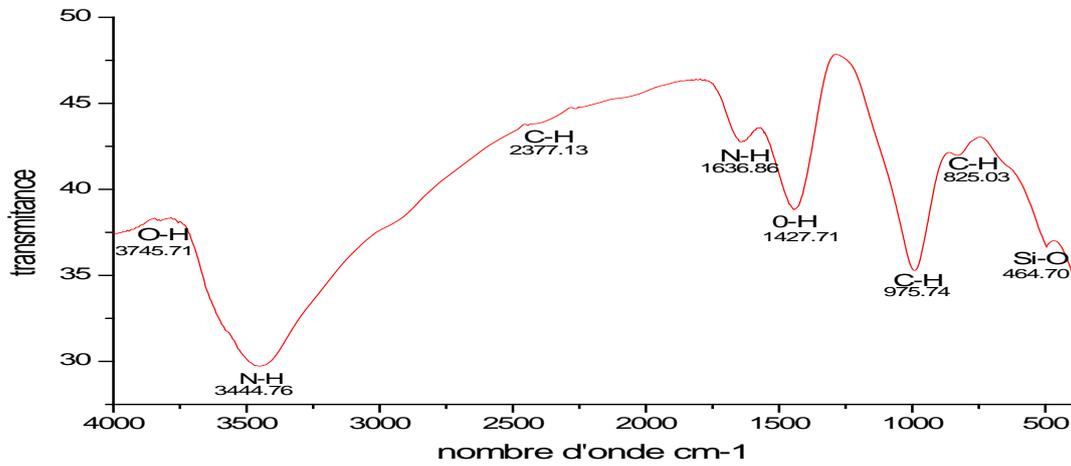


Figure IV-33- spectre infrarouge pour le matériau s/s avant lixiviation à 28 jours

Tableau IV-24- les bandes identifiées pour le matériau s/s avant lixiviation à 28 jours

Fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
C-H	2371.13	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	825.08	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	975.74	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (C-H).
N-H	3444.76	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
	1636.86	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
O-H	3745.71	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)
	1427.71	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
Si-O	464.70	Vibration de déformation d'une bande faible (Si-O)

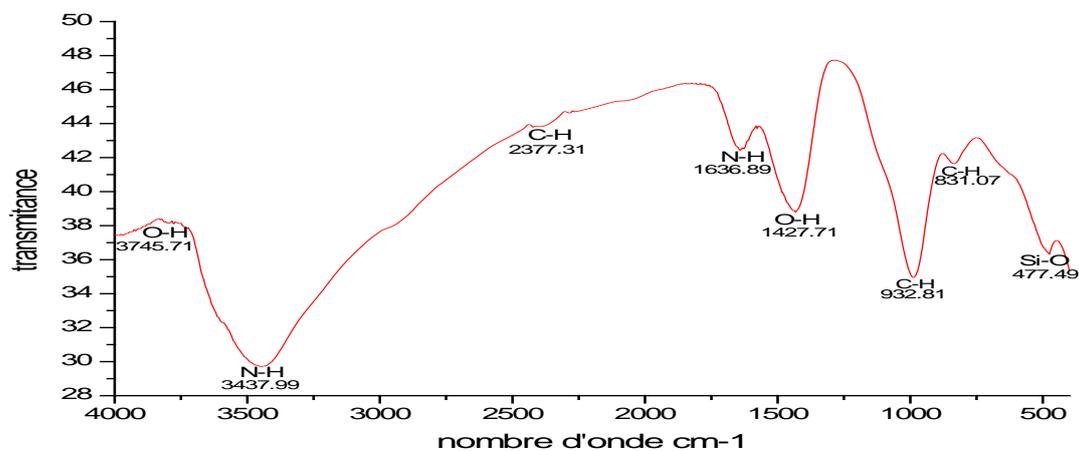


Figure IV-34- spectre infrarouge à pour le matériau s/s après lixiviation 28 jours

Tableau IV-25- les bandes identifiées pour le matériau s/s après lixiviation à 28 jours

Fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
C-H	831.07	Vibration de déformation d'une bande moyenne (C-H).
	982.31	Vibration de déformation d'une bande moyenne (C-H).
	2377.31	Vibration de déformation d'une bande faible (C-H).
N-H	3437.99	Vibration d'élongation d'une bande faible (N-H)
	1630.09	Vibration d'élongation d'une bande faible (N-H)
O-H	3745.71	Vibration de déformation d'une bande faible (O-H)
	1427.71	Vibration de déformation d'une bande moyenne (O-H)
Si-O	477.49	Vibration de déformation d'une bande faible (Si-O)

La spectrométrie infra rouge confirme l'existence des phases suivantes qu'on a détecté au paravent par la DRX dans nos échantillons ; échantillon témoin, échantillon (0.3) avant et après lixiviation.

- La portlandite ;
- Les silicates du calcium hydraté ;
- Le quartz ;
- La slice

- Les hydroxydes

IV-3-3-3 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

- **Matériau s/s avant et après lixiviation**

La figure IV-34, IV-35, IV-36, IV-37, Montre L'existence des fibres minérales entre les phases constituant ce matériau. Les résultats de l'analyse chimique par EDX de ces fibres sont enregistrés dans le tableau IV-26 et IV-27 Il est à signaler que les pourcentages massiques du **Na**, **Ni**, **C** sont diminués et cela est dû aux phénomènes de lessivage et du relargage des éléments polluants vers le milieu extérieur.

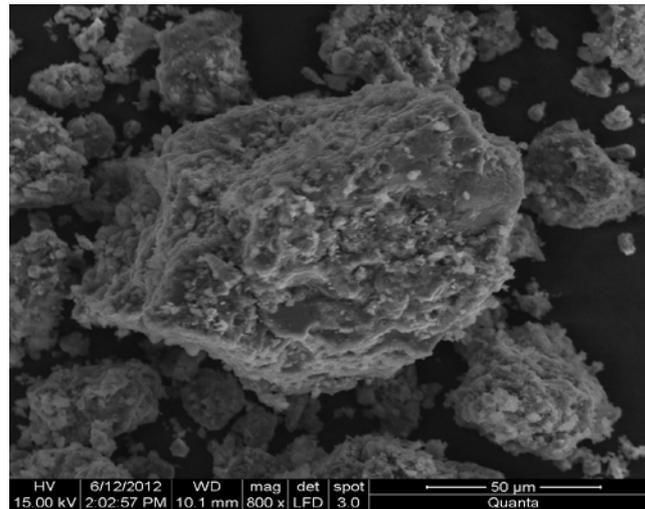


Figure IV-35- Micrographie d'une vue d'un échantillon du matériau s/s

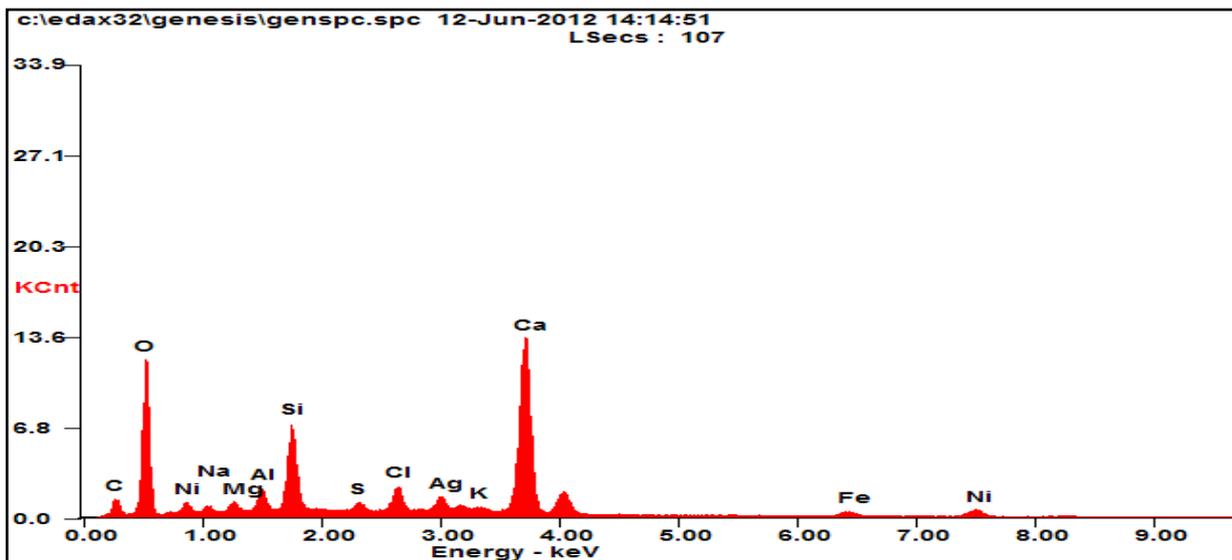


Tableau IV-26 Analyse chimique par EDX du matériau s/s avant lixiviation

Eléments	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
%massique	7.89	36.90	00,62	00,78	1,78	6.86	2.60	00,67	27,41
Eléments	Ni	Fe	Ag	S					
%massique	6.48	2.52	4.70	0.79					

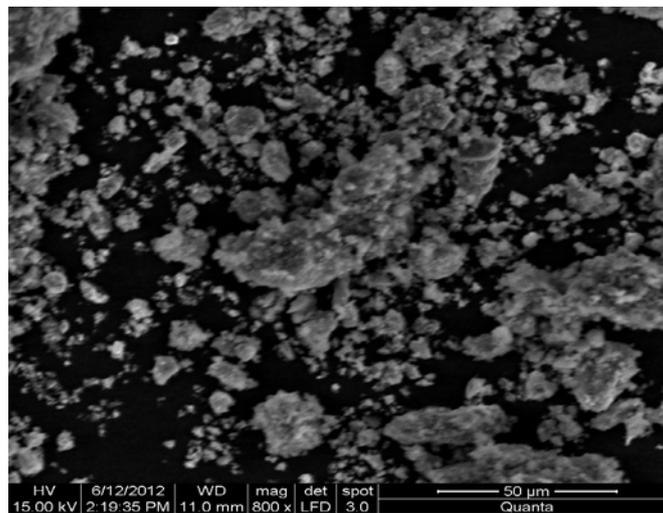


Figure IV-37-Micrographie d'une vue d'un échantillon du matériau s/s après lixiviation

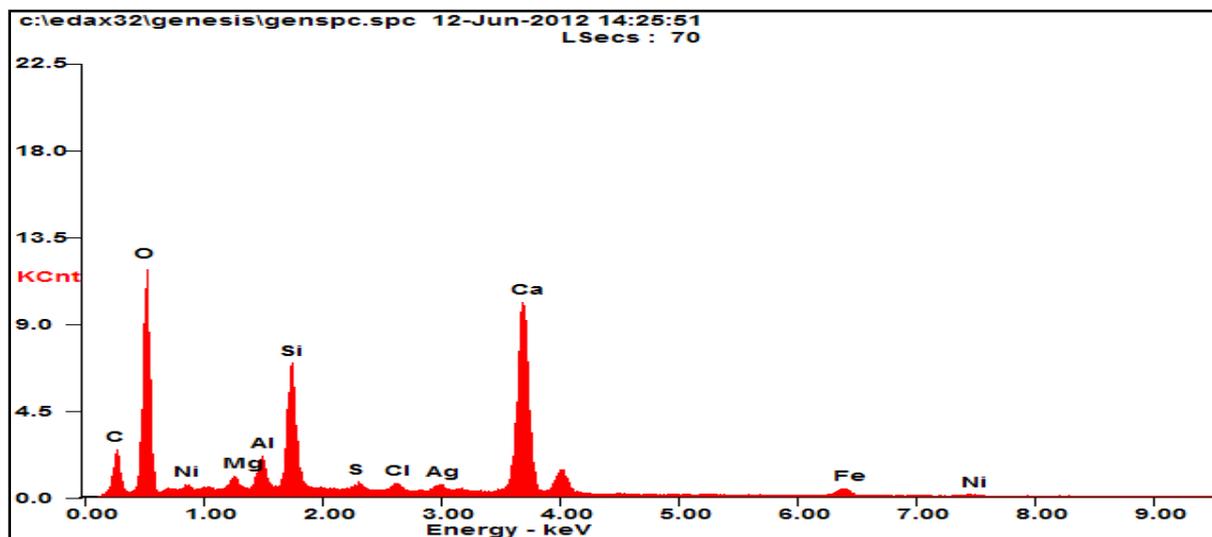


Figure IV-38 Spectre EDX du matériau s/s après la lixiviation

Tableau IV-27-Analyse chimique par EDX du matériau s/s après lixiviation

Eléments	C	O	S	Mg	Al	Si	Cl	Ag	Ca
%massique	14.48	41.96	0.47	0.88	2.08	8.07	0.58	1.74	24.71
Eléments	Ni	Fe							
%massique	1.55	3.47							

Etude comparative

D'après la photographie du matériau s/s après lixiviation si on la compare par rapport à celle avant la lixiviation on remarque la disparition de la surface hétérogène, qui est sous forme de grains de nuance blanchâtres et grisâtres avec un pourcentage massique réduit en métaux lourds détecté par l'analyse EDX. Les résultats montrés par les spectres EDX et le tableau IV.27 montrent une diminution progressive des concentrations massiques plus précisément celle du nickel dans le matériau lixivié. Cet effet explique le relargage de ces métaux vers la solution lixivante. Le pourcentage massique du nickel a diminué légèrement de 6.48% à 1.55 % après lixiviation, et le sodium disparu complètement et si on compare ces résultats à celle trouvée dans le déchet brut qui est de 16,63% qui est un pourcentage important on peut dire que le procédé de stabilisation /solidification a réussi.

IV-3-3-4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et différentielle réalisée pour le matériau avant et après lixiviation sont illustrés par les thermogrammes des figures IV-38 et IV-39.

- **Avant lixiviation**

La figure IV-39 présente le résultat typique d'un essai d'ATG sur un matériau à matrice cimentaire de la pate. On distingue trois phases majeures de décomposition de l'échantillon Au cours de l'essai :

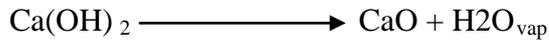
- Le départ de l'eau des pores et la décomposition des hydrates, entre 20 et 400°C,
- Le déshydroxylation de Ca(OH)_2 , 400 et 600°C,
- Et la décarbonatation de CaCO_3 , entre 600 et 800°C

- ❖ **Départ de l'eau des pores et la décomposition des hydrates, entre 20 et 400°C**

Le premier pic concerne l'évaporation de l'eau présente dans toute la porosité du matériau (l'eau libre, l' capillaire et eau absorbée plus ou moins liée aux particules solides) et le départ de l'eau chimiquement liée aux hydrates

❖ Le déshydroxylation de Ca(OH)_2 , 400 et 600°C

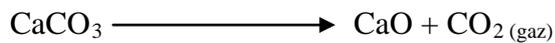
Bien que le processus de déshydratation de Ca(OH)_2 soit dépendant des conditions d'essais (notamment la vitesse de montée en température), la majorité des chercheurs s'accorde pour dire qu'il se déroule généralement entre 400 et 600°C selon le bilan réactionnel suivant :



La perte de masse engendrée par cette décomposition correspond à un départ d'eau chimiquement liée et intervient donc dans du degré d'hydrations du ciment.

❖ Et la décarbonatation de CaCO_3 , entre 600 et 800°C

La décomposition de la calcite est la dernière perte de masse significative observable lors d'un essai d'ATG sur pate de ciment pure. Elle correspond à la réaction suivante :



La perte de la masse correspond au départ du CO_2

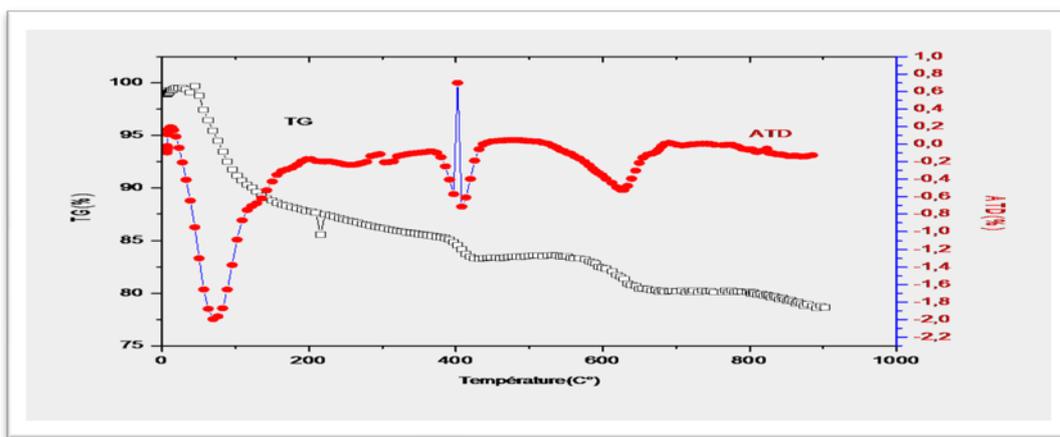


Figure IV-39 -Spectre thermogravimétrique pour le matériau s/s avant lixiviation

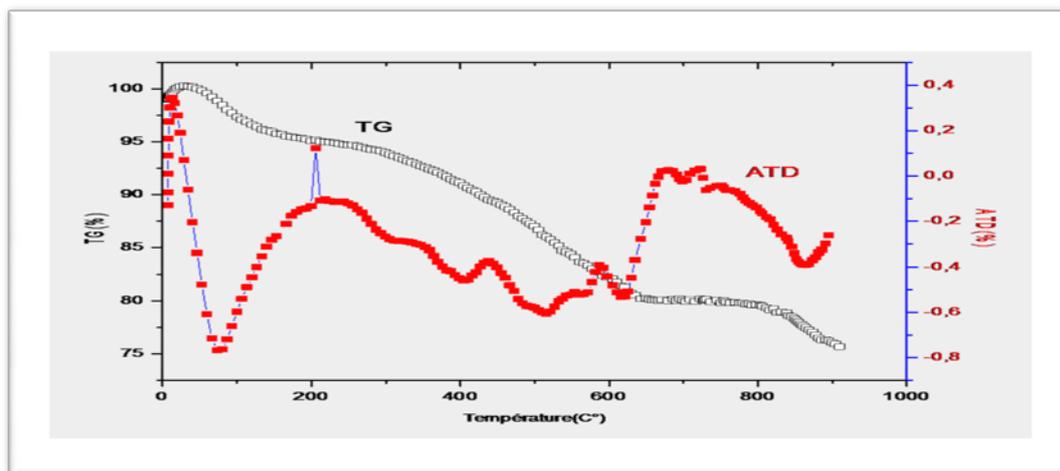


Figure IV-40- Spectre thermogravimétrique pour le matériau s/s après lixiviation

Après lixiviation

La figure IV-39 présente le résultat typique d'un essai d'ATG sur un matériau à matrice cimentaire de la pate. On distingue trois phases majeures de décomposition de l'échantillon Au cours de l'essai :

❖ Départ de l'eau des pores et la décomposition des hydrates, entre 20 et 300°C

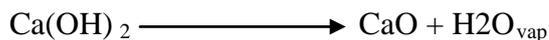
Le premier pic concerne l'évaporation de l'eau présente dans toute la porosité du matériau (l'eau libre, l' capillaire et eau absorbée plus ou moins liée aux particules solides) et le départ de l'eau chimiquement liée aux hydrates

❖ Décomposition de la matière organique 300 et 400°C

Matérialise par un pic large entre 300 et 400°C

❖ déshydroxylation de Ca(OH)₂, 400 et 600°C

Bien que le processus de déshydratation de Ca(OH)₂ soit dépendant des conditions d'essais (notamment la vitesse de montée en température), la majorité des chercheurs s'accorde pour dire qu'il se déroule généralement entre 400 et 600°C selon le bilan réactionnel suivant :



La perte de masse engendrée par cette décomposition correspond à un départ d'eau chimiquement liée et intervient donc dans du degré d'hydrations du ciment.

❖ Et la décarbonatation de CaCO₃, entre 600 et 800°C

La décomposition de la calcite est la dernière perte de masse significative observable lors d'un essai d'ATG sur pate de ciment pure. Elle correspond à la réaction suivante :



La perte de la masse correspond au départ du CO₂

IV-4 COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA LIXIVIATION

IV-4-1 Caractérisation par le test TCLP (characterising leaching test)

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

Les résultats obtenus pour le test TCLP sont illustrés dans les figures IV-42 à IV-53 suivantes qui présente l'évolution de pH et de la conductivité en fonction du rapport D/C et l'évolution des concentrations du Cr, Ni, Cu, Pb, Na, K en fonction du rapport D/C et en fonction du pourcentage retenu de ces métaux lourds

IV-4-2 Evolution du pH en fonction du rapport D/C

D'après la figure IV-40, on observe que l'évolution général du pH pour les matériaux s/s ; il augmente avec la diminution du rapport D/C, son évolution met en avant les différents niveaux de basicité les matériaux S/S. Le niveau le plus bas observé est celui du E(0,45) et E (0,3) qui dépasse à peine le $\text{pH} = 12,095$, $\text{PH} = 12,245$ respectivement pour des valeurs élevées de D/C on observe que l'échantillon E (0.1) a toujours un PH élevé par rapport aux autres échantillons, donc on peut conclure que le déchet influe sur le PH des solutions.

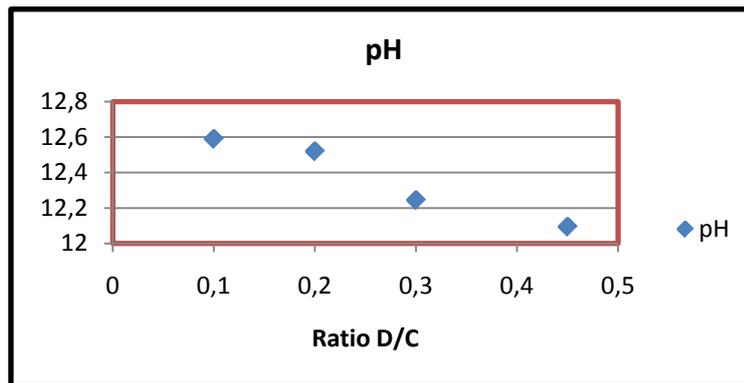


Figure IV-41-pH en fonction du rapport D/C

IV-4-3 Evolution de la conductivité (milli-Siemens) en fonction du rapport D/C

D'après la figure IV-41, on observe que l'évolution de la conductivité montre le même comportement que ce lui du pH. En fait, la conductivité reflète la force ionique de la solution de la solution.

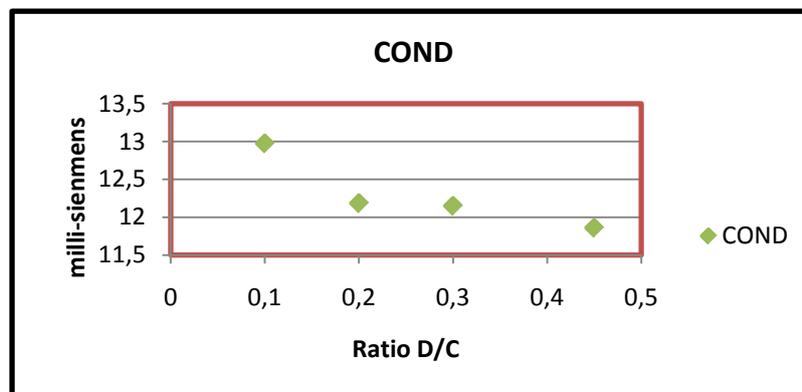


Figure IV-42-la conductivité (milli-Siemens) en fonction du rapport D/C

❖ Nickel

D’après les figures IV.43 ,IV.44 on enregistre La concentration de l’élément Ni dans la solution récupéré après l’essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du Ni a diminué d’un pourcentage de 85.38% à 28 jours et 81.74 % à 7 jours pour l’échantillon D/C de 30%, cela revient essentiellement à l’augmentation de la résistance de ce fait l’augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l’augmentation des quantités piégées dans la matrice.

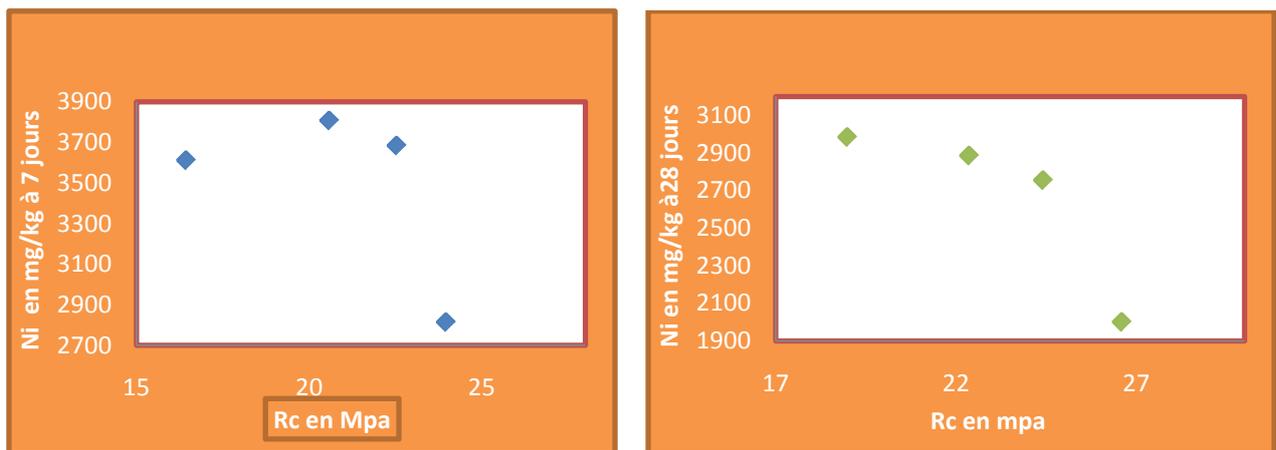


Figure IV-43-La concentration du nickel en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

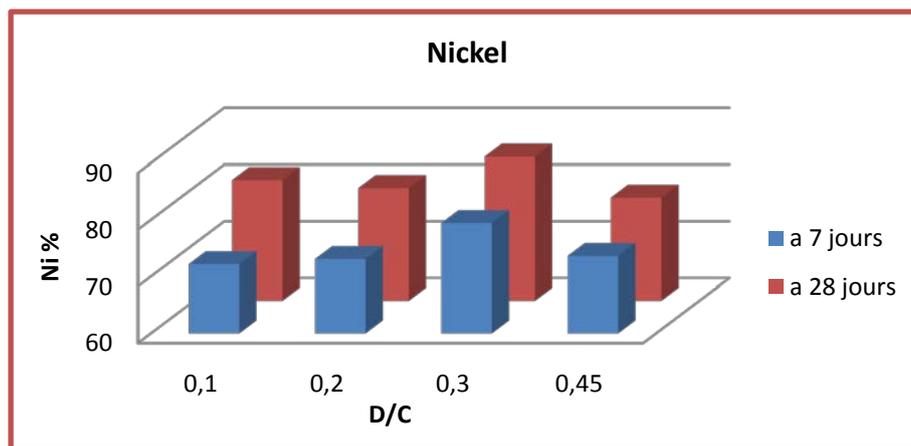


Figure IV-44 Le pourcentage du nickel retenu à 7 jours et 28 jours en fonction du rapport D/C

❖ chrome

D’après les figures IV.45,IV.46 on enregistre la concentration de l’élément Cr dans la solution récupéré après l’essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du

Cr a diminué d'un pourcentage de 99.86% à 28 jours et 99.50 % à 7 jours pour l'échantillon D/C de 30%, cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées dans la matrice.

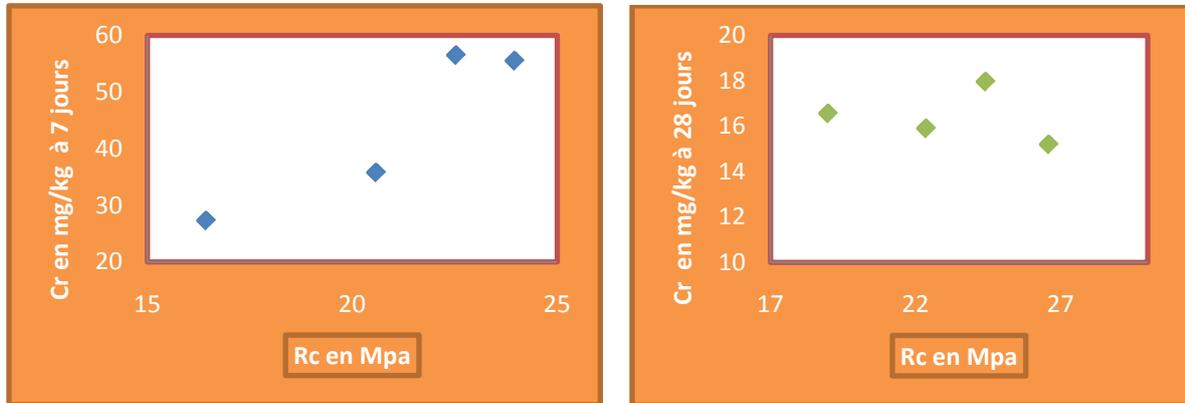


Figure IV-45 La concentration du chrome en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

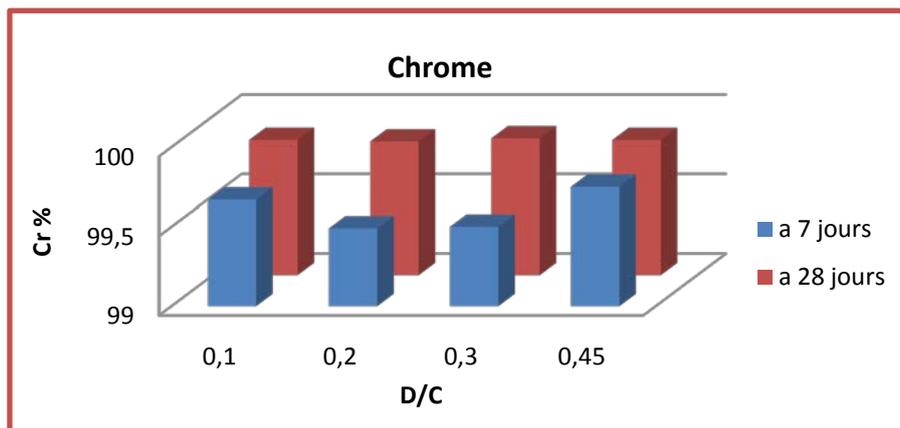


Figure IV-46-Le pourcentage du chrome retenu à 7 et 28 jours en fonction du rapport D/C

❖ plomb

D'après les figures IV-47, IV-48 on enregistre la concentration de l'élément Pb dans la solution récupéré après l'essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du Pb a diminué d'un pourcentage de 88.12% à 28 jours et 84.94 % à 7 jours pour l'échantillon D/C de 30%, cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées dans la matrice

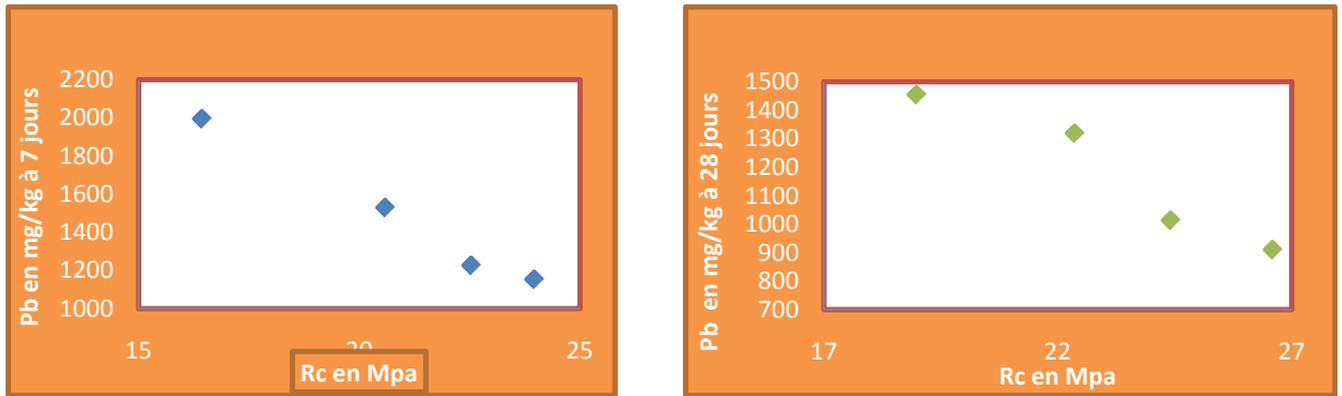


Figure IV-47-La concentration du plomb en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

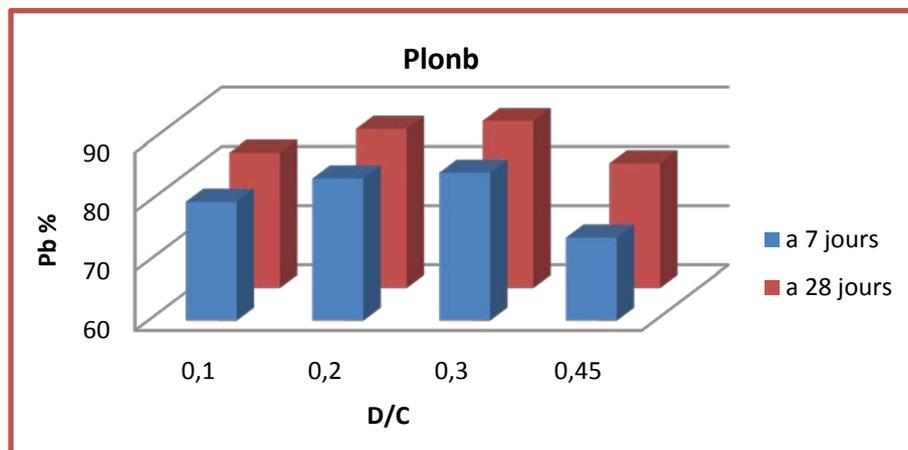


Figure IV-48-Le pourcentage du plomb retenu en fonction du rapport D/C

❖ cuivre

D'après les figures IV-49, IV-50 on enregistre la concentration de l'élément Cu dans la solution récupéré après l'essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du Cu a diminué d'un pourcentage de 88.72% à 28 jours et 84.51 % à 7 jours pour l'échantillon D/C de 30%, cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraîne la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées dans la matrice

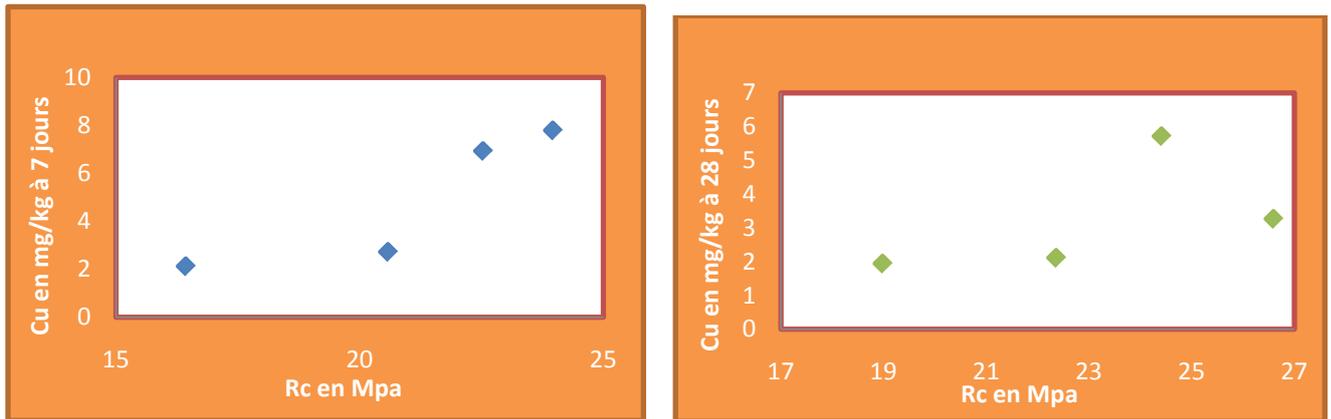


Figure IV-49- La concentration du cuivre en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

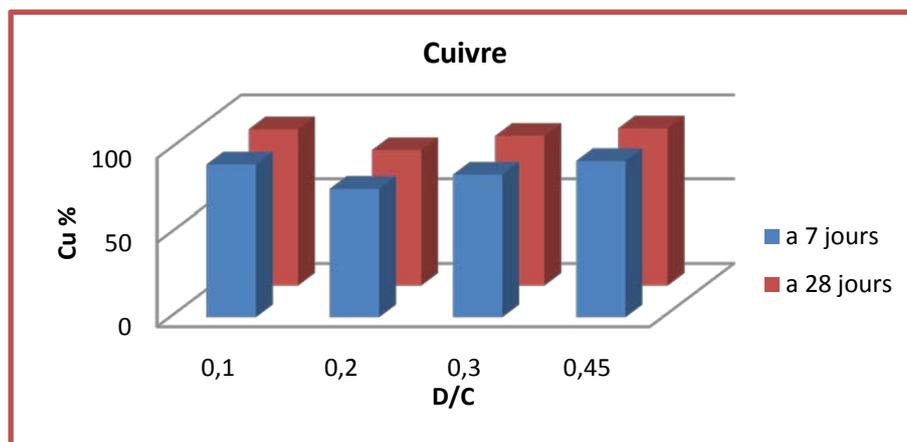


Figure IV-50- Le pourcentage du cuivre retenu à 7 et 28 jours en fonction du rapport D/C

❖ chrome VI

D'après les figures IV.51, IV.52 on enregistre la concentration de l'élément Cr^{+6} dans la solution récupéré après l'essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du Cr^{+6} a diminué d'un pourcentage de 99.58% à 28 jours et 93.91 % à 7 jours pour l'échantillon D/C de 30%, cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées dans la matrice.

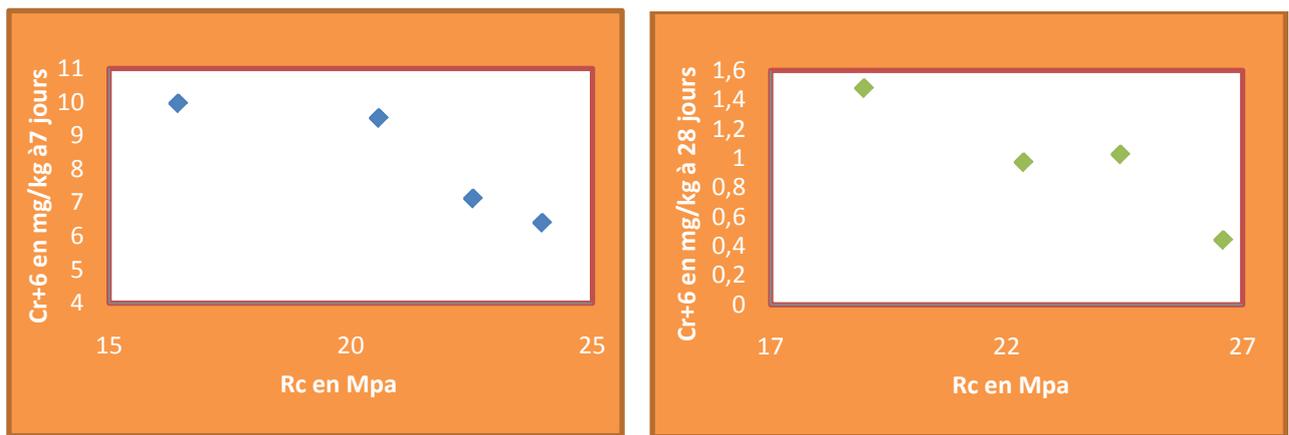


Figure IV-51-La concentration du chrome VI en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

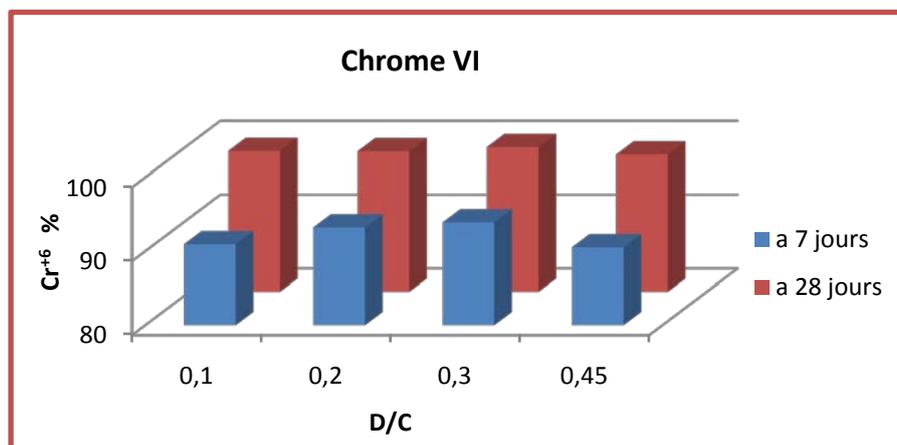


Figure IV-52- Le pourcentage du chrome VI retenu en fonction du rapport D/C

❖ chlore

D'après la IV-53 on enregistre la concentration de l'élément Cl dans la solution récupéré après l'essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du Cl a augmenté d'un pourcentage de 76.31% à 28 jours et 84.21 % à 7 jours pour l'échantillon D/C de 30%, Donc les quantités piégées dans la matrice du ciment ne dépend pas de .la résistance mécanique .

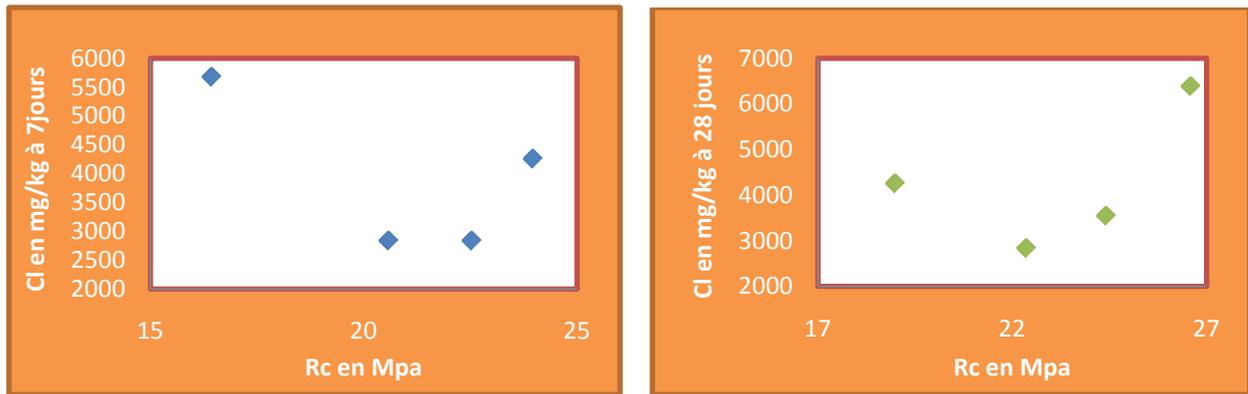


Figure IV-53-la concentration du chlore en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

❖ sodium

D'après la figure IV-54 on enregistre la concentration élément du Na dans la solution récupéré après l'essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du Na a augmenté d'une valeur de 75.89 mg/kg à 7 jours et de 139.817 mg/kg à 28 jours pour l'échantillon D/C de 30%, Donc les quantités piégées dans la matrice du ciment ne dépend pas de la résistance mécanique.

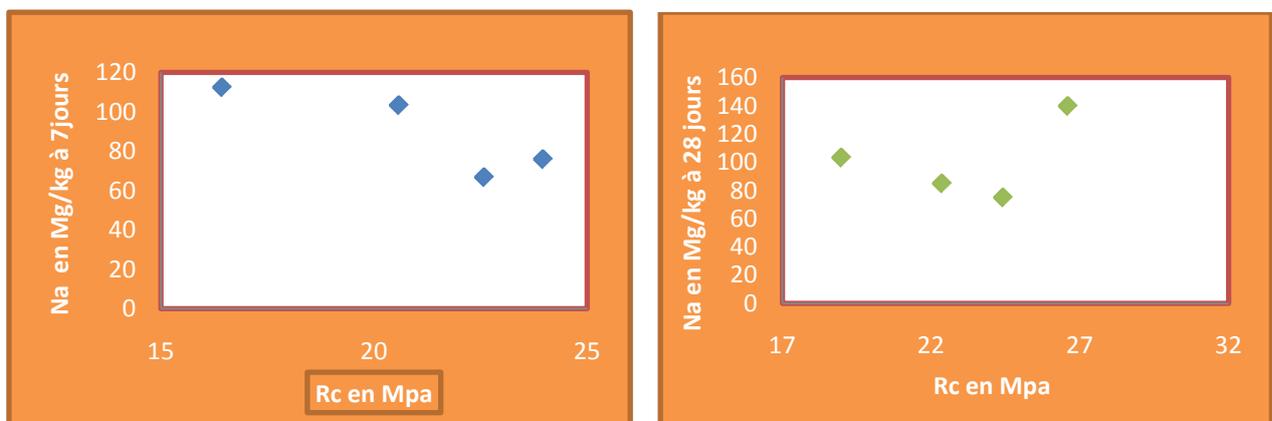


Figure IV-54-La concentration du sodium en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

❖ potassium

D'après les figures IV-54, IV-55. On enregistre la concentration de l'élément K dans la solution récupéré après l'essai TCLP des échantillons solidifiés montre que la lixiviation du K a diminué d'un pourcentage de 71.15% à 28 jours et 58.41% à 7 jours pour l'échantillon D/C de 30%, cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraîne la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées dans la matrice

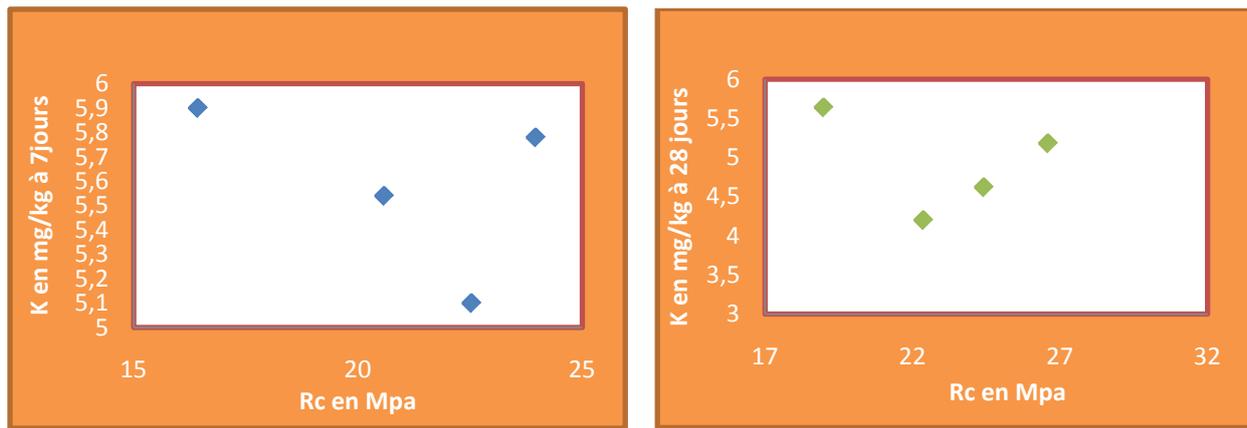


Figure IV-55-la concentration du potassium en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

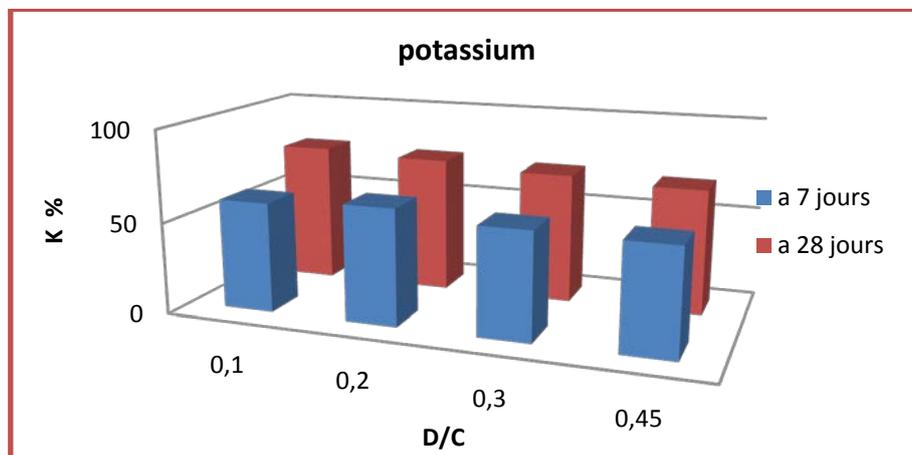


Figure IV-56-Le pourcentage du potassium retenu en fonction du rapport D/C

IV-4-4-Tests de l'eau des pores (EP) et fraction maximale mobilisable (FMM)

IV-4-2-1-Influence du rapport L/S sur le pH

D'après la figure IV-57, On enregistre une augmentation du pH et de la conductivité avec la diminution du rapport L/S. L'évolution de la conductivité montre le même comportement que celui du pH. En fait, la conductivité reflète la force ionique de la solution à analyser.

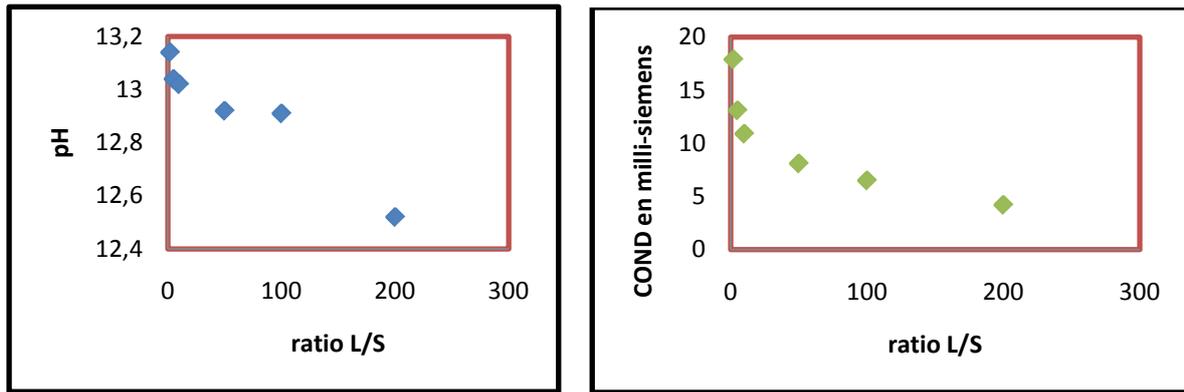


Figure IV-57-Evolution du pH et de la conductivité du matériau selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S.

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

IV-4-4-2 Solubilité des espèces chimiques

- **Sodium chlore et potassium**

La dépendance de la concentration du sodium, potassium et du chlore du rapport L/S s'explique par le fait que ces éléments proviennent de la dissolution de phases fortement solubles. Les concentrations de Na et K dans les solutions à rapport L/S grandissant correspondent à la solubilisation d'une même masse de Na et K dans différents volumes d'eau. On peut déduire que l'eau des pores contient pratiquement toute la quantité disponible de ces éléments.

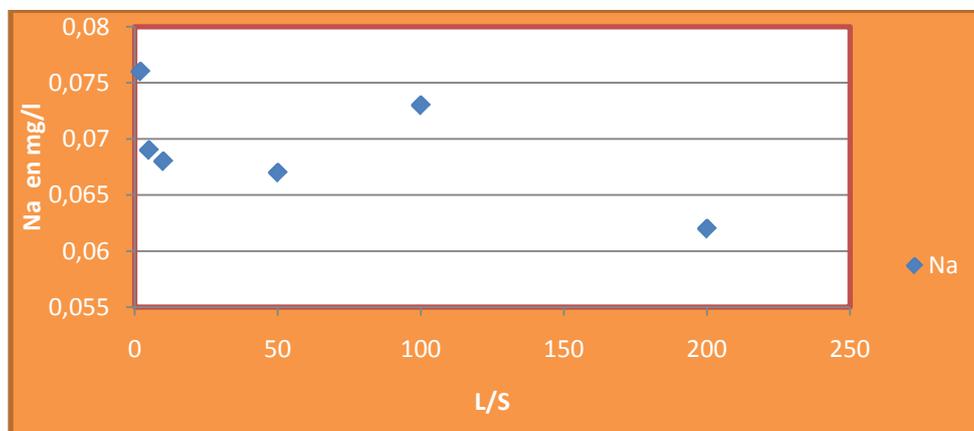


Figure IV-58-Les concentrations du sodium en fonction du rapport L/S

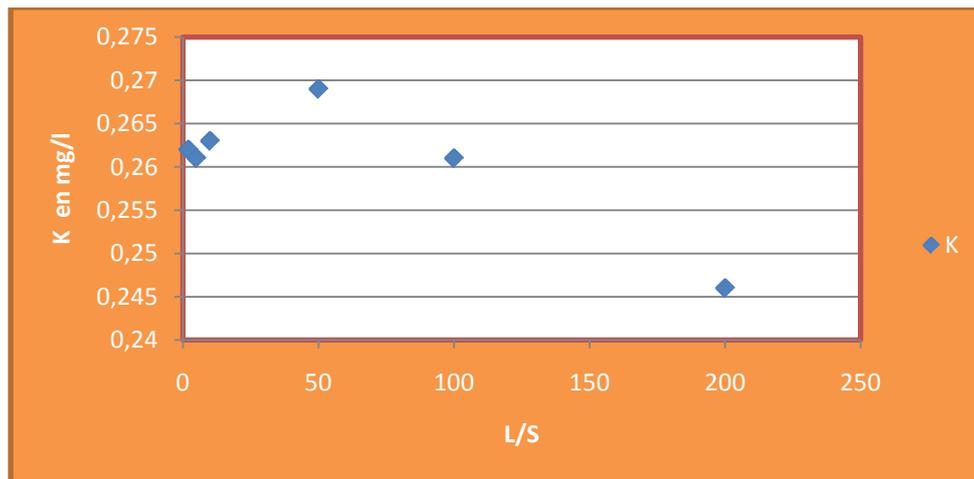


Figure IV-59-Les concentrations du potassium en fonction du rapport L/S

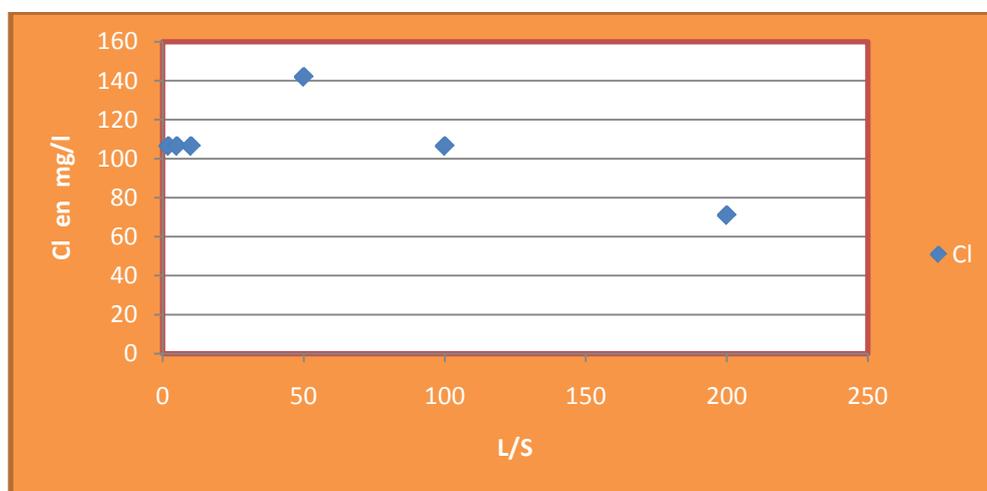


Figure IV-60-Les concentrations du Chlore en fonction du rapport L/S

➤ **plomb**

Le plomb, métal amphotère, semble avoir une solubilité en accord avec la variation du pH. La concentration du plomb solubilisé augmente avec l'augmentation du rapport L/S et la diminution du PH. Ce phénomène peut être expliqué par l'immobilisation du Pb dans la matrice du ciment.

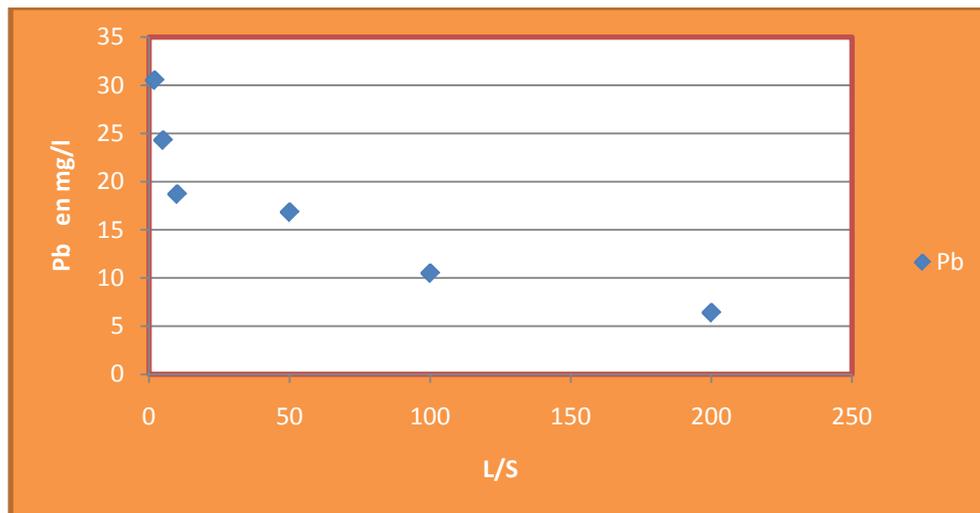


Figure IV-61-Evolution de la concentration du plomb en fonction du rapport L/S

➤ **chrome**

La solubilisation du chrome correspondantes à des valeurs de ratio L/S = 2, 5 et 10. Sont très élevées. Une concentration maximale mesurée 0.125mg/l. Par contre pour les ratios L/S=50 et 100 la concentration diminue jusqu'a le ratio L/S = 200 la solubilisation est minimal.

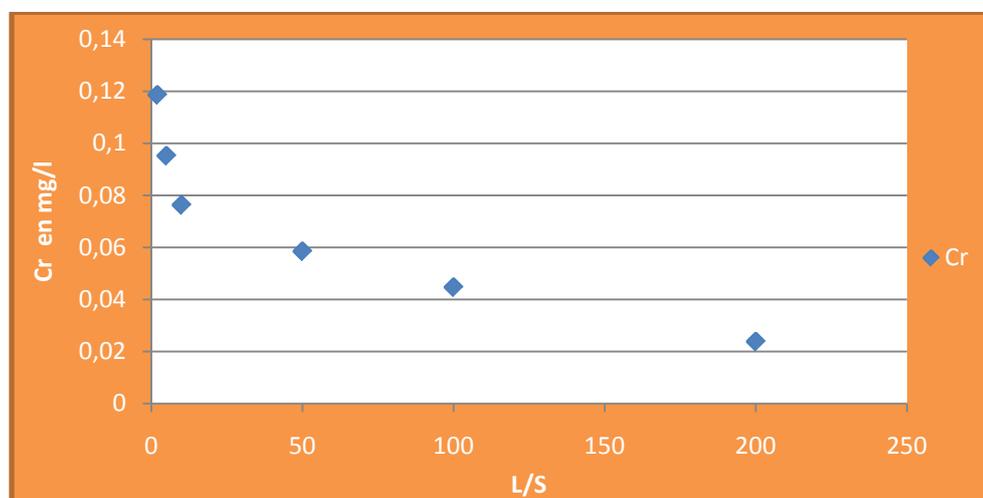


Figure IV-62-Evolution de la concentration du chrome en fonction du rapport L/S

➤ **cuivre**

La figure IV-62 a la même allure que celle du chrome car la solubilité diminue avec l'augmentation du rapport L/S, et les concentrations pour les faibles ratios (eau des ports) sont presque constantes

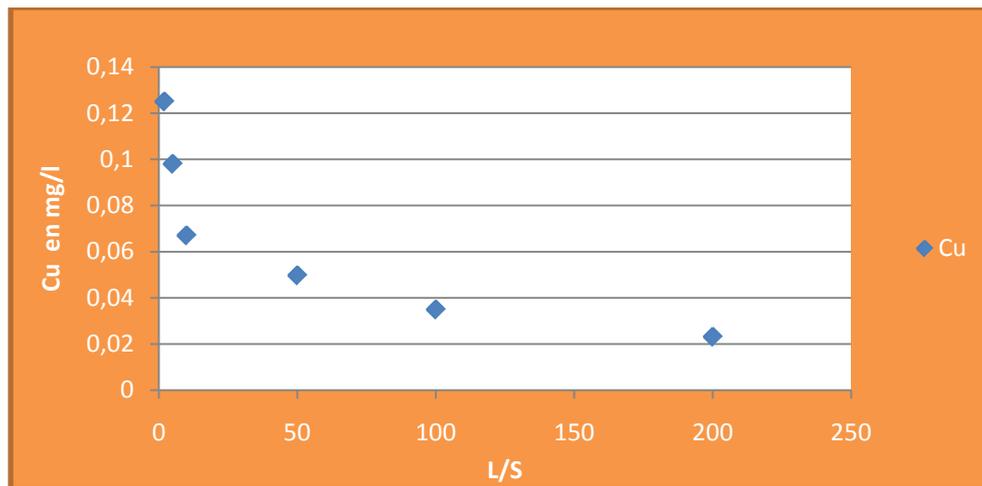


Figure IV-63-Evolution de la concentration du Cuivre en fonction du rapport L/S.

➤ **Nickel**

La solubilisation du Nickel correspondantes à des valeurs de ratio L/S = 2, 5 et 10. Sont très élevées. La solubilité maximale mesurée 63.2 mg/l pour le matériau S/S, donc La solubilité du nickel augmente avec la diminution du rapport L/S et donc avec l'augmentation du pH

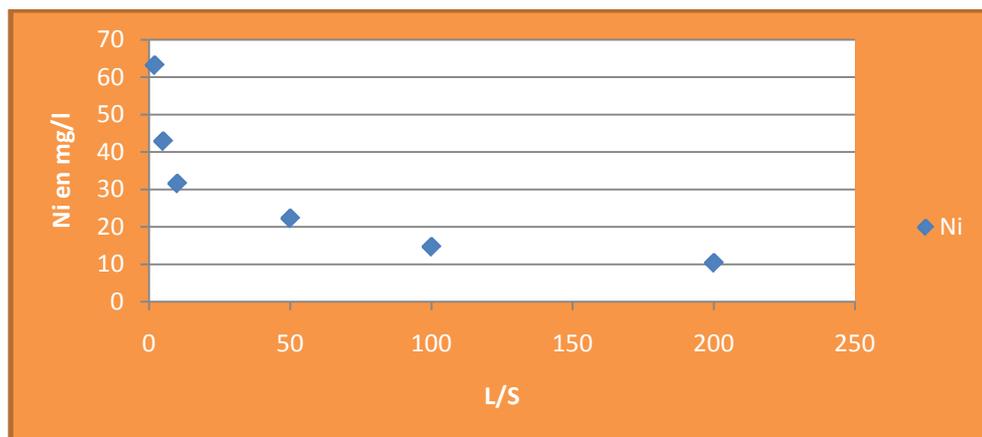


Figure IV-64 Evolution de la concentration du Nickel en fonction du rapport L/S

IV-4-5 Test de lixiviation sur le monolithe (TLM)

La dynamique de relargage a été étudiée sur un matériau s/s en effectuant des tests de lixiviation sur monolithe en utilisant l'eau déminéralisée pour un ratio L/S=10 Cm^3/Cm^2 Ce test met en œuvre selon le protocole expérimental présenté dans le paragraphe dans la partie bibliographique .les concentrations et les flux de relargage d'espèces chimiques suivies (Na, K, Ni, Cr, Pb et Cl^-). Ces résultats sont présentés graphiquement en fonction du temps du contact.

IV-4-5-1 L'évolution du pH

La figure IV-65 montre un niveau de basicité pour le matériau s/s étudiés qui dépasse à peine rapproche du $\text{pH} = 12.3$, cette basicité est due au relargage progressif et continu des espèces tels que le sodium et le potassium qui forment avec l'eau des base alcalins de NaOH et KOH respectivement.

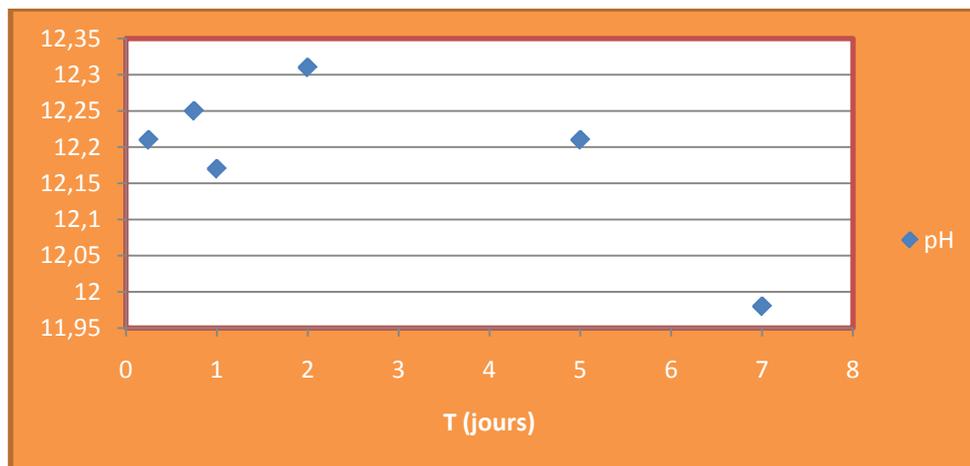


Figure IV-65-Evolution du pH des matériaux en fonction du temps (jours)

IV-4-5-2 Evolution de la conductivité

On constate d'après la figure IV-66 l'évolution de la conductivité est presque identique à celle de pH. La contribution de phénomène de lessivage a augmenté la conductivité au début de la lixiviation, et à la 4^{ème} séquence diminuent car le phénomène de lessivage n'est pas significatif, donc cette force ionique est due seulement aux espèces chimiques relargués.

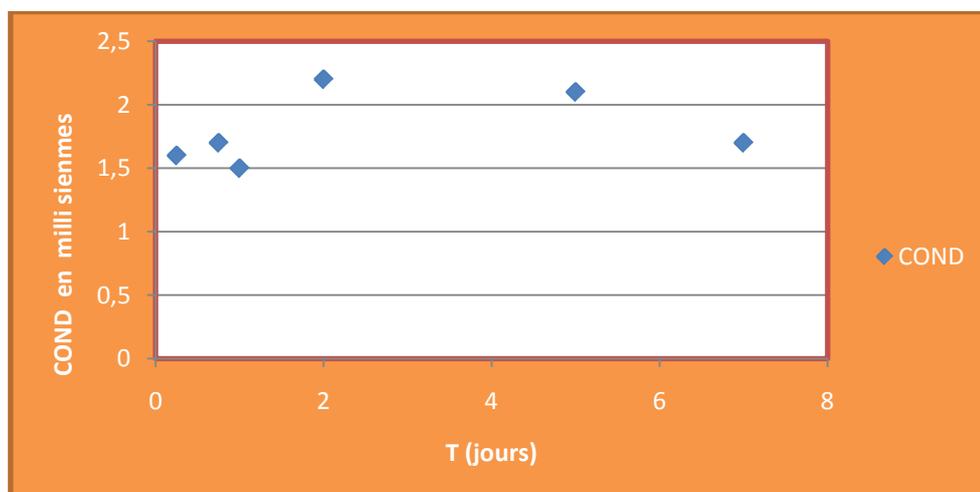


Figure IV-66-Evolution de La conductivité en fonction du temps (jours)

IV-4-5-3 L'évolution des flux relargués par les espèces chimiques en fonction du temps**De contact.**

Les résultats expérimentaux obtenus pour le matériau s/s sont présente dans les figures IV-67 jusqu'à IV-74.

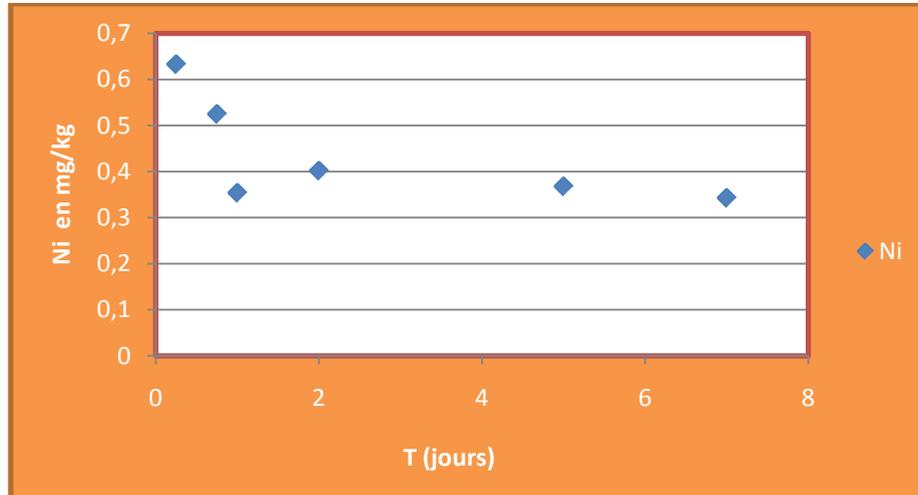


Figure IV-67-Evolution de la concentration du nickel en fonction du temps (jours)

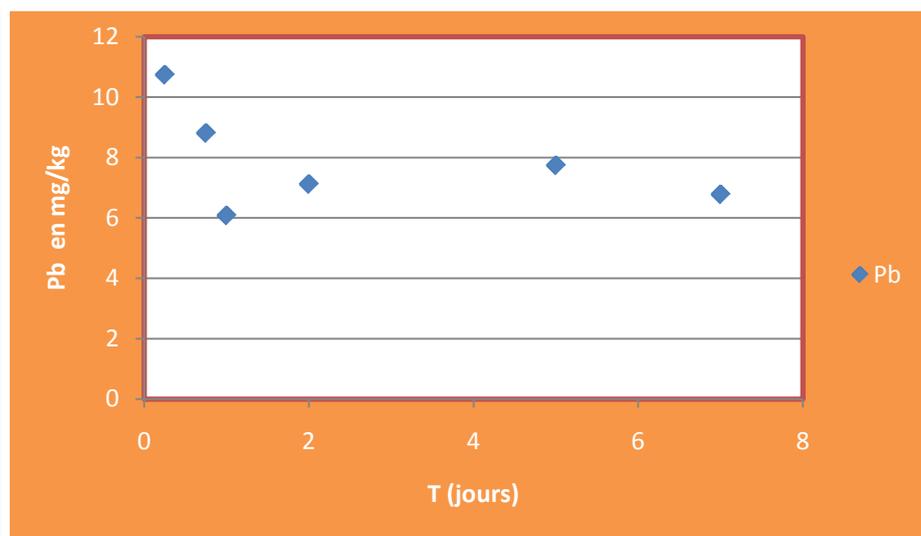


Figure IV-68-Evolution de la concentration du plomb en fonction du temps (jours)

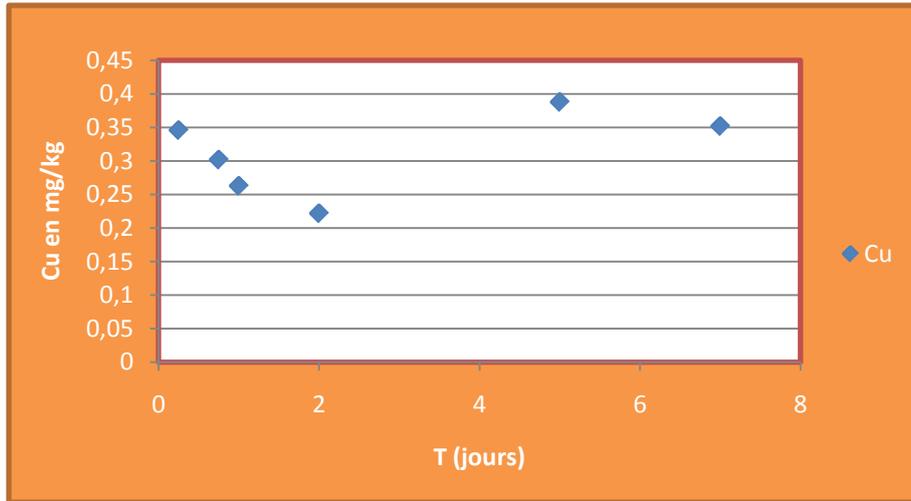


Figure IV-69-Evolution de la concentration du Cuivre en fonction du temps (jours)

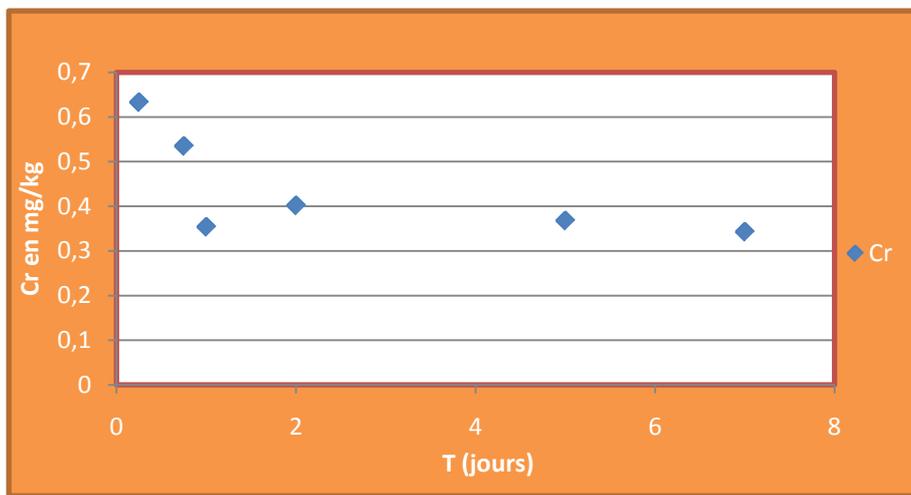


Figure IV-70 Evolution de la concentration du Chrome en fonction du temps (jours)

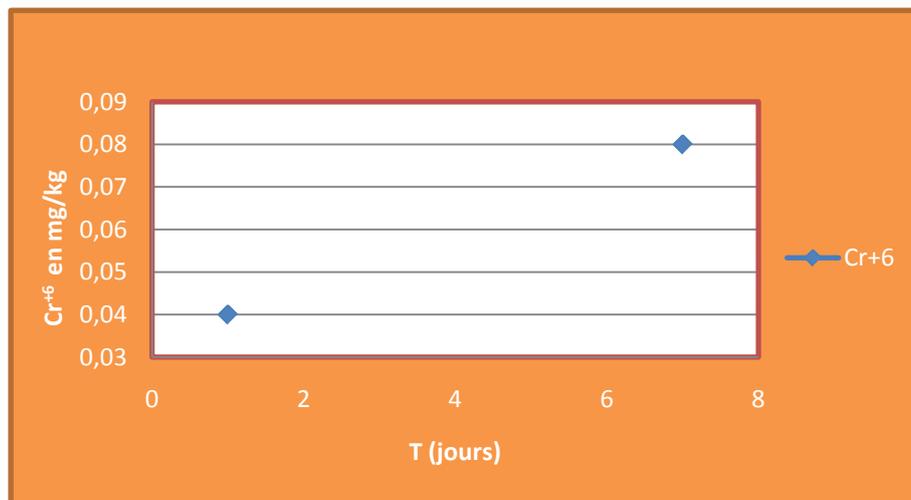


Figure IV-71 Evolution de la concentration du Chrome VI en fonction du temps (jours)

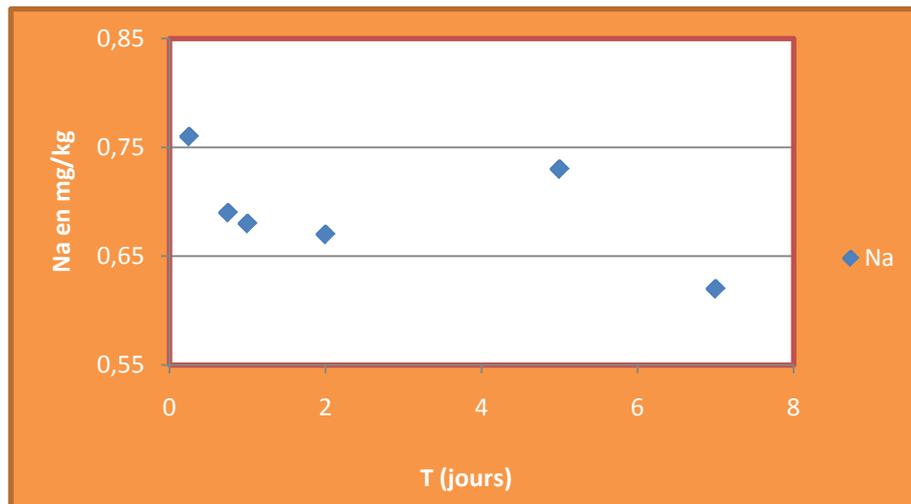


Figure IV-72-Evolution de la concentration du sodium en fonction du temps (jours)

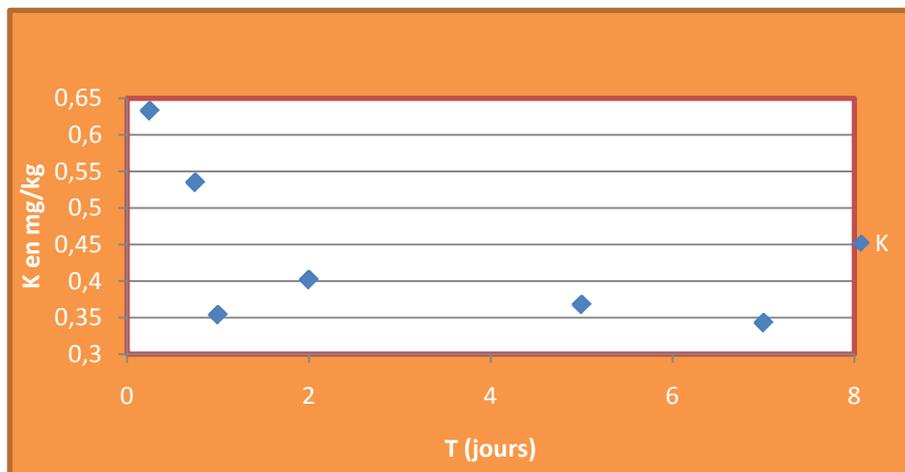


Figure IV-73-Evolution de la concentration du potassium en fonction du temps (jours)

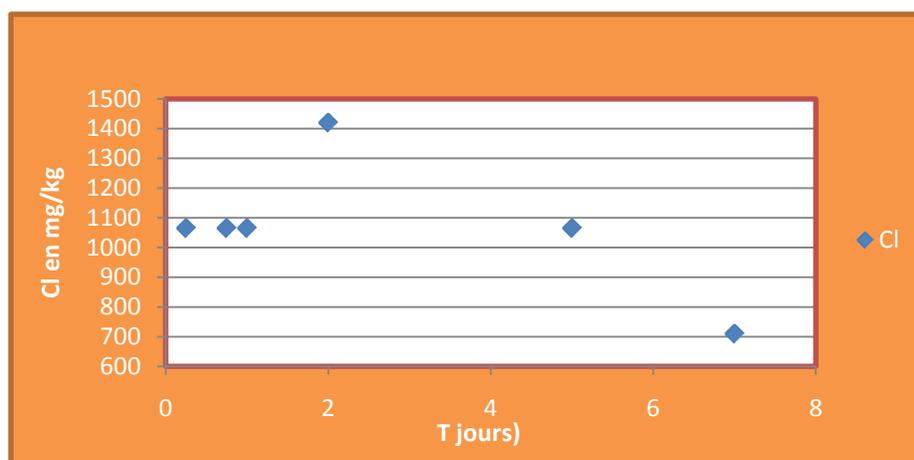


Figure IV-74-Evolution de la concentration du chlore en fonction du temps (jours)

Discussion des résultats

On observe en générale, un début de relargage (les trois premiers points sur les graphiques) de type diffusionnel. Les flux diminuent ensuite à cause d'un phénomène d'épuisement de l'échantillon constaté dans le cas du Na, K, Cl. Dans le cas de ces éléments, le relargage est déterminé à la fois par la diffusion dans les pores et par les équilibres chimiques auxquels ils participent dans le système poreux.

On résume, que les concentrations de plomb et nickel, mesuré pour l'éluât de lixiviation, de matériau s/s sont considérables par rapport aux concentrations de chrome et du cuivre car le plomb est sous la forme d'oxydes Pb, $Pb(OH)_2$ comme il a été confirmé par la DRX qui favorise la formation du complexe le plus soluble dans l'eau qui est $Pb(OH)_3$ de fait que le plomb est relargué en grande quantité ainsi que le nickel. Par contre le chrome et le cuivre sont moins relargués par rapport au plomb et au nickel, car le chrome participe dans l'hydratation des ciments ; il est combiné avec des hydrates de liant hydraulique c'est-à-dire il est piégé dans des hydrates sous forme de K_2CrO_4 ce qui a été confirmé démontré par DRX.

IV -4-6-Le test influence pH (IpH)

IV-4-6-1- Solubilisation en fonction du pH

La solubilisation des espèces chimiques contenues dans le matériau s/s, en fonction du pH, est présentée dans la figure ci-dessous. Selon le comportement en fonction du pH, nous pouvons classer les espèces en deux catégories :

- les espèces non dépendantes du pH (le sodium, le potassium et le chlorure, Cuivre) ;
- les espèces dépendantes du pH (le plomb, le nickel, le chrome)

➤ Nickel

D'après la figure IV-75 on constate que la solubilité du nickel est fortement dépendante du pH, la concentration en solution du Nickel diminue avec l'augmentation du pH.

Zone des pH faibles (pH=2 jusqu'à pH= 4) la concentration de nickel est très élevée (≥ 920 mg/kg) malgré sa diminution à pH=5 et pH=6. Pour la neutralisation acide la concentration reste toujours élevée par rapport à la norme et pour la zone de neutralisation basique à $pH \geq 9$ la concentration diminue progressivement avec la diminution du pH, jusqu'à une valeur de 52 mg/kg à pH=13.

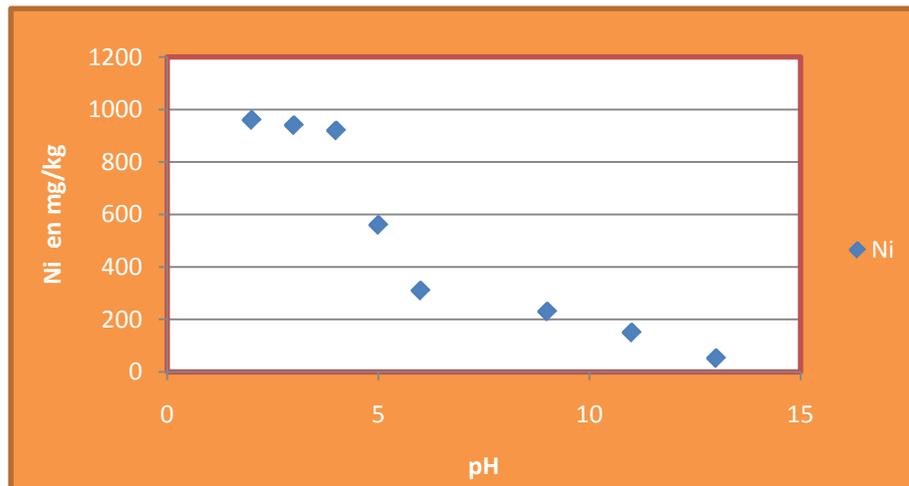


Figure IV-75- Evolution de la concentration du Nickel en fonction du pH

➤ **plomb**

D'après figure IV-76 En remarque La solubilisation du plomb dépend des caractéristiques des liants et du pH des solutions;

Au milieu acide (pH<6) les concentrations du plomb sont importante. Ce résultats du à la spéciation différente du Pb dans le matériau s/s.

Le minimum de solubilisation du plomb semble situé aux alentours de pH=9 à pH=13.

Ce phénomène peut s'expliquer par la désactivation du rôle « liant » vis-à-vis du plomb, en milieu basique.

En rappel, le plomb se présente en milieu basique sous forme de complexe $Pb(OH)_3^-$ ou se précipite sous forme des sulfates, carbonates ou $Pb(OH)_2$ même si on suppose qu'il n'est plus sous forme de PbO après l'hydratation du ciment.

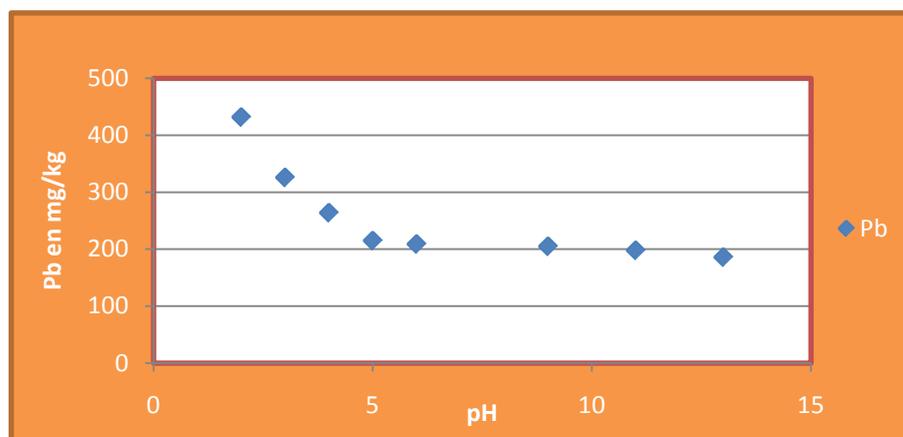


Figure IV-76 Evolution de la concentration du plomb en fonction du pH

➤ Le chrome

D'après la figure IV-77, on constate que la concentration du chrome diminue avec l'augmentation du pH pour le matériau s/s. A cet effet, le milieu acide joue un rôle important pour la solubilisation du chrome, contrairement au milieu basique.

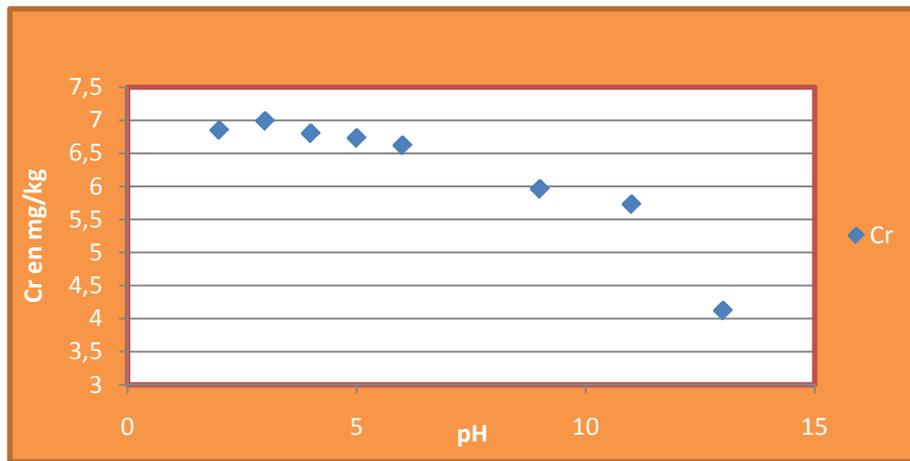


Figure IV-77-Evolution de la concentration du chrome en fonction du pH

➤ Cuivre

D'après la figure IV. On constate que la solubilisation de Cuivre ne dépend pas du pH. Dans ce cas le comportement de cuivre est peut être identifié dans deux zones :

Zone I : $\text{pH} \leq 6$ la où on remarque une augmentation de la concentration avec l'augmentation de pH.

Zone II : $\text{pH} \leq 9$ la ou on remarque une augmentation de la concentration du $\text{pH}=9$ à $\text{pH}=13$ et cela malgré l'augmentation de la concentration mais cette zone reste toujours à des concentrations faibles par rapport à la zone de neutralisation acide.

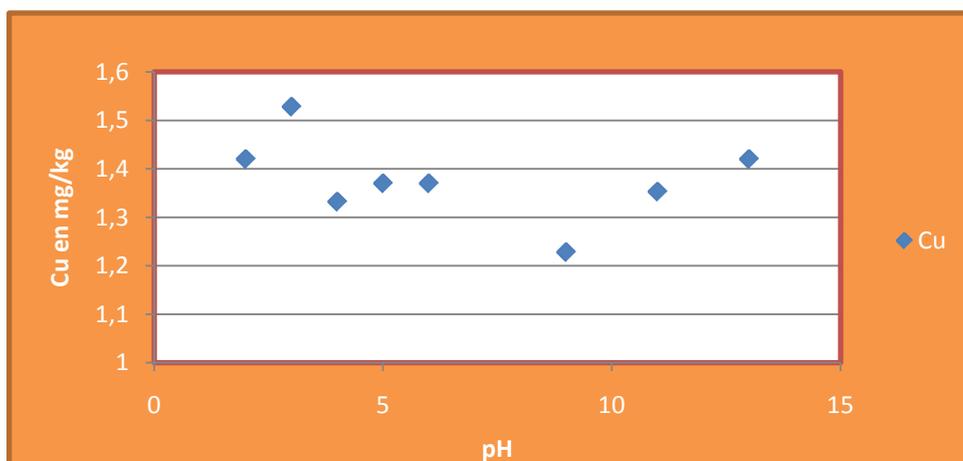


Figure IV-78-Evolution de la concentration du cuivre en fonction du pH

➤ **sodium et potassium**

D'après les figures IV-79, IV-80 en remarque que les solutions contiennent du Na^+ et le K^+ contribuât à l'alcalinité des matériaux, La quantité de Na^+ et K^+ extraite concorde avec l'alcalinité total de matériau s/s, la concentration de Na^+ solubilisé peut être considérée constante, indépendante du pH de l'éluât par contre en remarque que celle de K montre deux niveaux de solubilisation de la région acide (pH=2 à pH= 4) qui donne des concentrations très élevées qu'à celle de la région basique qui sont moins élevées entre le pH=5 et le pH=13.

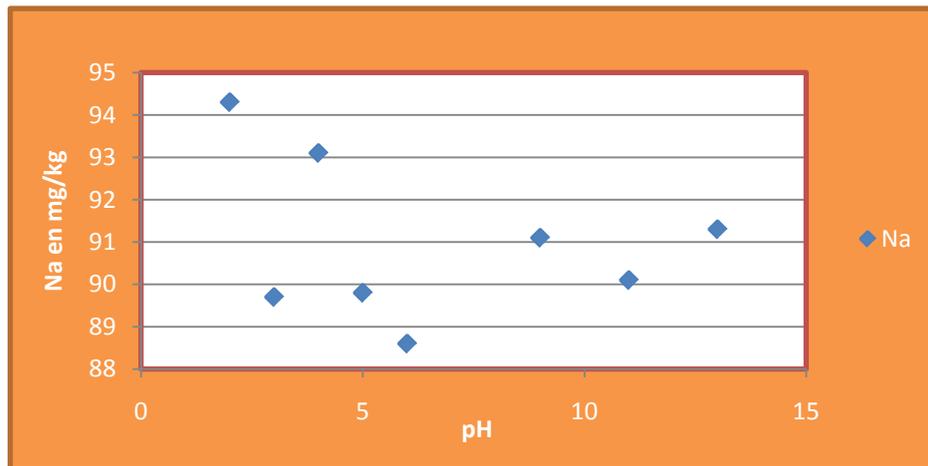


Figure IV-79-Evolution de la concentration du sodium en fonction du pH

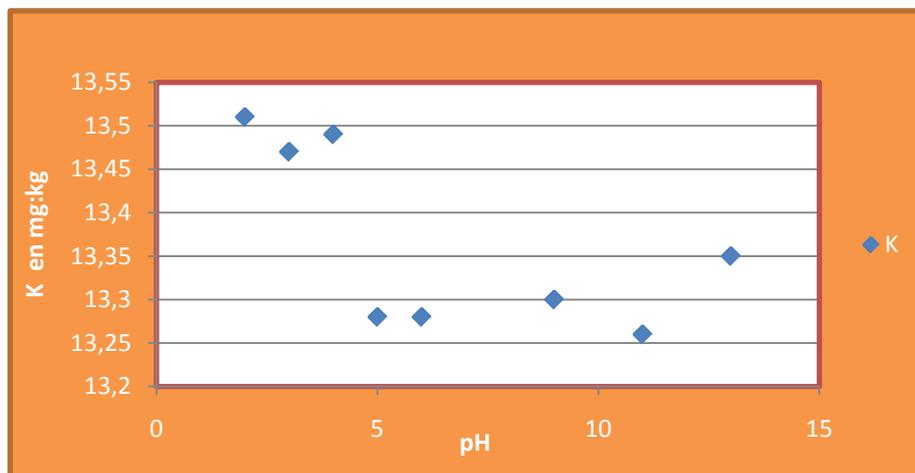


Figure IV-80-Evolution de la concentration du potassium en fonction du pH

➤ **chlore**

D'après la figure IV-81 Le matériaux étudié contiennent des traces de chlorures ils proviennent du liant utilisé. Le comportement du chlorure peut être considéré indépendant du pH. Un minimum de solubilisation est atteint à pH= 13 (195 mg/l).

Pour la région basique, la solubilité augmente légèrement à nouveau mais reste inférieure à celle de la zone acide, ce qui suppose qu'une partie des chlorures est liée à des phases peu solubles en milieu basique.

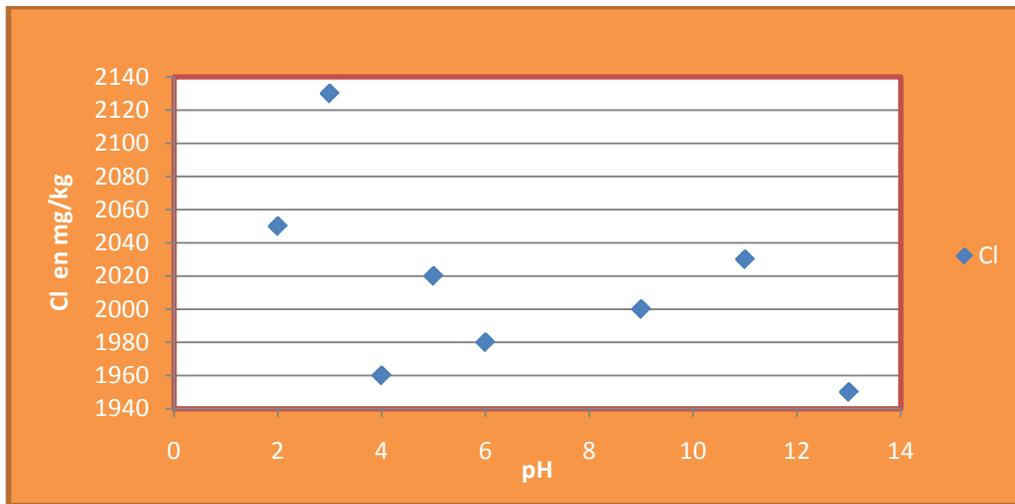


Figure IV-81-Evolution de la concentration du Chlore en fonction du pH

Remarque :

D'une manière générale on remarque une diminution des concentrations des métaux lourds avec l'augmentation du pH (du milieu acide au milieu basique)

Conclusion

Conclusion

Notre étude s'inscrit dans une perspective de prédiction à moyen et à long terme du comportement à la lixiviation, obtenue par la stabilisation/solidification de déchets contenant des métaux lourds en trace. L'objectif de cette étude est l'application d'une méthodologie simple permettant de caractériser le comportement de déchet à la lixiviation.

Des tests de lixiviation réalisés (TCLP, test d'influence de pH sur la solubilisation des polluants (IpH), le test de Eau des Pores (EP) / test de fraction maximale mobilisable (FMM), et le test de lixiviation sur monolithe TLM) visent à déterminer les propriétés intrinsèques et à déterminer le comportement à la lixiviation des polluants en fonction de deux paramètres principaux à savoir: le pH, le ratio L/S.

Les résultats obtenus par les tests pratiqués sur le déchet et les matériaux s/s nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

Les résultats obtenus par DRX mettent en évidence la présence des phases minéralogiques contenant les métaux lourds dans le déchet brut et les matériaux obtenus par le procédé S/S. Il a été observé par le MEB (microscopie électronique à balayage) la présence d'une quantité importante des métaux lourds dans le déchet brut.

Les résultats de la thermogravimétrie (ATG), ont montré la présence dans les matériaux synthétisés des phases minéralogiques d'hydratation à savoir : la portlandite, les silicates de calcium,

D'après les résultats de résistances mécaniques obtenus, on constate que les matériaux stockés pour une même durée, possèdent des résistances mécaniques différentes car leurs propriétés mécaniques sont influencées par la présence des polluants

Les résultats du TLM obtenu montrent que les quantités maximales extraites pour les métaux lourds est Ni =6,15 mg/kg, Pb = 6,78 mg/kg, Cr =0,343 mg/kg, Cu=0,352 mg/kg pour le matériau contenant pour un rapport D/C =0,3, sont largement inférieure à la norme. De ce fait, on conclut que le procédé de solidification/stabilisation adapté pour ce genre de déchet est adéquat et satisfaisant.

A travers une caractérisation chimique et minéralogique du déchet de l'unité BCR on conclut que ce dernier présente un potentiel polluant dangereux et peut être classé parmi le type de déchet ultimes. A cet effet, une méthodologie, afin de remédier à cette problématique, a été proposée. Elle consiste à l'application du procédé de stabilisation/solidification de déchet ultime par liant hydrauliques. Les résultats obtenus par l'application de ce procédé montrent que le déchet incorporé dans les matrices cimentaires est stabilisé/solidifié avec efficacité.

Références bibliographiques

REFERENCE BIBLIOGRAPHYQUES

- [1] : MEHU, J. ET PERRODIN, Y. Etude comparative et critique des normes et procédures Retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés. 128p, Villeurbanne (Fr) 1991.
- [2] : FNADE : Muriel Morcet (mmocet @ cgea.Fr). Éco- profil du stockage des déchets dangereux en sites collectifs en France.
- [3] : Gwenaëlle Brons-Laot thèse en sciences et technique de l'ingénieur, institut national des sciences appliquées de Lyon 2002.
- [4] : Journal officiel de la république algérienne n°27 :4 rabie el aoul 1426 13 avril 2005.
- [5] : Dahir n ° 1-06-153 du 30 chaoual 1427 portant promu législation de la loi n ° 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination. (B.O. n ° 5480 du 7 décembre 2006).
- [6] : Catherine Fantozzi-Merk, Thèse en sciences et Technique du déchet, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003
- [7] : Ahmed ADDOU traitement des déchets valorisation, élimination. Ouvrage édition
- [8] : ESABILLE MARTIN et LAURENT CHATEAU Stabilisation /Solidification –Stockage de déchet dangereux, décembre 2006
- [9] : Apichat IMYIM, Méthodologie d'évaluation en environnementale des déchet stabilises/solidifiés par liants hydrauliques . Thèse en science et techniques du déchet, p 32,63 et 65.institut national des sciences appliquées, Lyon, 2000
- [10]: Agence Française de Normalisation. Déchets - Détermination du caractère solide massif. Normalisation Française. N° X31-212. Paris : AFNOR, 1994. 15 p.
- [11] : Agence Française de Normalisation. Déchets - Essai de lessivage d'un déchet solide Initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation Française. N° X31-211.Paris : AFNOR, 1994. 13 p.
- [12] : Arrêtés du 18 février 1994. Journal officiel de la République Française, 26 avril 1994, NOR : ENVP9430072A et 3A, p. 6117-24.)
- [13] : A Jean-Emmanuel Aubert LMDC. INSA/UPS. 135, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex
- [14]: Alunno et Medici, 1995 ; Conner et Hoeffner, 1998 ; Malviya et Chaudhary, 2006),
- [15]: WILES, C.C. A review of solidification/stabilization technology. Journal of Hazardous

Materials, 1987, N° 14, p. 5-21.

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

[17]: Apichat IMYIM, Méthodologie d'évaluation en environnementale des déchet stabilises/solidifies par liants hydrauliques . Thèse en science et techniques du déchet, p 32,63 et 65.institut national des sciences appliquées, Lyon, 2000

[18]: Q.Y. Chen a, M. Tyrer b, C.D. Hills c, X.M. Yang a, P, Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation A review .p391,University of Greenwich, Chatham.Maritime,2008.

[19]: karim moussaceb ET Djoudi merabet, homogenization and management of cement quality from Raw materials to the finished product using à numerical method of mixture calculation, Arab J-Sci Eng, 2012,vol 37,pp.41-57.

[20]: Spence, R. D., Gilliam, T.M., Mrgane, I.L., and Osborne, S. C. Stabilization/solidification of wastes containing volatile organic compounds in commercial cementitious waste forms. In: Gilliam, M., Wiles, C. C., Stabilization and solidification of Hazardous, Radioactive, and mixed wastes. Philidephia: ASTM, 1992, pp. 61-72.

[21]: Conner, J. R., cotton. S., and lear, P. R. Chemical stabilization of contaminated soils and sludges using cement and cement by-products. In: proceeding of first International symposium: "cement Industry to waste Management". 1992, pp. 73-97.

[22] : REGOURD, M. L'hydratation du ciment Portland. In : Le béton hydraulique. Edited by J. BARON et R. SAUTEREY. Paris: Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1982. p. 193-221.

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

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

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

[26]: Murat, M., Sadok, E.H., (1990) Role of foreign Cations in solution on the hydration

Kinetics of high alumina cement. In: R. Mangabhai, Cement aluminate (Ed. by R. Mangabhai), pp. 155-166. E. & F.N. Spon, London.

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

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

[29]: Godbee, H.W. et Joy, D.S. Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids To the environment. Part 1: Background and theory. ORNI-4962 (1975).

[30]: Q.Y. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang, P. Carey. immobilization of heavy metal in cement-based solidification / stabilization : a review. Waste Management, ELSEVIER, 2008, 14p.

[31] : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques Édition : 2010-09-08

[32] : PAPADAKIS, M. and VENUAT, M. Réaction d'hydratation. In : Fabrication et utilisation des liants hydrauliques, 2ème Edition, chapitre 9, 1966, pp.187-205.

[33] : Dr .KARIM MOUSSACEB , optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, application aux cimenteries Algériennes, laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés Thèse Doctorat, université de Bejaia 2007

[34]: Imyim, A., Moszkowicz, P., Tiruta-Barna, L., Sanchez, F., Barna, R., and Mehu, I. Mise au point d'une boîte A outils de tests de lixiviation pour l'évaluation du flux de polluants émis d'un déchet solide .Déchets-Sciences et Techniques, vol. 18, 2000. pp. 15-23.

[35]: EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION CEN/TC292/WG6. Basic characterization tests for leaching behaviour – influence of pH under steady State conditions – Draft European pre standard N 137. NNI, 1998. 17 p.

[36] : Agence Française de Normalisation Qualité des sols: Sols, sédiments, boues de

Station d'épuration. Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acides n°X31-151, 1993, p. 7-7.

[37]: Bhatti,J.I. A Review of the application of thermal analysis to cement-admixture systeme Thermochemica Acta , 1991, V°02, 313 p.

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

[39] : VIOLAINE MIJNO, Thèse N° [7-2007], Modification de la composition de déchets Métallifères, miniers et industriels, stabilisés par liant hydrauliques et soumis à des Tests de lixiviation, le mars 2007, p 65.

[40] :J.RODIER (Analyses des eaux naturelles eaux résiduaires eaux de mer) 7^{ème}Edition DUNOD .1984

[41] : Moudilou, E., 2000. Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents En traces dans les matrices cimentaires. Matériaux Minéraux Thesis, Université d'Orléans, Orléans, pp. 218.

[42] : Thèse en science et techniques du déchet/2000.institut national des sciences appliquées de lion Apichat IMYIM).

[43]: Agence Française de Normalisation – Méthodes d'essai des ciments-partie 1: détermination des résistances mécaniques n°NF EN 196-1,25P.

[44]: karim moussaceb ET Djoudi merabet, influence of leaching conditions on the release kinetics of chromium and Nickel from solidified/stabilized Cermentitious materials, Environnemtd technology, taylor and francis,2012,vol 4 N°12,pp.1-10.

Annexes

Tableau -I Résistance mécanique à la Compression (R_c) et à la flexion (R_f) mesurées pour les six matériaux préparés à 7 jours

échantillon	nombre d'essai	D/C	Rc Mpa	Rtf (Mpa)
E (T)	1	0	39.12	4.18
E(0,1)	1	0,1	20.58	1.96
E (0,2)	1	0,2	22.58	2.15
E (0,3)	1	0,3	23.96	2.64
E (0,45)	1	0,45	16.43	2.44

Tableau-II Résultats Résistance mécanique à la Compression (R_c) et à la flexion (R_f) mesurées pour les six matériaux préparés à 28 jours

échantillon	nombre d'essai	D/C	Rc Mpa	Rtf (Mpa)
E (T)	1	0	52.23	4.76
E(0,1)	1	0,1	22.36	2.08
E (0,2)	1	0,2	24.41	2.55
E (0,3)	1	0,3	26.59	2.97
E (0,45)	1	0,45	18.98	2.61

Résultats pour test TCLP

Tableau -I Résultats obtenue pour le chrome

Le chrome : Cr				
Résultats à 7 jours				
Nom de l'échantillon	Concentration de l'élément en mg/l	Concentration de l'élément en mg/kg	Le % retenu	Norme en mg/Kg
Pate (T)	1.062	21.24	99.80	70
Pate (0.1)	1.790	35.80	99.67	70
Pate (0.2)	2.825	56.50	99.49	70
Pate (0.3)	2.776	55.52	99.50	70
Pate (0.45)	1.366	27.32	99.75	70
Résultats à 28 jours				
Pate (T)	0.628	12.56	99.88	70
Pate (0.1)	0.795	15.90	99.85	70
Pate (0.2)	0.898	17.96	99.84	70
Pate (0.3)	0.760	15.20	99.86	70
Pate (0.45)	0.828	16.56	99.85	70

Tableau-II Résultats obtenue pour le cuivre

Le cuivre : Cu				
Résultats à 7 jours				
Nom de l'échantillon	Concentration de l'élément en mg/l	Concentration de l'élément en mg/kg	Le % retenu	Norme en mg/Kg
Pate (T)	0.0567	1.134	96.09	100
Pate (0.1)	0.1363	2.726	90.6	100
Pate (0.2)	0.3469	6.938	76.07	100
Pate (0.3)	0.2246	4.492	84.51	100
Pate (0.45)	0.1063	2.126	92.67	100
Résultats à 28 jours				
Pate (T)	0.0421	0.842	97.09	100
Pate (0.1)	0.1072	2.114	92.71	100
Pate (0.2)	0.2862	5.722	80.26	100
Pate (0.3)	0.1685	3.27	88.72	100
Pate (0.45)	0.0972	1.944	93.29	100

Tableau-III Résultats obtenue pour le nickel

Le nickel : Ni				
Résultats à 7 jours				
Nom de l'échantillon	Concentration de l'élément en mg/l	Concentration de l'élément en mg/kg	Le % retenu	Norme en mg/Kg
Pate (T)	64.12	1282.40	90.63	40
Pate (0.1)	190.42	3808.40	72.18	40
Pate (0.2)	184.25	3685	73.08	40
Pate (0.3)	140.74	2814.80	81.74	40
Pate (0.45)	180.61	3612.20	73.62	40
Résultats à 28 jours				
Pate (T)	51.23	1024.60	92.51	40
Pate (0.1)	144.28	2885.60	81.28	40
Pate (0.2)	137.76	2755.20	79.87	40
Pate (0.3)	100.04	2000.80	85.38	40
Pate (0.45)	149.20	2984	78.20	40

Tableau -IV Résultats obtenue pour le plomb

Le plomb : Pb				
Résultats à 7 jours				
Nom de l'échantillon	Concentration de l'élément en mg/l	Concentration de l'élément en mg/kg	Taux du déchet relargue en %	Norme en mg/Kg
Pate (T)	0.333	6.66	99.91	50
Pate (0.1)	76.51	1530.20	80.03	50
Pate (0.2)	61.36	1227.20	83.98	50
Pate (0.3)	57.68	1153.6	84.94	50
Pate (0.45)	99.77	1995.4	73.96	50
Résultats à 28 jours				
Pate (T)	0.298	5.96	99.92	50
Pate (0.1)	65.97	1319.40	82.78	50
Pate (0.2)	50.69	1013.80	86.77	50
Pate (0.3)	45.52	910.40	88.12	50
Pate (0.45)	72.75	1455	81.01	50

Tableau -V Résultats obtenue pour le chrome VI

Le chrome hexavalent : Cr ⁺⁶				
Résultats à 7 jours				
Nom de l'échantillon	Concentration de l'élément en mg/l	Concentration de l'élément en mg/kg	Le % retenu	Norme en mg/Kg
Pate (T)	-	-	-	5
Pate (0.1)	0.476	9.52	90.95	5
Pate (0.2)	0.356	7.12	93.23	5
Pate (0.3)	0.320	6.40	93.91	5
Pate (0.45)	0.498	9.96	90.53	5
Résultats à 28 jours				
Pate (T)	-	-	-	5
Pate (0.1)	0.0486	0.972	99.07	5
Pate (0.2)	0.0513	1.026	99.02	5
Pate (0.3)	0.0221	0.442	99.58	5
Pate (0.45)	0.0739	1.478	98.59	5

Tableau -VI Résultats obtenue pour le chlore

le chlore : Cl				
Résultats à 7 jours				
Nom de l'échantillon	Concentration de l'élément en mg/l	Concentration de l'élément en mg/kg	Le % retenu	Norme en mg/Kg
Pate (T)	142	2840	89.47	100
Pate (0.1)	142	2840	89.47	100
Pate (0.2)	142	2840	89.47	100
Pate (0.3)	213	4260	84.21	100
Pate (0.45)	284	5680	78.94	100
déchet	1349	26980	-	100
Résultats à 28 jours				
Pate (T)	142	2840	89.47	100
Pate (0.1)	142	2840	89.47	100
Pate (0.2)	177.50	3550	86.84	100
Pate (0.3)	319.50	6390	76.31	100
Pate (0.45)	213	4260	84.21	100

Tableau-VII Résultats obtenus pour le potassium

le potassium : K			
Résultats à 7 jours			
Nom de l'échantillon	Concentration de l'élément en mg/l	Concentration de l'élément en mg/kg	Le % retenu
Pate (T)	0.09	1.80	87.05
Pate (0.1)	0.277	5.54	60.14
Pate (0.2)	0.255	5.10	63.30
Pate (0.3)	0.289	5.78	58.41
Pate (0.45)	0.295	5.9	57.55
déchet	0.695	13.9	-
Mise en solution	0.898	17.96	-
Résultats à 28 jours			
Pate (T)	0.12	2.4	82.73
Pate (0.1)	0.281	5.62	59.56
Pate (0.2)	0.272	5.44	60.86
Pate (0.3)	0.299	5.98	56.97
Pate(0.45)	0.302	6.04	56.54

Tableau-VIII Résultats obtenue pour le sodium

	Le sodium a $\lambda=589$ nm	
	Concentration de l'élément en mg/kg	
Nom de l'échantillon	7 jours	28 jours
témoin	130.684	130.684
E (0 ,1)	103.28	85.022
E (0,2)	66.757	75.022
E (0,3)	75.890	139.817
E (0,45)	112.420	103.287
déchet	85,022	
Mise en solution par attaque acide	103,287	

Tableau-IX Résultats obtenue pour le PH et la conductivité

échantillon	l'évolution du PH		la conductivité	
	à 7 jours	à 28 jours	à 7jours	à 28 JOURS
déchets	8.115	-	9.79	-
E (0 ,1)	12.590	12,4	12.975	12.80
E (0,2)	12.520	12,41	12.185	12.36
E (0,3)	12.245	12,20	12,15	12.29
E (0,45)	12.095	11.96	11.86	12.11

Résultats obtenue pour FMM et Ep.

Tableau-I les résultats obtenus pour le Cr, Ni, Cu et le Plomb

Rapport L/S	Concentration en mg/l				Concentration en mg/kg			
	Cr	Ni	Cu	Pb	Cr	Ni	Cu	Pb
2	0.125	63.2	0.1186	30.52	0.25	126.4	0.237	61.04
5	0.098	42.9	0.0952	24.3	0.49	214.5	0.476	121.5
10	0.067	31.6	0.0763	18.7	0.67	316	0.763	187
50	0.0497	22.3	0.0585	16.83	2.485	1115	2.925	841.5
100	0.0349	14.7	0.0447	10.5	3.49	1470	4.47	1050
200	0.0231	10.4	0.0238	6.4	4.62	2080	4.76	1280

Tableau-II les résultats obtenue pour le Na, K et Cl

Rapport L/S	Concentration en mg/l			Concentration en mg/kg		
	Na	K	Cl	Na	K	Cl
2	10.58	1.093	238	21.16	2.186	476
5	8.42	0.875	200	42.1	4.375	1000
10	7.23	0.652	177	72.3	6.52	1770
50	6.15	0.536	141	307.5	26.8	7050
100	5.28	0.441	126	528	44.1	12600
200	3.62	0.398	106	724	79.6	21200

Tableau -III les résultats obtenus pour le pH et la conductivité

Rapport L/S	PH des solutions	La conductivité en milli-Siemens
2	13.15	17.9
5	13.04	13.1
10	13.02	10.9
50	12.92	8.1
100	12.85	6.5
200	12.52	4.2

Résultats obtenue pour TLM

TABLEAU .I.1 les concentration du Na, K et le Chlore

Temps (jours)	Concentration en mg/l			Concentration en mg/kg		
	Na	Cl	K	Na	Cl	K
0,25	0.076	106.5	0.262	0.76	1065	2.62
0,75	0.069	106.5	0.261	0.69	1065	2.61
1	0.068	106.5	0.263	0.68	1065	2.63
2	0.067	142	0.269	0.67	1420	2.69
5	0.073	106.5	0.261	0.73	1065	2.61
7	0.062	71	0.246	0.62	710	2.46

Tableau.2 les résultats obtenus pour la Cr, Ni, Cu et le Plomb

Temps (jours)	Concentration en mg/l				Concentration en mg/kg			
	Cr	Ni	Cu	Pb	Cr	Ni	Cu	Pb
0,25	0.0633	1.021	0.0346	1.074	6.33	10.21	0.346	10.74
0,75	0.0535	0.94	0.0302	0.831	0.535	9.40	0.302	8.31
1	0.0354	0.592	0.0263	0.608	0.354	5.92	0.263	6.08
2	0.0402	0.661	0.0222	0.712	0.402	6.61	0.222	7.12
5	0.0368	0.533	0.0388	0.774	0.368	5.33	0.388	7.74
7	0.0343	0.615	0.0352	0.678	0.343	6.15	0.352	6.78

Tableau-III les résultats obtenus pour le pH et la conductivité

Temps (jours)	PH des solutions	Conductivité en milli-Siemens
0,25	12.21	1.6
0,75	12.25	1.7
1	12.17	1.5
2	12.31	2.2
5	12.21	2.1
7	11.98	1.7

Résultats du test influence pH (IPH)

Tableau-I les concentrations du Na, K et le chlore

PH	Concentration en mg/l			Concentration en mg/kg		
	Na	K	Cl	Na	K	Cl
2	9.43	1.351	205	94.3	13.51	2050
3	8.97	1.347	213	89.7	13.47	2130
4	9.31	1.349	196	93.1	13.49	1960
5	8.98	1.328	202	89.8	13.28	2020
6	8.86	1.328	198	88.6	13.28	1980
9	9.11	1.33	200	91.1	13.30	2000
11	9.01	1.326	203	90.1	13.26	2030
13	9.13	1.335	195	91.3	13.35	1950

Tableau-II les résultats obtenus pour le Ni, Cr, Cu et le Plomb

PH	Concentration en mg/l				Concentration en mg/kg			
	Ni	Cr	Cu	Pb	Ni	Cr	Cu	Pb
2	96	0.685	0.142	43.2	960	6.85	1.420	432
3	94	0.699	0.1528	32.6	940	6.99	1.528	326
4	92	0.68	0.1332	26.4	920	6.8	1.332	264
5	56	0.673	0.137	21.5	560	6.73	1.370	215
6	31	0.662	0.137	20.9	310	6.62	1.370	209
9	23	0.596	0.1228	20.5	230	5.96	1.228	205
11	15	0.573	0.1353	19.8	150	5.73	1.353	198
13	5.2	0.412	0.142	18.6	52	4.12	1.42	186

Résumé

Le traitement des déchets solidifiés/stabilisés à base d'un liant hydraulique, en utilisant le test TCLP prend de l'importance comme option de la remédiation des sols contaminés.

En effet, la TCLP parmi les diverses techniques utilisées pour étudier la mobilité des polluants dans le liquide et le solide.

L'objectif visé dans cette étude consiste à déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques du matériau étudié et l'influence d'un nombre restreint de paramètres sur le comportement à lixiviation.

Les matériaux étudiés étaient des mortiers à base de ciment CPA dopé des polluants réels de l'unité BCR.

Les analyses principales effectuées dans cette étude la DRX, IR, MEB, ATG qui nous a permis d'identifier les principales phases cristallisées et les fonctions chimiques du matériau et le TCLP pour évaluer le taux de relargage.

Les résultats de ces tests nous permettent de dire que la stabilisation/solidification est efficace pour ce déchet réel.