



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Filière : Génie Minier

Option : Valorisation des Ressources Minérales

Présenté par : M^{elle} TAKERKART Lamia

Thème

**Stabilisation/Solidification d'un déchet issu
de l'entreprise « ENIEM » par un liant
hydraulique**

Soutenu le 29 /09 /2022 devant le jury composé de :

Président	M ^f MAZA Mustapha	Professeur	U.A.M.Bejaia
Encadrant	M ^f MOUSSACEB Karim	Professeur	U.A.M.Bejaia
Examineur	M ^f AYADEN Brahim	Maitre-assistant	U.A.M.Bejaia
Co-Encadrant	M ^{elle} Araoun Fatima	Doctorante	U.A.M Bejaia

Promotion : 2021-2022

Liste d'abréviation

ENIEM : Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager

DMA : Déchets ménagers et assimilés

CSDU : Centres de stockage des déchets ultimes

DIB : Déchets industriels banals

DIS : Déchets industriels spéciaux

BSDD : Bordereau de suivi des déchets dangereux

S/S : Stabilisation / Solidification

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : Charbon actif en grain

IUPA : International union of pure applied chemistry

FX : Fluorescence x

IR : Spectroscopie infrarouge

SAAF : Spectroscopie d'adsorption atomique a flamme

IpH : Test de l'influence de PH

TLM : Teste de lixiviation sur monolithe

EP : Estimation de la composition initiale de l'eau des pores

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Proportion des différents types de déchets de l'entreprise

Figure I.2 : Représentation graphique de la composition des déchets ménagers en Algérie

Figure I.3 : Gestion des déchets hospitaliers

Figure I.4 : déchets inertes

Figure I. 5 : Déchets spéciaux, matériaux construction et matériaux peintures

Figure I. 6 : Les différents types des déchets

Figure I.7 : Illustration générale de la définition de l'éco-compatibilité

Figure I. 8 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique

Figure I.9 : Charbon actif en Poudre

Figure I.10 : Charbon actif en grain

Figure I.11 : Charbon actif en fibre

Figure I.12: Représentation schématique des microstructures du charbon actif

Figure I.13 : Une feuille de graphène

Figure I.14 : Représentation schématique de la surface interne et externe du charbon Actif

Figure I.15 : Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant

Chapitre II

Figure II.1 : Coupe représentative de la composition d'un lit de séchage

Figure II.2. Fabrication des mortiers

Figure II.3. Mortier en céramique

Figure II.4. Broyeur à lames

Figure II.5. Principe de quartage

Figure II.6. Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire

Figure II.7. Appareil de la diffraction des rayons X (DRX)

Figure II.8. Analyseur par fluorescence X portable

Figure II.9. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

Figure II.10. Spectromètre infrarouge

Figure II.11. Schéma de principe fonctionnement de la SAA

Figure II.12. Préparation des échantillons

Figure II.13. Test de TLM

Figure II.14. Echantillons de test EP

Chapitre III

Figure III.1. Diffractogramme du déchet analysé

Figure III.2. Spectre infrarouge du déchet de l'unité ENIEM

Figure III.3. Diffractogramme de la formulation analysée

Figure III.4. Spectre infrarouge de la formulation

Figure III.5. Evolution de la concentration du zinc en fonction du pH pour le matériau S/S

Figure III.6. Evolution de la concentration du plomb en fonction du pH pour le matériau S/S

Figure III.7. Evolution de la concentration du nickel en fonction du pH pour le matériau S/S

Figure III.8. Evolution de concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S

Figure III.9. Evolution de concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S

Figure III.10. Evolution de concentration du nickel en fonction du temps pour le matériau S/S

Figure III.11. Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM pour le matériau S/S

Figure III.12. Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM pour le matériau S/S

Figure III.13. Évolution de concentration du nickel selon les tests EP et FMM pour le matériau S/S

LISTE DES TABLEUX

Chapitre I

Tableau I.1 : valeurs limites des critères d'admission des déchets dans un centre de stockage de déchets ultimes dangereux après Stabilisation/Solidification

Tableau I.2 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC

Chapitre II

Tableau II.1. Caractéristiques techniques de ciment portland

Tableau II.2. Formulation réalisée à base du ciment CPA

Chapitre III

Tableau III.1. Résultats de fluorescence x du déchet

Tableau III.2. Identification des bandes observées sur spectres IR pour le déchet

Tableau III.3. Résultats de fluorescence x de la formulation

Tableau III.4. Identification des bandes observées sur spectres IR pour la formulation

INTRODUCTION

Le domaine sur lequel porte cette recherche a trait à l'environnement et plus particulièrement à l'écologie industrielle et la valorisation des déchets.

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

Cependant, il est indispensable que le choix des modes d'élimination ou de traitement repose sur la quantité et la qualité des déchets. Il existe cinq grandes stratégies de gestion des déchets industriels [1]. Les deux premières concernent l'arrêt de la production d'un déchet donné et 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 rejet éco-compatible et du recyclage ou de la réutilisation. Elles s'adressent aux déchets dont la quantité a été réduite ou aux "irréductible" par les deux premières voies. Non seulement ces quatre stratégies ne permettent pas de gérer tous les déchets, mais elles conduisent inmanquablement à générer des déchets secondaires. La dernière stratégie consiste à stocker les déchets. Elle s'adresse aux déchets exclus (déchets ultimes dangereux) et aux déchets secondaires issus des quatre précédentes stratégies.

La loi algérienne sur l'élimination et le traitement des déchets ne prévoit aucun procédé de stockage des déchets ultimes de manière définitive. La sévérité des nombreuses normes d'acceptation des déchets ultimes en centre de stockage où en décharge a permis l'essor des procédés physico-chimiques d'inertage, notamment par l'utilisation de la technique de stabilisation/solidification par les liants hydraulique (notamment le ciment).

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

Les déchets stabilisés/solidifiés (S/S) par les liants hydrauliques peuvent représenter une source de pollution dans les milieux de stockage ou de valorisation.

La pollution provoquée par ces déchets impose une durabilité sur des périodes longues jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés mettant une valorisation avantageuse dans le futur. Car ces déchets S/S sont influencés non seulement par les chargements mécaniques mais aussi par l'échelle du temps à prédire et de l'ordre de quelques centaines d'années. Ces échelles de temps nécessitent une connaissance approfondie des mécanismes physico-chimiques qui sont à l'origine de la dégradation de ces matériaux cimentaires contenant des déchets toxiques [2].

Dans le présent travail de recherche, nous étudions la possibilité de confinement des déchets de l'Industrie électroménager (ENIEM) par le procédé de stabilisation/solidification par les liants hydrauliques (ciment Portland). Notre objectif est de comprendre le comportement des déchets soumis à des milieux chimiquement agressifs afin de prédire la pérennité de confinement des déchets ou la valorisation de ce dernier en le stabilisant dans une matrice cimentaire dans la fabrication des ciments par exemple. Ce mémoire est divisé en trois chapitres répartis comme suit :

- **Chapitre I** : sera consacré à une synthèse bibliographique sur les généralités, qui se divise à son tour en trois parties :

- **Partie I.1** : Généralités sur les déchets et les techniques de traitement
- **Partie I.2** : généralités sur le charbon actif
- **Partie I.3** : Généralités sur l'adsorption

- **Chapitre II** : sera consacré à la partie expérimentale en premier lieu nous présentons les matériaux d'étude et les formulations adoptées ensuite nous décrirons les différentes techniques d'analyse employées pour caractériser le déchet et évaluer l'effet de l'ajout des déchets sur les propriétés mécaniques des formulations étudiées.

- **Chapitre III** : nous présenterons les résultats obtenus lors de la campagne expérimentale menée sur le déchet de l'industrie de fabrication d'électroménagère ENIEM, les matériaux cimentaires sains et d'autre contenant différentes proportions de déchet. Et discuter les résultats trouvés. Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion.

CHAPITRE I

PARTIE 1 : GENERALITES SUR LES DECHETS

I.1.1. Notions sur les déchets

La réglementation algérienne de 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets – loi N° 01-19 Article 3, ajoute une obligation à la définition de la loi N° 83- 03 de 08 février 1983 qui devient à son tour «tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer » [2].

« Un déchet » donc est un objet en fin de vie ou une substance ayant subi une altération physique ou chimique, qui ne présente alors plus d'utilité ou est destiné à l'élimination. Le mot vient de l'ancien français « déchiet » ou « déchié », soit « la quantité perdue dans l'usage d'un produit », ce qui en reste après son utilisation [3]. Pour mieux les traiter, ils sont classés par catégorie en fonction de leur nature, de leur provenance ou encore de leur caractère plus ou moins toxique.

I.1.2. Définition

Les différents acteurs s'impliquent dans la gestion de l'environnement ont tenté de donner une définition au mot déchet. Il existe en réalité plusieurs définitions qui correspondent chacune à un objectif particulier. Chaque définition vise pour un groupe d'acteur à établir l'ensemble des objets qui devront faire l'objet d'un comportement particulier ou d'une attention particulière, mais c'est en dernier lieu la définition légale qui devra servir de référence.

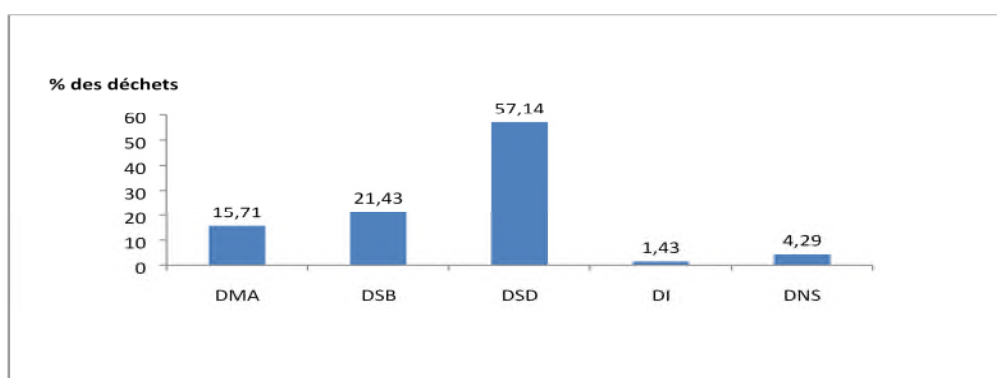


Figure I.1 : Proportion des différents types de déchets de l'entreprise

□.1.3. Classification des déchets

Dans les pays industrialisés, les déchets ont toujours été référencés empiriquement sur la base de cinq principales approches complémentaires :

- Le danger ou l'absence de danger présumé (déchets dangereux, toxiques, non dangereux, inertes...);
- L'origine (via le secteur ou l'activité industrielle, l'opération unitaire génératrice, le produit associé...);
- Les caractéristiques (combustibles, fermentescibles...) souvent associées à une ou plusieurs filières potentielles;
- La nature ou le contenu (déchets de matières plastiques, déchets arséniés, boues de peinture...);
- Pour les déchets de consommation, la fonction du produit avant sa « fin de vie » (piles, solvants, emballages...) [4].

I.1.3.1. Les Déchets urbains

Ce terme regroupe l'ensemble des déchets que nous produisons dans le cadre de notre vie quotidienne et familiale : emballages plastiques, restes de repas, boîtes de conserve, vieux vêtements...etc. [5].

La gestion des déchets ménagers relève de la responsabilité des collectivités territoriales, dans le cadre du service public de gestion des déchets.

La gestion des déchets d'activités économiques est de la responsabilité du producteur initial de ces déchets, qui peut par exemple contractualiser avec un prestataire privé pour l'enlèvement et la gestion de ses déchets, dans le respect des exigences réglementaires concernant le tri des déchets des professionnels.

Dans ce cadre, de manière générale, les déchets des activités économiques ne relèvent pas du service public de gestion des déchets. Les collectivités peuvent cependant faire bénéficier les professionnels de ce service, pour certains types de déchets appelés assimilés, pour lesquels il n'existe pas de sujétions techniques particulières par rapport à la gestion des déchets des ménages. On parle alors de « déchets ménagers et assimilés (DMA). Les collectivités peuvent fixer des limites de quantités pour la prise en charge de ces déchets assimilés [6].

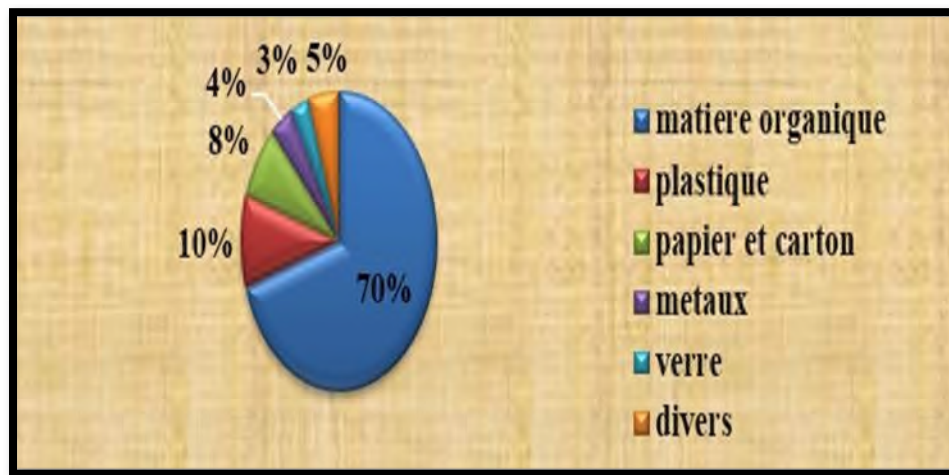


Figure I.2 : Représentation graphique de la composition des déchets ménagers en Algérie.

I.1.3.2. Déchets hospitaliers ou déchets d'activités de soins

Ils représentent aujourd'hui un danger potentiel. Mais tous ne sont pas dangereux. Les déchets hospitaliers comprennent des déchets recyclables, des déchets classiques et les déchets potentiellement dangereux. En ce qui concerne les déchets potentiellement dangereux ou déchets à risque, notons qu'il est difficile d'y trouver une définition acceptée par tous. D'ailleurs plusieurs spécialistes s'accordent même à dire que dans un hôpital tous les déchets peuvent représenter un risque potentiel. Mais le groupe s'est tout de même accordé sur une définition stricte. Sont considérés comme des déchets à risque, les déchets représentant les risques suivants :

- Risque de contamination (pansements souillés, résidus des soins et objets provenant des chambres d'isolement),
- Risque visuels et psychologique (déchets susceptibles de véhiculer une connotation de contamination à l'extérieur du centre hospitalier tels que les déchets tachés),
- Risque mécanique (coupant, tranchant, aiguilles etc....) Les déchets classiques, regroupant les déchets assimilables aux ordures Ménagers, encore appelés communément « déchets hôteliers », comprennent les emballages, les fleurs des patients, les déchets alimentaires et autres. Enfin, les déchets recyclables comprennent tous les récipients non souillés de sang. La composition moyenne des déchets hospitaliers se compose de 70% de déchets ordinaires, 24% de déche infectieux, 4,8% de déchets toxiques et 1.2% de déchets spéciaux. [7] Présenté sur la figure :



Figure I.3 : Gestion des déchets hospitaliers.

I.1.3.3. Les déchets industriels

Il existe différents types de déchets industriels produits par les entreprises. La responsabilité de leur gestion, allant de leur collecte à leur revalorisation, incombe à l'entreprise qui les a produits sur ses chantiers [8]. On distingue :

I.1.3.3.1. Déchets industriels inertes

Les déchets inertes ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune autre réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine.

Exemples : débris de briques, gravats, tuiles...

Ils sont utilisés en remblais ou alors stockés dans des centres spécialisés : les Centres Stockage des Déchets Ultimes (CSDU) de classe III [9].



Figure I.4 : déchets inertes.

I.1.3.3.2. Déchets industriels banals(DIB)

Ils comprennent les déchets de toute nature, dès lors qu'ils ne sont ni inertes, ni dangereux. Ils sont assimilables aux ordures ménagères. Lorsqu'ils proviennent des entreprises, ils sont appelés Déchets Industriels Banals (DIB).

Exemples : papier, cartons, plastique, métaux, bois, déchets verts, ferraille ...

Si le volume de déchets d'emballage produit par l'entreprise est trop important, il sera nécessaire de faire appel à des prestataires ou les déposer en déchèterie.

Ils peuvent polluer l'environnement s'ils ne sont pas éliminés convenablement. La combustion de plastique, polystyrène ou tout autre Déchet Industriel Banal peut présenter des risques pour la santé et l'environnement.

Les DIB sont triés et revalorisés (recyclage, compostage, incinération...) ou éventuellement stockés en Centres Stockage des Déchets Ultimes (CSDU) de classe II. Ils sont traités de la même façon que les ordures ménagères [10].

I.1.3.3.3. Déchets industriels spéciaux (DIS)

Ils contiennent des substances dangereuses pour l'homme et pour l'environnement. Leur



stockage et leur traitement sont soumis à des règles strictes : sur rétention et à l'abri de la pluie.

Figure I. 5 : Déchets spéciaux, matériaux construction et matériaux peintures

Exemples : fixateurs, révélateurs, solvants, chiffons souillés...

Les Déchets dangereux doivent faire l'objet, lors de leur remise à un tiers, de l'émission d'un Bordereau de Suivi de Déchet Industriel (BSDI) ou Bordereau de Suivi de Déchets Dangereux (BSDD) conservé trois ans dans un registre : ils seront la preuve d'une bonne élimination nécessite un traitement adapté :

- Traitement thermique
- Traitement physico-chimique minéral ou organique
- Traitement biologique

Ils doivent être entreposés sous abri et sur aire de rétention, et étiquetés correctement.

Les résidus de traitement des déchets dangereux sont stabilisés avant d'être enfouis en CSD de classe I.

Ils doivent suivre un circuit d'élimination spécifique justifiés par un Bordereau de Suivi des Déchets Dangereux (BSDD) remis par un collecteur spécialisé.

Leur élimination nécessite des précautions particulières, certains doivent être stabilisés avant stockage en CSDU de classe I [11].

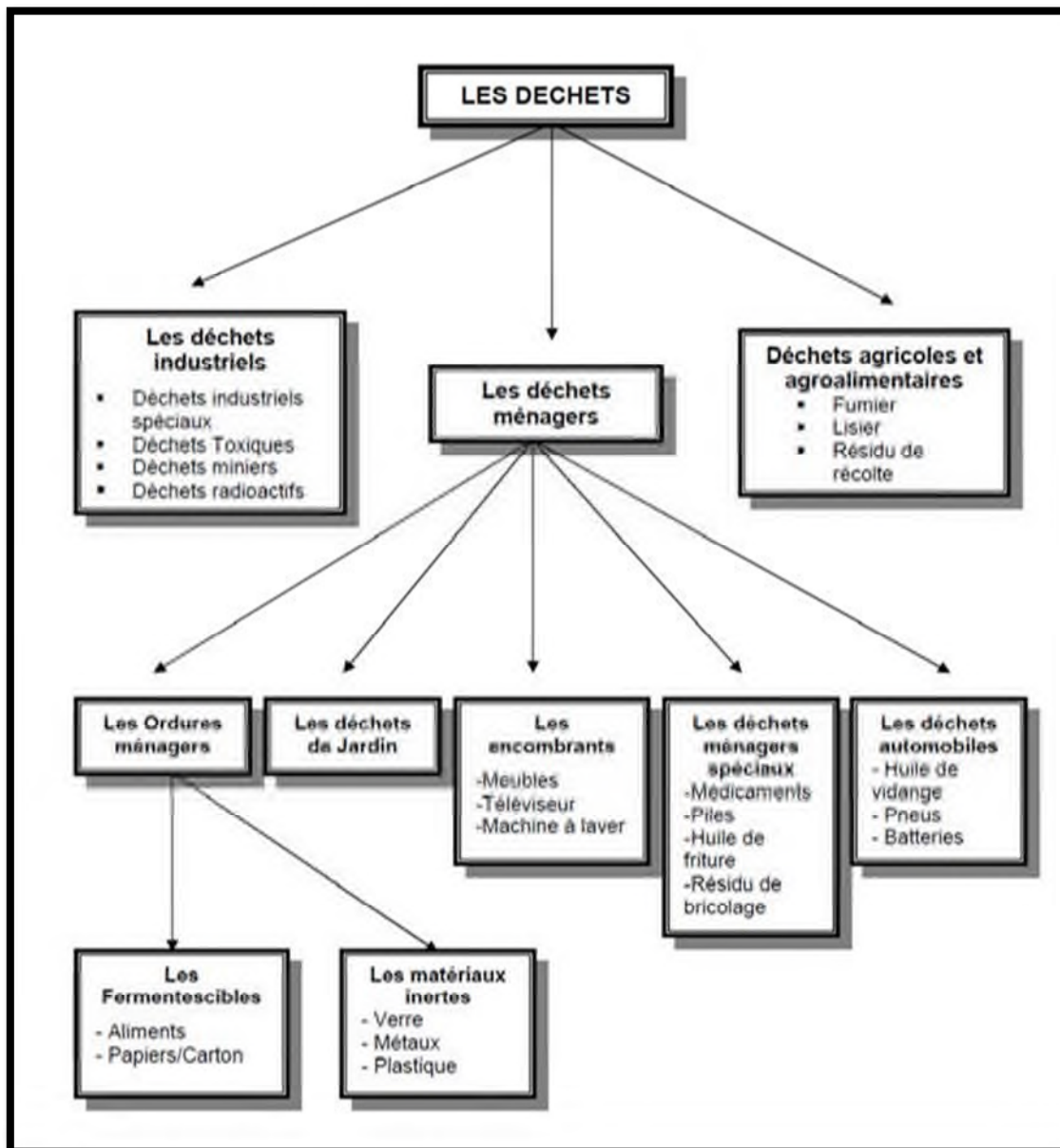


Figure I. 6 : Les différents types des déchets [11].

□.1.4. Procédés de stabilisation/solidification (S/S)

Les procédés de Solidification/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.

Le terme stabilisation/solidification combine en fait deux fonctions différentes [12] :

La stabilisation : Le caractère massif du déchet traité ralentit le contact avec l'eau et donc la solubilisation des éléments pris dans leur globalité. Toutefois la solubilisation de la plupart des éléments non stabilisés dépend de la structure du réseau poreux, et donc à plus ou moins long terme, la quasi-totalité du contenu en ces éléments est entraînée par contact avec une solution dans la phase liquide.

Seuls sont retenus dans la matrice ciment les éléments stables ou stabilisés. Leur solubilisation dépend de l'état de cette matrice ciment et donc de l'agressivité de l'environnement vis-à-vis d'elle.

L'hypothèse d'un stockage dans une alvéole spécifique aux déchets traités par liant hydraulique semble améliorer les Effets de stabilisation (dans les cas où la matrice ciment stabilise effectivement des éléments) [12].

La solidification : la solidification consiste à lier physiquement ou à emprisonner les polluants au sein d'une masse stable, dure et inerte. La solidification doit être appliquée sur l'ensemble de la matrice polluée. L'objectif est de réduire le contact eau/polluants en agissant principalement sur la diminution de la porosité (réduction de la perméabilité) [13].

La masse du déchet augmente inévitablement au cours du traitement par ajout de réactifs alors que l'évolution de son volume dépend de la répartition granulométrique initiale du déchet brut. Le procédé génère un matériau solide, résistant mécaniquement. Dans le cas de déchets poreux, la résistance du déchet traité dépend essentiellement du déchet brut, de sa granulométrie, de sa compacité et de sa résistance. La cohésion du déchet traité est fortement influencée par la nature de l'interface déchet brut ciment, elle-même dépendant de la nature du déchet brut. Ainsi, le catalyseur usé, constitué d'un support d'acide silicique et d'éléments alcalins, à la surface très accidentée, crée avec le ciment une liaison solide alors que le charbon actif, constitué essentiellement de carbone, à la surface peu accidentée, reste séparé du ciment. Quel que soit le déchet, un procédé utilisant un liant hydraulique génère un matériau contenant des vides et des

pores correspondant au retrait de « l'eau d'ouvrabilité ». Ces vides et ces pores augmentent la surface d'échange entre le déchet traité et son environnement et notamment la possibilité pour l'eau d'accéder au cœur du déchet traité [14].

Les traitements stabilisation/solidification ont donc comme objectifs

- 1- De réduire la solubilité des polluants contenue initialement dans le déchet ;
- 2- D'améliorer les propriétés physiques du déchet, afin d'en faciliter la manipulation et/ou le stockage et d'en réduire la perméabilité ;
- 3- De limiter l'interface entre le déchet et le milieu extérieur, l'eau en particulier, principal vecteur potentiel de pollution vers l'environnement.

Il existe différentes techniques de stabilisation et/ou solidification faisant appel à différents liants ou réactifs, pouvant impliquer des conditions thermiques spécifiques pour leurs

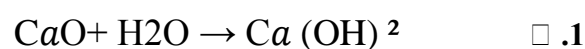
mise en œuvre . Les procédés actuels existants peuvent être de deux natures : à chaud ou à froid [14]. Elles sont :

□.1.4.1. 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.

Le chaulage d'un déchet consiste à mélanger ce dernier à de la chaux vive. Lors de ce mélange, la chaux va réagir avec l'eau contenue dans le déchet (ou conjointement ajoutée), selon la réaction d'hydratation suivante [15] :



Le principal produit de cette réaction est la portlandite, autrement appelée « chaux hydratée », ou « chaux éteinte ». Ce qui augmente le pH et ce qui permet à son tour de limiter les mauvaises odeurs. Cette réaction présente une cinétique chimique telle qu'en quelques heures on peut considérer la réaction comme étant terminée. La forte exo-thermicité de cette réaction d'hydratation va entraîner une montée en température au cœur même du déchet. Cette

Dernière sera responsable de l'évaporation d'une part importante de l'eau contenue initialement dans le déchet. Ceci, additionné à l'ajout de chaux sous forme de matière sèche, entraîne une augmentation importante de la siccité du déchet (généralement supérieure à 30 %). L'application d'un taux de chaux élevé permet une stabilisation à plus long terme de déchet.

□.1.4.2. Procédés d'enrobage à l'aide de liants organiques

□.1.4.2.1. Enrobage à l'aide de bitume

Parmi les liants organiques, les liants bitumineux dont les propriétés permettent de fabriquer des enrobés bitumineux constituent des matrices de choix pour les procédés de stabilisation/solidification. Le traitement consiste alors à réaliser un matériau analogue à un enrobé bitumineux dans lequel les déchets se substituent aux agrégats. La littérature concernant les déchets stabilisés/solidifiés par des liants bitumineux est beaucoup moins abondante que celle consacrée aux déchets stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques. Des études ont été engagées sur les déchets nucléaires notamment ceux de faible et moyenne activité. Hormis cette catégorie particulière de déchets, des résidus d'incinération d'ordures ménagères et des déchets minéraux de l'industrie chimique sont mentionnés comme des déchets ayant été enrobés dans des liants bitumineux [16].

Le mélange de liant bitumineux à une charge minérale engendre des enrobés bitumineux correspondants aux différents matériaux selon les proportions employées. Ainsi l'asphalte synthétique, agrégats enrobés à 40-50% en poids de ciment asphaltique (mélange bitumefiller), est distingué du béton bitumineux, agrégats enrobés à 10% de ciment asphaltique. Ces deux matériaux présentent des propriétés différentes dues, par exemple, à des variations importantes des distances entre les granulats, de la surface d'enrobage, du volume de vides [16].

A l'instar des bétons hydrauliques, la fabrication des enrobés bitumineux se déroule selon les étapes suivantes.

- Stockage des constituants pour préserver leurs propriétés ;
- Dosage ;
- Chauffage du bitume pour atteindre sa température d'application dans un malaxeur ou un pétrin calorifugé et éventuellement séchage des agrégats dans un sécheur ; [16].

- Mélange du bitume chaud et des granulats éventuellement préchauffés et séchés dans le malaxeur ou pétrin, ou coulée du bitume chaud sur les granulats mis en place, ou coulée des granulats sur le bitume chaud répandu, selon l'application (fabrication de chaussée, de matériaux d'étanchéité, ...);
- Transport et mise en place ; les enrobés sont surtout fabriqués sur place. Ces deux étapes se résument donc souvent à une coulée de l'enrobé du malaxeur au lieu d'utilisation. Un enrobé bitumineux « frais » acquiert ses propriétés physiques définitives dès qu'il a refroidi de sa température de fabrication (entre 130 et 230°C) à sa température d'utilisation [12].

□.1.4.2.2. Enrobage à l'aide de matériaux thermoplastique

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 des déchets granulaire. Le polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle sont des matériaux thermoplastiques courant mais dont le cout reste prohibitif pour l'enrobage des déchets. De plus des différents plastiques ne sont pas tjrs compatibles quand il s'agit de les mélanger pour les refondre. Le principe de traitement consiste à récupérer des matières plastiques provenant du tris sélectif d'ordures ménagères et de les utiliser pour l'enrobage des REFIOM en vue de leurs éliminations. 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. Le mélange est malaxé à chaud puis extruder et profiler. Les qualités mécaniques des matériaux peuvent s'avérer satisfaisante mais leurs comportements à long terme sont incertains et la valorisation d'objet contenant les REFIOM enrobé reste un peu crédible [14].

□.1.4.3. Vitrification

La vitrification est un traitement de fusion à haute température permettant d'obtenir un solide non cristallin. Les éléments polluants des déchets, métaux lourds essentiellement, sont oxydés avec la matrice. Le verre obtenu doit avoir une stabilité à long terme. Les déchets concernés sont les résidus des incinérateurs (cendres volantes, boues de traitement de gaz), ainsi que l'amiante et les gravats amiantés, laine de verre et la laine de roche. Des projets sont

également développés pour les mâchefers de déchets hospitaliers et de déchets industriels spéciaux [17].

Depuis les débuts de la filière électronucléaire française, la vitrification a été développée pour le confinement à long terme de déchets radioactifs issus du retraitement du combustible usé. En fin de cycle, il s'agit alors de traiter des déchets ayant une forte charge radioactive et la solidification a pour objectif d'obtenir une forme solide sûre pour le confinement à long terme, comme le stockage géologique, par exemple. Les conditions technico-économiques et les exigences de sécurité sont particulières au cas des déchets radioactifs. Il n'y a, dans ce cas, pas d'alternative pour la gestion à long terme des déchets résultant du retraitement des combustibles usés.

La vitrification intervient en bout de chaîne de traitement et s'applique à des solutions concentrées de produits de fission, qui sont séchées puis calcinées. On obtient alors, par fusion, des vitrifiés qui permettent de satisfaire aux exigences de sûreté posées par le stockage à long terme. [15].

□.1.4.4. Stabilisation /solidification à base de liants hydrauliques

La S/S par liants hydrauliques a été utilisée pour traiter les déchets nucléaires pour un début aux années cinquante, ensuite elle a été largement appliquée aux déchets dangereux, cette technique elle a été identifiée par l'EPA des Etats-Unis comme la meilleure technologie disponible pour 57 types de déchets dangereux réglementés. Ont montré que l'utilisation de ciment et/ou des matériaux pouzzolaniques comme liants dans la stabilisation des déchets pollués a été efficace pour réduire le lessivage et le danger des polluants.

Un liant hydraulique s'agit de poudres constituées de sels minéraux anhydres instables. En présence d'eau, ils s'hydratent, forment une pâte qui fait prise et qui durcit progressivement. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux. Les matériaux pouzzolaniques (cendres volantes, scories, ciment au laitier ...) sont souvent utilisés en tant qu'additifs à ces liants. Notre intérêt dans ce travail se focalise sur les ciments [12].

Ce qui a rendu cette technique fiable pour la gestion des déchets ultimes consiste en :

- La simplicité de la mise en œuvre de ce procédé ;
- La disponibilité des liants hydrauliques ;
- Son faible coût ;
- Une résistance mécanique élevée ;
- La capacité de rétention chimique des polluants à l'intérieur des phases ;

- Une faible perméabilité ;
- Une durabilité relativement élevée.

Une fois la S/S faite, les blocs massifs doivent être stockés dans un centre de stockage des déchets ultime. Ces déchets massifs S/S doivent répondre à des critères fixés par la législation. Les valeurs limites des critères d'admission des déchets dangereux stabilisés/solidifiés dans un centre de stockage des déchets ultimes sont fixé dans le tableau suivant :

Tableau □.1 : valeurs limites des critères d'admission des déchets dans un centre de stockagede déchets ultimes dangereux après Stabilisation/Solidification [14].

Critères	Seuils limites
PH	Compris entre 4 et 13
Siccité	>10%
Fraction soluble	<10%
Indice phenols	<100mg/kg
Carbone Organique Totale COT	<100mg /kg
Cr ^{VI}	<20mg/kg
Cr Totale	<5mg/kg
Pb	<50mg/kg
Zn	<250mg/kg
Cd	<25mg/kg
Cn	<5mg/kg
Ni	<50mg/kg
As	<10mg/kg
Hg	<5mg /kg
Résistance à la compression R _c	>1MPa
Résistance à la traction R _t	>0.1MPa

□.1.5. Mécanisme de rétention des polluants au sein de la matrice

L'hydratation du ciment en présence des polluants est complexe. Au cours de l'hydratation, les espèces polluantes sont piégées dans la structure du ciment, cela diminue physiquement leur mobilité. Aussi, elles peuvent réagir avec les phases de ciment pendant les réactions de l'hydratation, cela donne la naissance des phases complexes, moins soluble et immobiles. Les études recensées concernent majoritairement la rétention des métaux au sein de la matrice de ciment.

Les principaux phénomènes de piégeage des polluants contenus dans les déchets sont les suivants :

- **La précipitation** : le milieu fortement alcalin (basique) et riche en cations Ca^{+2} de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium [14].

- **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 [18].

- **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 structurelles des hydrates en formation massive, et la substitution représente la réaction d'échange entre un atome de la structure cristalline de l'hydrate et un atome exogène. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitution, de l'aluminium ou du calcium dans tous les cas, des sulfates pour les mono sulfates et l'ettringite, du fer et du silicium pour le CS-H. Par contre, seule la structure en feuillets du C-S-H autorise l'addition d'éléments exogènes, dans les espaces inter feuillets [19].

- **Le piégeage mécanique (inclusion)** : des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation et rester piégés au cœur des cristaux formés, se dissoudre à l'interface grain de ciment/hydrates en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchant [19].

- **Substitution** dans le réseau cristallin : Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires. C'est, par exemple, le cas d'un ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, ou bien qui diffuse dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

□.1.6. Evaluation du procédé de stabilisation/solidification

Pour pouvoir stocker ou valoriser des déchets, l'approche de la meilleure technologie disponible et économiquement acceptable ne suffit plus. Il faudrait en plus s'assurer du non impact de ces différents modes de stockage et de valorisation des déchets sur l'environnement car un déchet valorisé ou stocké peut provoquer un impact sur l'environnement par le relargage de polluants. Aujourd'hui, pour envisager une valorisation d'un déchet dans un scénario impliquant un contact avec un lixiviant, il faut étudier au préalable son comportement dans de

telles conditions. Un outil d'évaluation environnementale a été proposé par la norme européenne ENV 12920 dont le but est de déterminer le comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées pour pouvoir prédire un comportement à long terme. Cette norme définit une méthodologie qui vise à garantir la prise en compte des propriétés spécifiques du déchet et des conditions du scénario. Elle se décompose en plusieurs étapes dont les descriptions du déchet et du scénario, la détermination de l'influence des paramètres pertinents sur le relargage et la modélisation du comportement à la lixiviation en sont les principales.

Tous les tests Existants peuvent être classés généralement en trois catégories selon leurs objectifs d'après CEN Technical Committee 292 :

- **Tests de « Caractérisation de base »** : ayant pour but l'obtention des informations sur le comportement à la lixiviation à court et à long terme et sur les caractéristiques des matériaux. Sont considérés dans ces tests ; les rapports Liquide/Solide (L/S), les paramètres physiques et la durée de vie des matériaux, la composition chimique du lixiviant, et les facteurs contrôlant la lixiviabilité tels que pH, potentiel redox, pouvoir de complexation ;

- **Tests de « Conformité »** : étant utilisés pour déterminer si les déchets se conforment à des valeurs de référence. Ces tests sont basés sur les tests de caractérisation ;

- **Tests de « Vérification sur site »** : visant à confirmer rapidement que le comportement des déchets sur le terrain est semblable à celui des tests de conformité.

I.1.6.1. Eco-compatibilité (scénario de stockage) [20] :

L'éco-compatibilité est définie comme une situation où les flux de polluants émis par les déchets -lorsque ceux-ci sont placés dans un certain contexte physique, hydrologique, hydrogéologique, physicochimique et biologique - sont compatibles avec les flux de polluants acceptables par les milieux récepteurs du site concerné.

Notons que cette définition souligne l'importance de la situation dans laquelle est placé le déchet puisqu'il ne s'agit en aucun cas de se limiter aux propriétés intrinsèques de celui-ci mais bien d'en évaluer l'éco-compatibilité dans des conditions d'exposition particulières, c'est-à-dire en scénario. Pour répondre aux objectifs de la définition de l'éco-compatibilité, s'articule autour de la caractérisation :

- Des flux de polluants émis par le dépôt ou l'ouvrage contenant les déchets, désignés dans la méthode par l'appellation terme source ;

- Du transport de ces flux vers chacun des milieux récepteurs sollicités, désigné par l'appellation terme transport ;
- De l'impact des flux de polluants atteignant les milieux récepteurs, appelé terme impact.

Soulignons que certains milieux tels que les nappes phréatiques et le sol peuvent, dans une même problématique, être le siège des termes transport et impact. Une illustration générale de la définition est donnée dans la figure 1 :

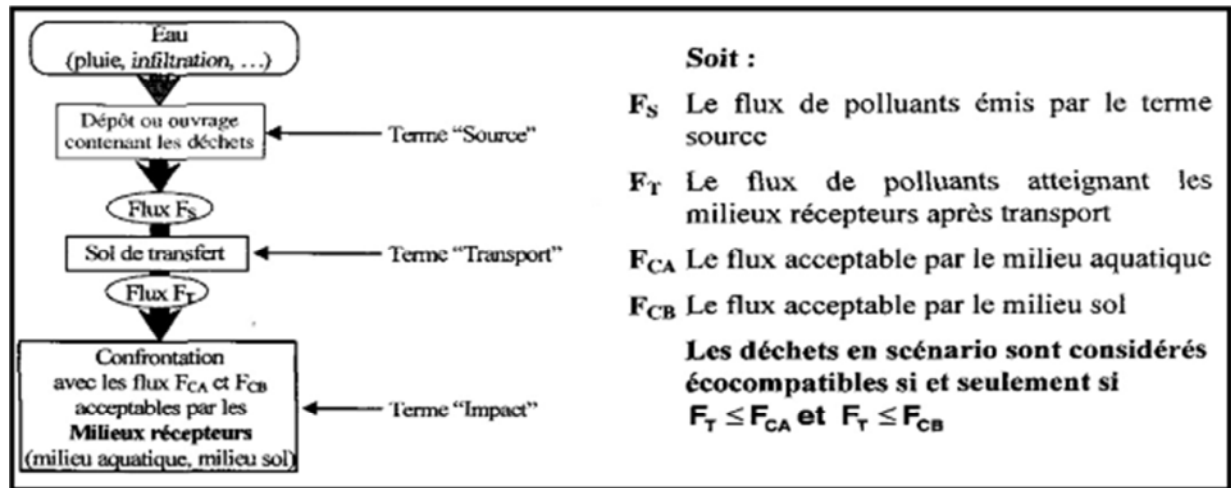


Figure I.7 : Illustration générale de la définition de l'éco-compatibilité.

□.1.7. Tests de lixiviation

Les tests de lixiviation qui mettent le déchet Stabilisé/Solidifié en contact avec l'eau apparaissent comme des outils indispensables dans l'évaluation environnementale des déchets. Ces tests visent à déterminer les paramètres qui caractérisent le relargage des polluants. Ils sont également destinés à mesurer la fraction relargagée dans les conditions données de contact eau-déchet. Pour ce qui concerne le test réglementaire, destiné à vérifier la performance du procédé de traitement ainsi que pour pouvoir juger de l'acceptation par rapport à un scénario de stockage/utilisation, il doit être simple et court (tel que le test de conformité). Les études scientifiques ayant comme objectif la modélisation et la prédiction du relargage à long terme, nécessitent des connaissances sur les phénomènes physico-chimiques déterminant le relargage en condition spécifique. Les tests de la première catégorie semblent adéquats pour ces études. Ce type de tests devrait être utilisé afin de mieux comprendre comment le processus de relargage est affecté par différents paramètres. Ils peuvent être classés en trois sous-catégories [18].

- **La première sous-catégorie** : Les tests qui permettent d'étudier les mécanismes de relargage notamment la diffusion des espèces dans le matériau et le test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques ;
- **La deuxième sous-catégorie** : Comme le relargage de la plupart des éléments contenus dans le déchet dépend du contexte chimique, les tests qui permettent d'étudier la sensibilité des déchets en fonction du pH sont inévitables. En effet, le pH seul ne représente pas complètement le contexte chimique mais il est un paramètre global du système, commun à tous les équilibres physico-chimiques ayant lieu pendant le processus de lixiviation ;
- **La troisième sous-catégorie** : Les tests qui permettent de déterminer le maximum extractible d'un polluant susceptible d'être lixivié, TCLP modifié de l'Amérique du Nord, les tests américains le type de solvant [21].

□.1.8. Comportement des polluants toxiques dans les matrices cimentaires et leurs interactions

Nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des métaux lourds pour lesquels les mécanismes de l'hydratation sont largement étudiés. Généralement, les cations métalliques sont piégés dans des phases de C-S-H et sous forme de composés peu solubles (hydroxydes métalliques). Les anions sont piégés par substitution dans des phases de type Ettringite. Ces phénomènes de fixation permettent de réduire la fraction lixiviable ; lorsque les déchets solidifiés/stabilisés sont en contact avec l'eau. Les principales interactions entre les métaux lourds dans une matrice cimentaire sont décrites ci-après : [2]

Arsenic (As) : les composés de l'arsénique sont très dangereux. Ses états d'oxydation sont :

(+3 (arsénite), +5 (arséniate) et -3). Il peut former des complexes de calcium-arsénite (CaAsO_3^{-3}) ce qui limite sa mobilité et augmente la prise du ciment. En présence d'ions As^{5+} , l'hydratation est retardée à cause de la formation de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, très peu soluble, sur les particules de clinker. L'arsenic est donc immobilisé efficacement quand il est oxydé sous la forme +5. Des arséniates de fer (III) peuvent aussi se former. L'arséniate peut se substituer partiellement au sulfate dans l'ettringite. Les ions As^{3+} peuvent être adsorbés de manière significative par les C-S-H ($\text{CaO-SiO}_2\text{-As}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) ; cette capacité d'adsorption diminue quand le ration Ca/Si augmente.

Cadmium (Cd) : Son degré d'oxydation est +2 et il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Au cours de l'hydratation, il peut se retrouver sous forme d'hydroxyde ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) qui a une très faible solubilité en milieu alcalin ou sous la forme $\text{CaCd}(\text{OH})_4$. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ peut servir de centre de nucléation pour les C-S-H. De manière générale, les ciments et les agents Pouzzolaniques sont efficaces pour stabiliser le cadmium mais pas le laitier. La présence de cadmium augmente la formation d'Ettringite [2].

Chrome (Cr) : On le trouve sous les formes +3 et +6, la forme +6 étant la plus toxique pour l'environnement. Son rôle sur la prise du ciment est encore mal cerné. Le chrome peut se substituer à l'aluminium, au calcium ou à la silice dans les hydrates ; dans les C-S-H, CrO_4^{5-} il peut se substituer à SiO_4^{4-} . Au cours de l'hydratation, le Cr^{3+} est oxydé en Cr^{6+} . Pour stabiliser le chrome avec du ciment Portland, il faut donc utiliser des agents réducteurs pour favoriser la forme +3, la forme +6 n'étant pas stabilisée avec du ciment Portland. La présence de chrome augmente la formation d'ettringite [2].

Cuivre (Cu) : Le cuivre a un effet retardateur sur l'hydratation du ciment. Les formes $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont produites pendant

Mercuré (Hg) : C'est le métal lourd le plus dangereux. On peut le retrouver sous sa forme HgO . Il a été observé que sa présence est souvent accompagnée de carbonates (de calcium et autres), qui se forment avec le dioxyde de carbone atmosphérique, ce qui peut affecter la structure cimentaire. Le mercure est efficacement immobilisé par un ciment enrichi en sulfate [1].

Plomb (Pb) : Il est présent sous les degrés d'oxydation +2 et +4. Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. Le plomb retarde l'hydratation des ciments, car il précipite sous forme, très peu soluble, de sulfate ou de carbonate sur la surface des silicates de calcium et d'aluminium. Cela forme une couche imperméable, qui gêne la diffusion de l'eau et par conséquent, l'hydratation. On le retrouve aussi sous les formes PbO ou $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Il peut également être présent sous la forme de l'ion complexe $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, qui forme des sels plus solubles que PbO ou $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Dans des environnements très basiques, il peut se former des ions complexes pouvant contenir jusqu'à six atomes de Pb (par exemple $[\text{Pb}_6\text{O}(\text{OH})_6]^{4+}$) [2].

Zinc (Zn) : Le zinc (degré d'oxydation +2) est un métal amphotère. ZnO ralentit fortement l'hydratation du ciment et Zn^{2+} retarde la formation de la Portlandite au début de l'hydratation. Il peut se substituer au calcium dans les hydrates. La présence de zinc diminue la perméabilité

du ciment, probablement en favorisant la formation d'Ettringite. Dans des conditions très basiques, on peut retrouver les hydroxydes complexes $Zn(OH)_4^{2-}$ et $Zn(OH)_3^-$, qui ne peuvent alors pas être adsorbés sur les C-SH. D'autres études mettent en évidence le fait que, dans les C-S-H, le zinc ne semble pas se substituer au calcium mais plutôt être incorporé dans les espaces inter-foliaires [2].

Nickel (Ni) : le nickel est un métal lourd toxique qui cause des maladies respiratoires et du cancer, son état d'oxydation est 2^+ . Les études menées sur le nickel montrent que la présence de ce dernier pendant l'hydratation du ciment conduit à une accélération de l'hydratation du ciment. Il a été observé que l'augmentation de la quantité du nickel dans les matrices cimentaires engendre une augmentation de la résistance en compression aux jeunes âges [22].

PARTIE 2 : GENERALITES SUR LE CHARBONS ACTIF

I.2.1. Introduction

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbones » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz [23,24].

I.2.2. Définition

Le charbon actif est un produit adsorbant [25,26] obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [27]. Une fois ces matières premières sélectionnent, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

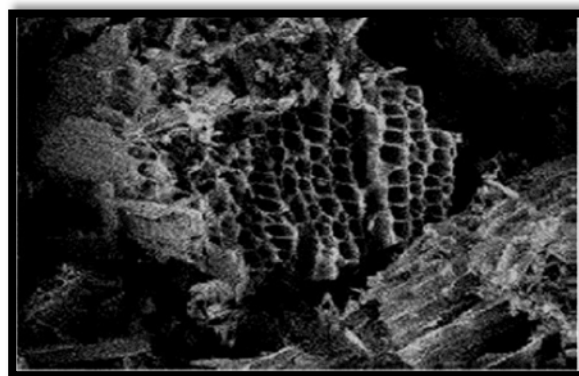


Figure I. 8 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [28].

I.2.3. Les différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible en trois formes principales soit en Grain, Poudre ou fibre

I.2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé. De fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides [29].



Figure I.9 : Charbon actif en Poudre.

I.2.3.2. Charbon actif en grain (CAG) :

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une

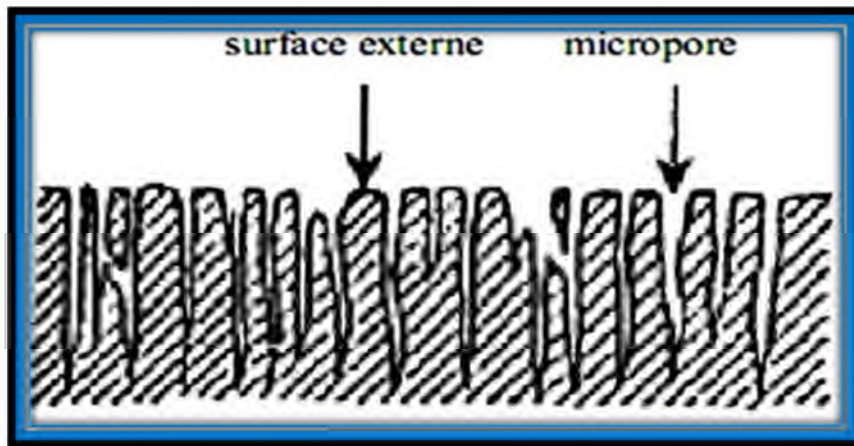


activation physique [29].

Figure I.10 : Charbon actif en grain.

I.2.3.3. Charbon actif texture (Fibre) :

Il est fabriqué différemment Des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont



surtout employés pour les applications en phase gazeuse [29].

Figure I.11 : Charbon actif en fibre.

I.2.4. Structure chimique à la surface du charbon actif

I.2.4.1. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs [30] (Figure I.12).



Figure I.12: Représentation schématique des microstructures du charbon actif [30].

I.2.4.2. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant.

Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution [31].

I.2.4.3. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques. L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [32]. Les Modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions

non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [33].

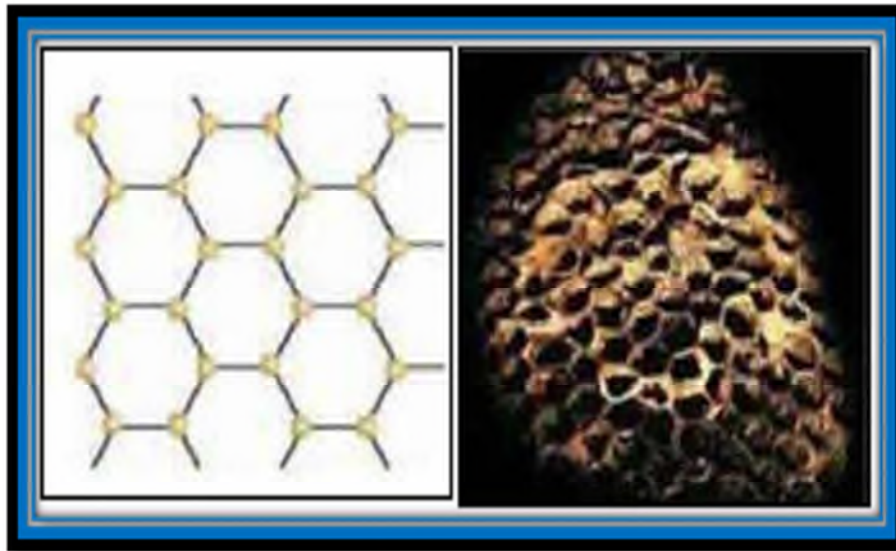


Figure I.13 : Une feuille de graphène [34].

I.2.5 Caractéristique du charbon actif

I.2.5.1. Le volume poreux et la taille des pores

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en [cm^3/g].

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [35] :

- a) Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macro-pores.
- b) Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés méso-pores.
- c) Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nano-pores) [36].

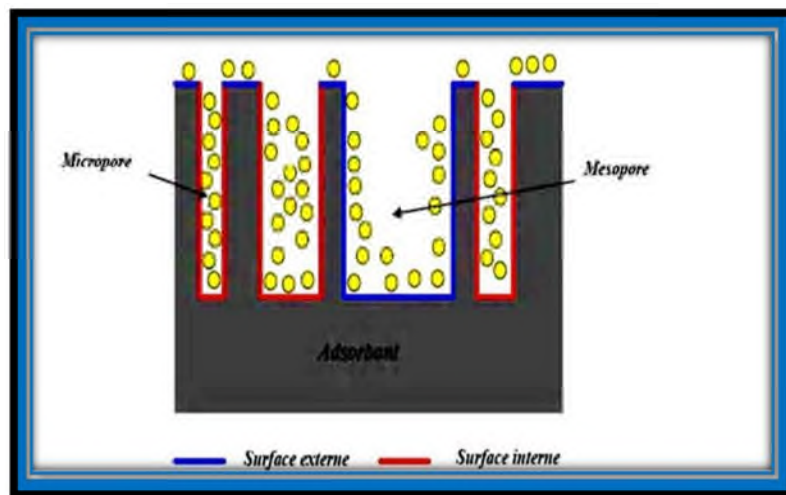


Figure I.14 : Représentation schématique de la surface interne et externe du charbon Actif [38].

Tableau I.2: Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC [35].

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
Macro-pores	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
Méso-pores	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
Micro-pores	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

I.2.5.2. Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (m^2 / g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non microporeuse qui comprend les parois des méso-pores et des macro-pores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 (m^2 / g) environ [37].

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe.

I.2.5.3. Granulométrie

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [39].

I.2.5.4. Humidité et teneur en cendres

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un charbon actif. À la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption [40].

I.2.5.5. Densité apparente

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg.m^{-3} [40].

I.2.6. Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur charbon actif ne peut être interprétée sur la base de la superficie et la distribution de la taille des pores seuls, elle doit prendre en considération aussi bien la structure chimique et la structure poreuse du charbon, qui comprend la nature et concentration des groupes fonctionnels superficiels, la polarité de la surface, l'aire de surface et la distribution de la taille des pores, ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbat, telles que sa structure chimique, la polarité, et les dimensions moléculaires.

Dans le cas de l'adsorption en solutions, la concentration de la solution et son pH sont aussi d'importants facteurs supplémentaires [41, 42,43].

PARTIES 3 : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.3.1. Introduction

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

C'est un processus complexe au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physique ou chimique selon la nature du système.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe, adsorbat [44].

I.3.2. Définition

L'adsorption est un phénomène interfacial. C'est un passage d'une espèce chimique d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas de

L'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [45,46]. L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après : Surface spécifique, Porosité, Nature de l'adsorbat, Polarité, pH, Température [47].

I.3.3. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

I.3.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique qui met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction

de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation.

Ce phénomène est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJmol⁻¹ est considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [48,46].

I.3.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est l'adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et lente. L'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. L'énergie d'adsorption chimique est supérieure à 80kJ.mol⁻¹ [48,47].

I.3.4. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [49, 50,51] :

- Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.
- Les caractéristiques de l'absorbât : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire.
- Les paramètres physiques : température, pH.

I.3.5. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gazeuse contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés appelé adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes (**Figure I.15**) :

- ✓ **Étape 1** : diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ **Étape 2** : diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✓ **Étape 3** : transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- ✓ **Étape 4** : réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

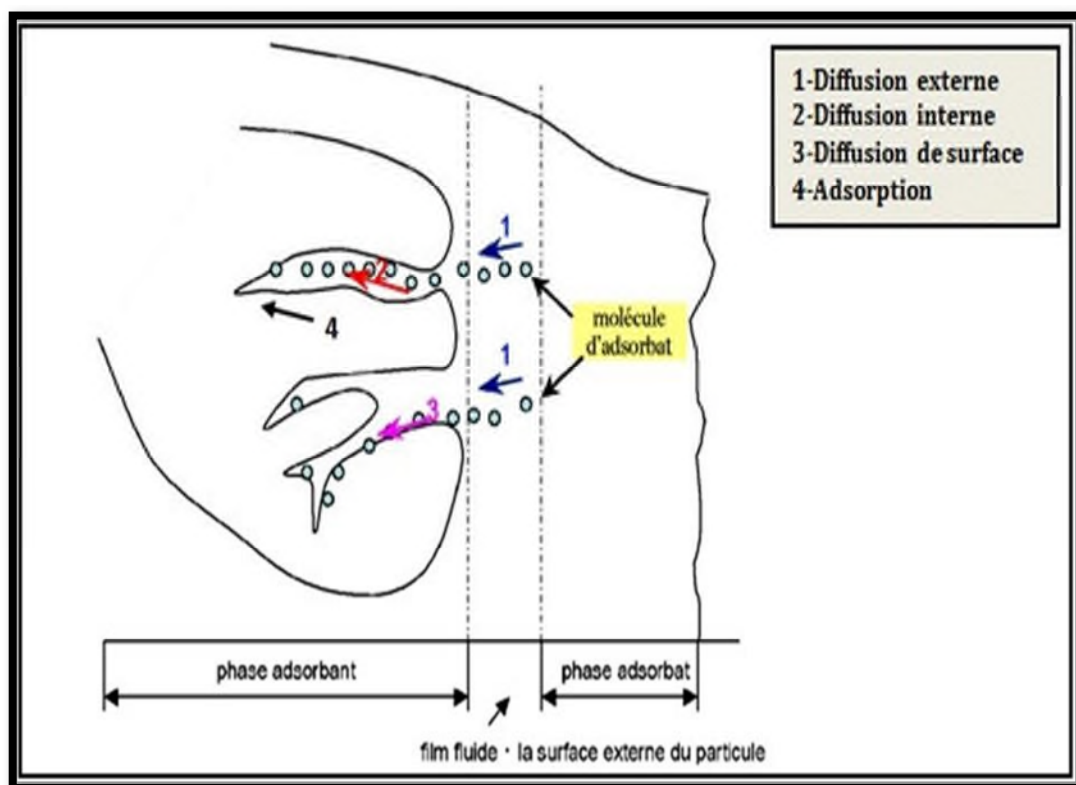


Figure I.15 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation générale des déchets et aux procédés employés pour les traiter. La proportion des solutions à cette problématique, parmi lesquelles envisager un traitement par Stabilisation/Solidification à l'aide de liants hydrauliques. Cette technique est employée pour diminuer de la surface à travers laquelle se font les transferts ou les pertes de polluants et de limiter la solubilité et la mobilité des produits polluants.

La valorisation d'un déchet dans les filières cimentaires peut être profitable tant sur le plan environnemental qu'économique.

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres influant sur l'adsorption.

CHAPITRE II

MATERIAUX, FORMULATIONS, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les tests expérimentaux nécessaires pour identifier les paramètres physico-chimiques contrôlant le relargage des polluants à l'aide d'un ensemble des tests comportant des tests de lixiviation.

II.1. Matériels et formulations des matériaux stabilisés / solidifiés

II.1.1. Le ciment Portland NA 442 - CEM I 42,5 N-SR 3

Le ciment utilisé dans les formulations pour la mise en œuvre de la S/S est un ciment gris résistant aux sulfates, résultat de la mouture d'un clinker contenant un faible taux d'aluminates de calcium avec une proportion de gypse inférieure à celle d'un ciment portland composé. Ce dernier a les caractéristiques techniques suivantes selon Lafarge Algérie :

Tableau II.1. Caractéristiques techniques de ciment portland.

Caractéristiques techniques		Valeur
Analyses chimiques	Perte au feu (%) (NA5042)	0.5 à 3 %
	Teneur en sulfates (SO ₃) (%)	1.8 à 3
	Teneur en oxyde de magnésium MgO (%)	1.2 à 3
	Teneur en Chlorures (NA5042) (%)	0.01 à 0.05
Composition minéralogique	Taux d'aluminate C3A	<3.0%
Propriétés physiques	Consistance Normale (%)	25 à 28
	Finesse suivant la méthode de Blaine (cm ² /g) (NA231)	3200 à 3800
	Retrait à 28 jours (µm/m)	<1000
	Expansion (mm)	≤2.0
	Chaleur d'hydratation	<270 j/g
Temps de prise à 20° (NA 230)	Début de prise (min)	>60
	Fin de prise (min)	240 à 400
Résistance à la compression	2 jours (MPa)	≥10
	28 jours (MPa)	≥42.5

II.1.2. Choix du polluant (boues)

L'entreprise ENIEM produit 50 tonnes par an des boues très toxiques. Outre cette production, une aire de rétention couverte, stocke 300km³. Ces quantités déposées à l'air libre constituent un risque majeur. Ces boues sont des rejets de la station de neutralisation stockés et séchés à l'air libre dans des lits de séchages.

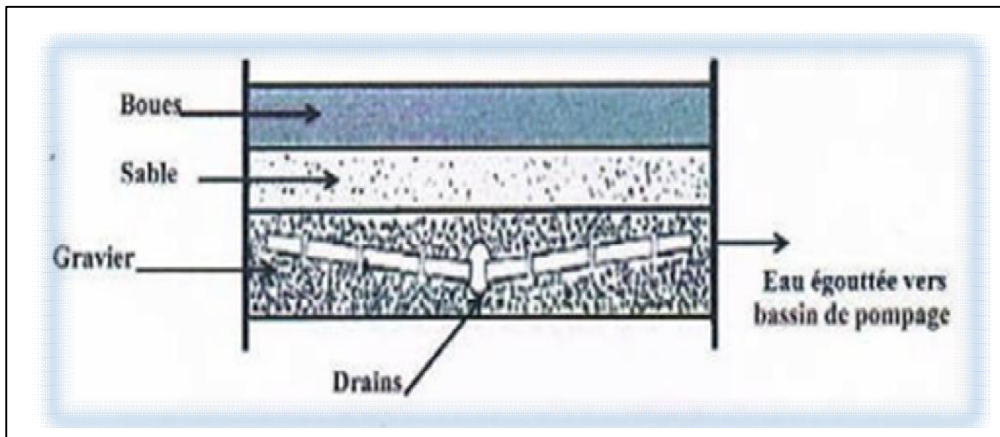


Figure II.1 : Coupe représentative de la composition d'un lit de séchage

II.2. Mise en œuvre de la S/S

II.2.1. Les constituants de base

- Ciment portland artificiel CPA ;
- Eau déminéralisée ;

II.2.2. Formulation des matériaux

- Pâte de ciment (C+D)

La formulation retenue pour ce matériau à base de liant hydraulique, dont les proportions de polluants et de ciment sont acceptables, afin de réaliser la meilleure S/S d'après des protocoles expérimentaux qui sont consignés dans le tableau II.2, la formulation réalisée à base du ciment CPA qualifié cette proportion.

Tableau II.2. Formulation réalisée à base du ciment CPA.

Notation	Ciment+sable(%)	Déchets (%)	Charbon actif (%)	Ratio E/C (%)
E (C+D)	70	25	5	0.5

II.3. Préparation des échantillons

Le ratio (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 mélange et la porosité ouverte du matériau (volume des pores, taille et géométrie des pores, distribution poreuse) ainsi que le taux d'hydratation à 28 jours. On a utilisé un ratio de 0.5 qui permet de favoriser la diffusion ; et d'obtenir une capacité constante sans avoir besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante » [52]

Le problème qui peut survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de leur surface : le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite (CaCO_3) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation. Ce qu'il nous amène à adapter un mode de préparation des échantillons qui les protègent au maximum de l'air.

Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le moulage des échantillons dans des moules rectangulaires en acier de dimension ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$) 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 de 3 kg. Pour les formulations, toutes les matières solides (tous dépend des composants de chaque formulation) sont mélangées en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène pendant quelques minutes. Il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour radier le fond du récipient à l'aide d'une spatule afin que l'hydratation se produise de façon homogène. Après le malaxage, les pâtes sont versées dans des moules. Les échantillons obtenus ont été stockés à l'abri de l'air et à température ambiante ($20 \pm 3 \text{ C}^\circ$) pendant 28 jours.

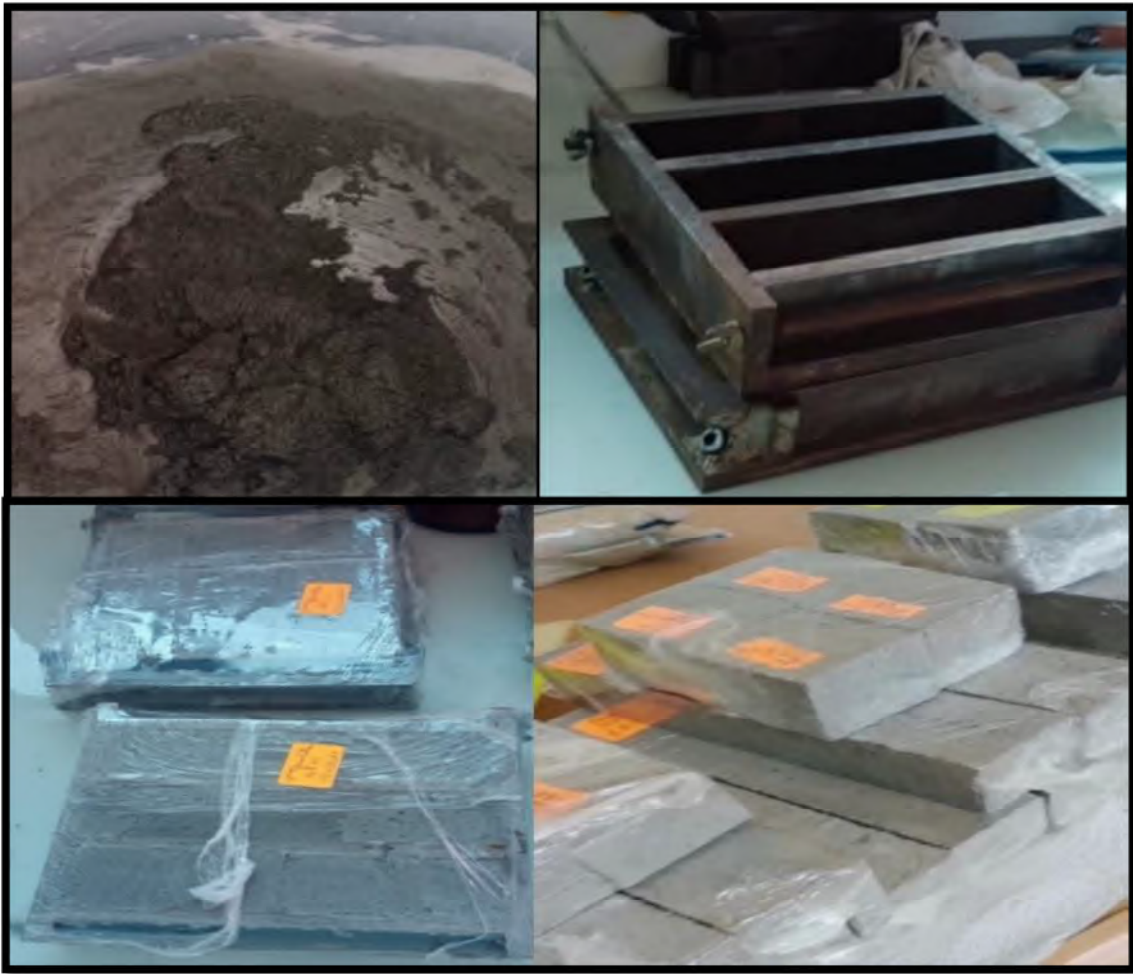


Figure II.2. Fabrication des mortiers.

II.4. Préparation des éprouvettes et des fractions granulaires

Après la période de prise (28 jours pour les pâtes à ciment), les échantillons sont préparés en vue de la réalisation de tests de lixiviations dynamiques sur les matrices cimentaires ($4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$) et de tests de caractérisation physico-chimiques du matériau pour une granulométrie inférieure à 1mm.

II.5. Préparation de la poudre à analyser

II.5.1. Echantillonnage

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

II.5.2. Préparation mécanique

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

II.5.2.1. Concassage

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

Pour cela, nous avons utilisés un concasseur à mâchoires. Dans notre cas le concassage a été effectué aux matériaux S/S récupérés après les essais destructifs.

II.5.2.2. Broyage

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



Figure II.3. Mortier en céramique



Figure II.4. Broyeur à lames.

II.5.2.3. Tamisage

Le tamisage consiste à répartir les grains d'un échantillon brut à travers une série de tamis de norme AFNOR (4.0, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.125, 0.09, 0.063, 0.045 mm) de plus en plus de petites ouvertures allant de 4mm jusqu'à 45µm. ces ouvertures sont formées par des mailles carrées faites dans des toiles métalliques (cas de tamisage par voie sèche).

II.5.2.4. Homogénéisation

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

II.5.2.5. Quartage

La matière finement broyée est mise en forme d'un cercle partagé en quatre parties égales, dont nous prenons les deux parties opposées.

C'est une opération de réduction de poids de l'échantillon souhaité pour l'analyse. Sa réalisation, nécessite application de la loi de RECHARDSE donnée par la relation suivante :

$$Q \geq Kd^2$$

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

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

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

d : diamètre de plus gros grain.

✓ Représentativité de l'échantillon

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

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

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

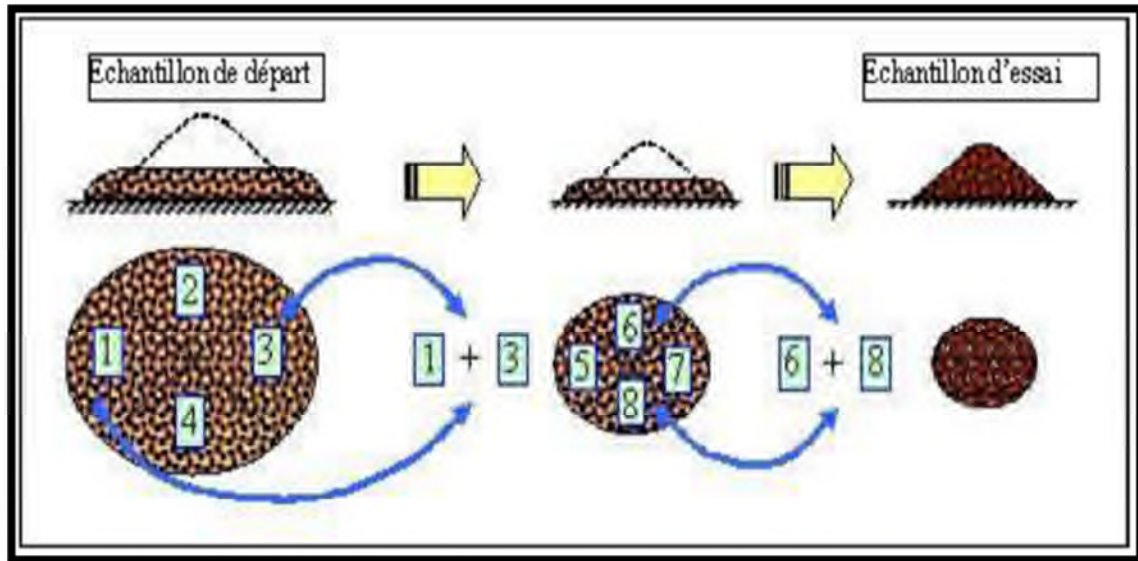


Figure II.5. Principe de quartage.

II.6. Méthodes de caractérisation des matériaux

II.6.1. Méthodes minéralogiques

II.6.1.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde comprises entre 0,1 et 10 Å [53]

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la structure des produits cristallins ou semi-cristallins. On sous-entend par l'état cristallin, un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs [53]

Dans notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de dernière génération de type Panalytical. Il s'agit d'une configuration Bragg-Brantano en mode théta-théta, doté d'un filtre de rayons K_{β} , et d'un détecteur rapide ou à semi-conducteur, du côté diffracté. Les rayons incidents sont issus d'une anti-cathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda(K_{\alpha}) = 1.54 \text{ \AA}$.

Le faisceau diffracté résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan. Selon la loi de Bragg :

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

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement

d : distance réticulaire

θ : angle de diffraction

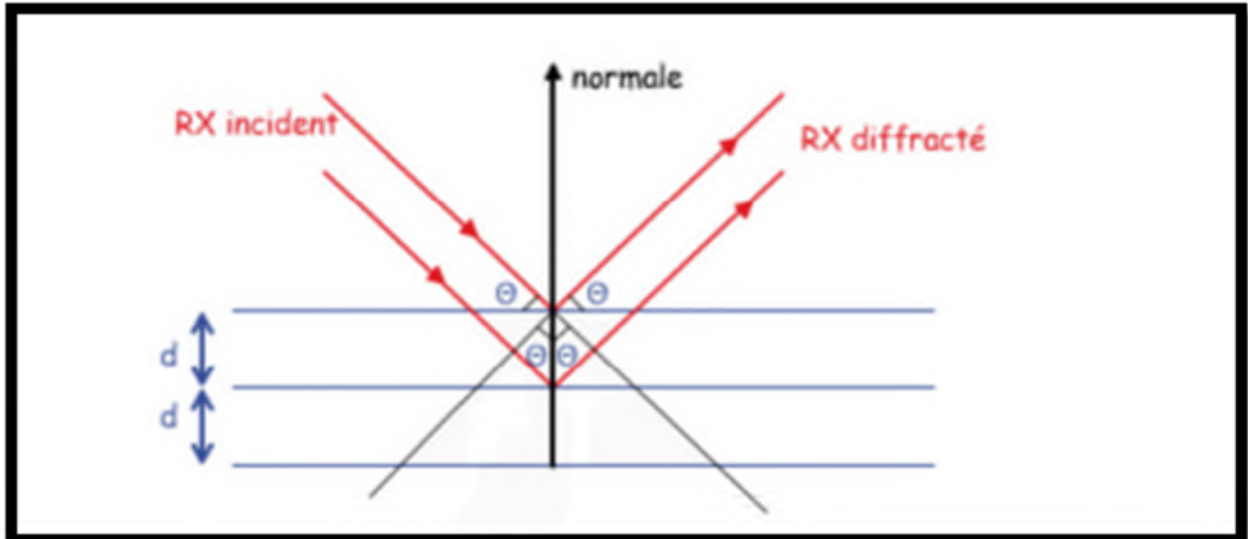


Figure II.6. Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plan réticulaire. d est la distance réticulaire, θ est l'angle de Bragg [54]

L'analyse des spectres obtenus est effectuée via le logiciel de traitement « HighScore plus »



Figure II.7. Appareil de la diffraction des rayons X (DRX).

II.6.1.2. La fluorescence X (FX)

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier.



Figure II.8. Analyseur par fluorescence X portable.

L'analyseur utilisé est un analyseur portable, de terrain. Il fonctionne en un seul mode EDS, c'est à dire en mode de dispersion d'énergie. Il est doté d'une bonne précision pour les éléments chimiques de poids atomique moyen et lourd, mais pas de détection pour des éléments chimiques légers (oxygène, azote, bore, ...).

II.6.1.3. La spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons [55].

La spectroscopie infrarouge se caractérise par des excitations vibrationnelles et rotationnelles à chacune des régions spécifiques du spectre électromagnétique. La molécule absorbe ainsi de l'énergie par ses vibrations de valence (stretching) ou de déformations angulaires (bending) ou autres. Les vibrations des liens de valence sont caractérisées par une variation de la distance entre les atomes considérés. Les vibrations de déformations angulaires se caractérisent par une variation de la position des atomes par rapport à l'axe de la liaison initiale. Ces vibrations peuvent donner des effets de cisaillement, de rotation, de balancement et de torsion [56].

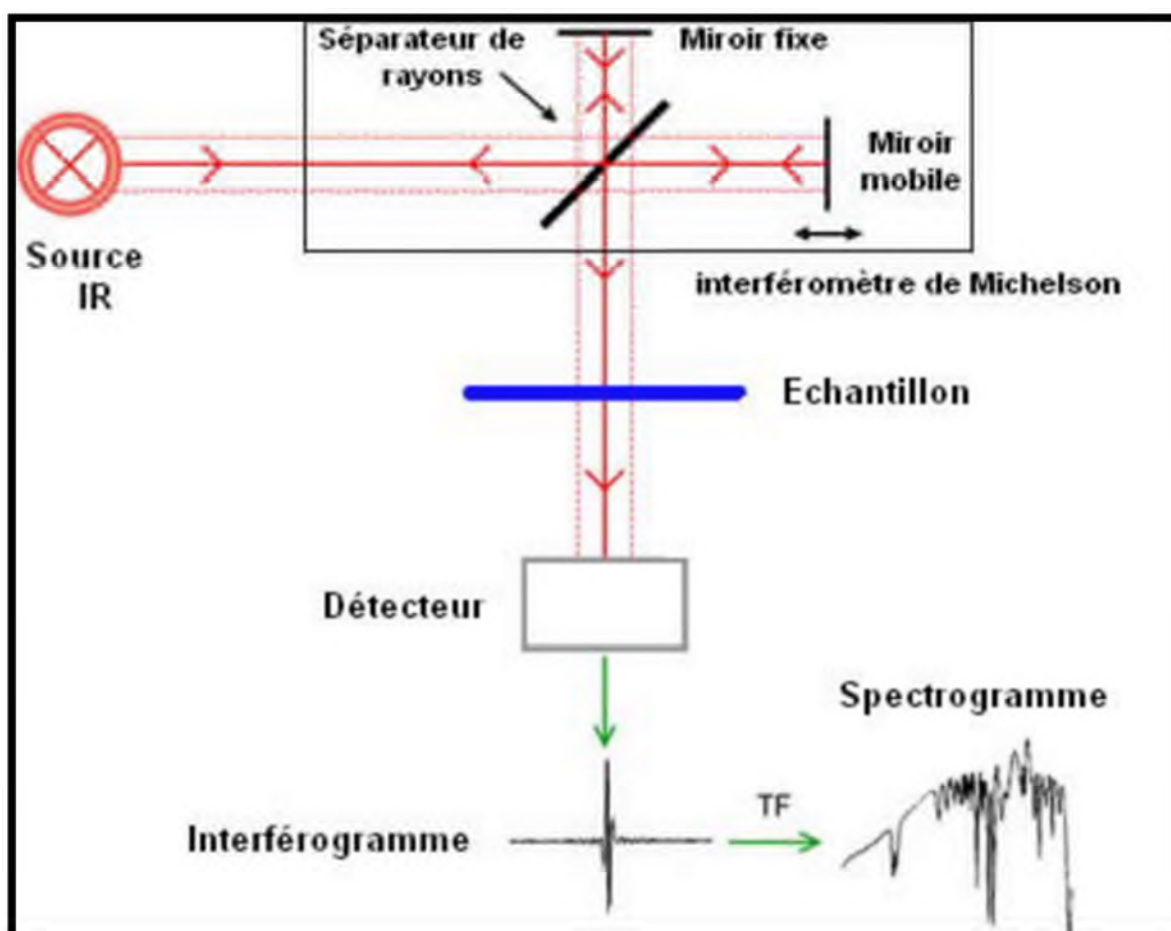


Figure II.9. Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [56]

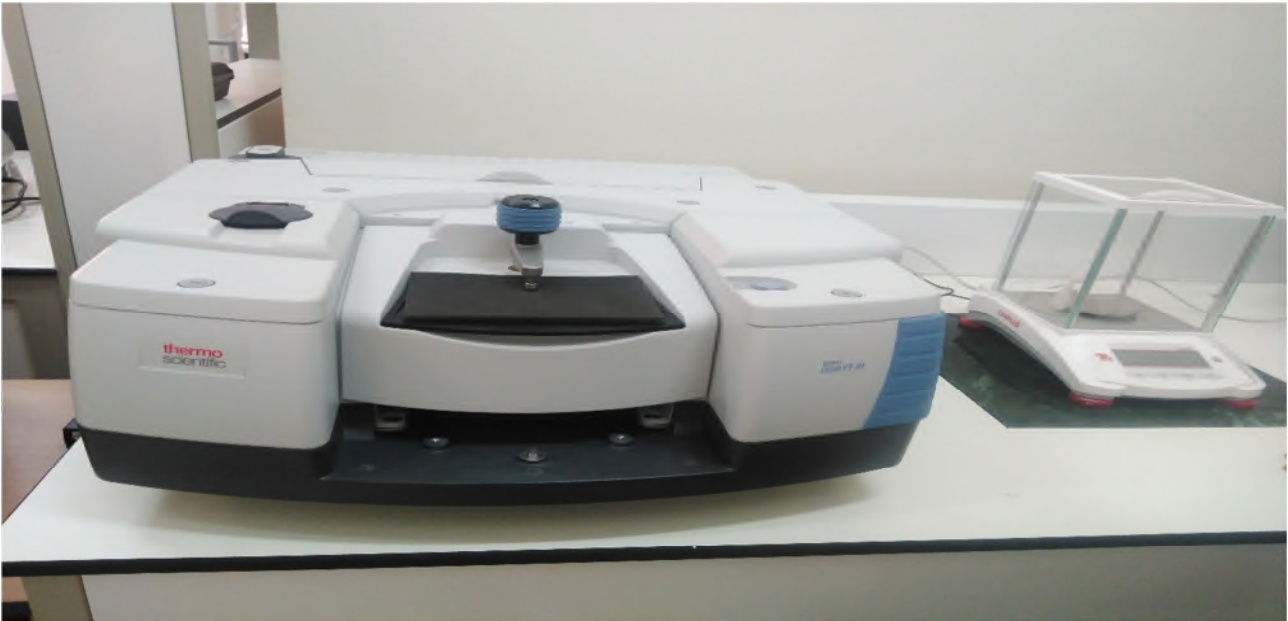


Figure II.10. Spectromètre infrarouge.

II.8. Méthodes d'analyse des solutions aqueuses utilisées

II.8.1.1. La spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAA)

a- Principe

La SAA est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. En SAA, le phénomène d'absorption se visualise lorsque la radiation caractéristique d'un élément traverse un nuage de vapeur atomique du même élément. Le spectromètre se compose d'une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. La solution à analyser est aspirée par effet venturi via un nébuliseur qui projette en fines gouttelettes la solution dans le brûleur, dont la flamme très chaude sert d'atomiseur. Les atomes excités par la source absorbent son énergie. La disparition du signal est répercutée via des systèmes optiques puis détectée et amplifiée. On mesure une absorbance. La Figure II.11. schématise ce principe.

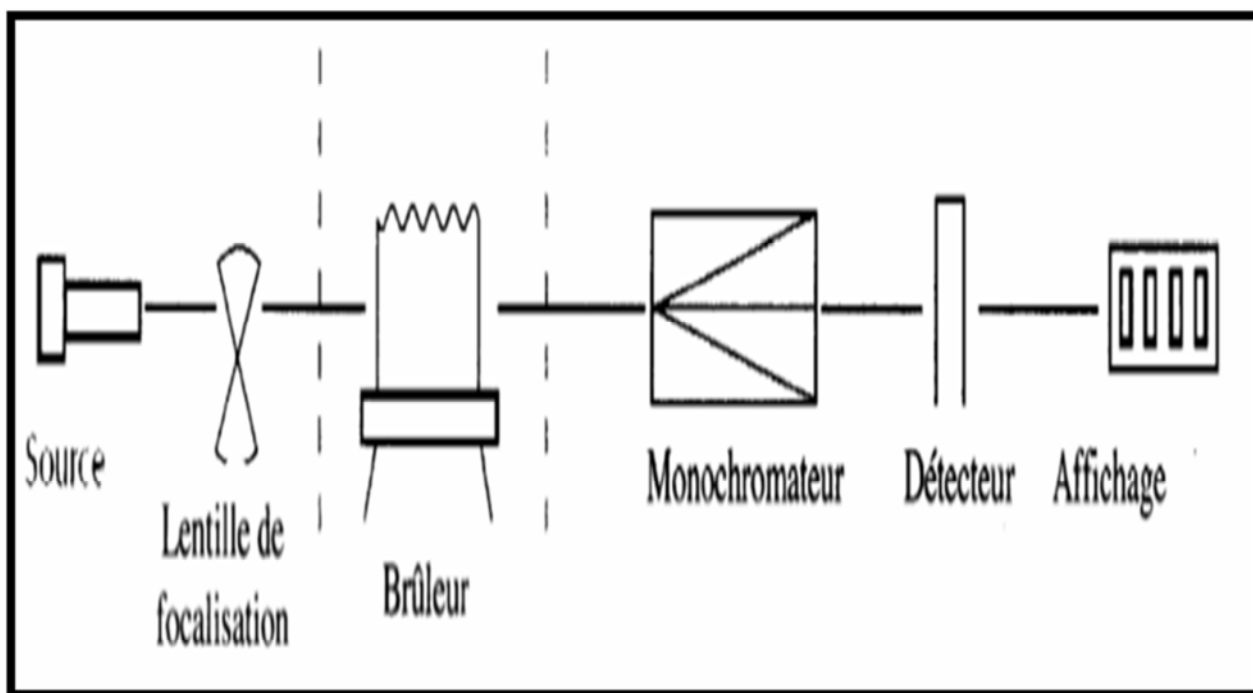


Figure II.11. Schéma de principe fonctionnement de la SAA.

L'intensité de l'absorption atomique qui est proportionnelle au nombre d'éléments atomisés et excités, répond à la loi de Beer-Lambert selon laquelle avec : I_0 et I : intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise, K : coefficient définissant la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), N_0 : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume ($\text{mol} \cdot l^{-1}$), l : épaisseur d'absorption (cm). Cette loi n'est vraie que pour un domaine fini de concentrations. Dans la pratique, on observe souvent une saturation de l'absorbance pour les fortes concentrations [57].

II.8. 1.2. Test de lixiviation

Les tests de lixiviation choisis sont standardisés (ratio liquide/solide, solution de lixiviation, temps de contact...). Il ne faut pas s'attendre à ce que les concentrations mesurées soient nécessairement représentatives des concentrations dans l'eau à un endroit donné du terrain à l'étude. Dans une approche conservatrice d'un point de vue environnemental, l'objectif est d'estimer la rétention des contaminants indépendamment du confinement physique dans la matrice solide [58]

II.8.1.3. Test de l'influence de pH (IpH)

II.8.1.4. Objectif du test

Son objectif est double : il vise dans un premier temps à déterminer la capacité du matériau à neutraliser les solutions acides ou basiques (le pouvoir basique ou acide), et dans un second temps il vise à étudier l'influence du pH sur la solubilisation des éléments.

II.8.1.5. Principe

Le test d'influence du pH sur la solubilisation des polluants est un test réalisé en conditions stationnaires. Il consiste à mettre en contact, à un ratio Liquide/Solide fixe, le matériau finement broyé avec des solutions contenant différentes quantités d'acide ou de base, de façon à couvrir une large gamme de pH allant par exemple de 4 à 12. Les quantités d'acide ou de base à ajouter sont préalablement déterminées à l'aide d'une titration. Les résultats de ce test sont :

- la mesure de la capacité acido-basique du matériau qui nous permet d'évaluer sa faculté de résistance à une agression acide externe,
- les courbes de concentration des polluants en fonction du pH et en fonction des quantités d'acide et de base ajoutées.

II.9.1. Préparation des échantillons

Le matériau à tester doit avoir une granulométrie inférieure à 1 mm à 95 %. Dans le cas des mâchefers, les fractions supérieures à 1 mm sont broyées. Dans le cas des matériaux monolithiques, tout le matériau est broyé. Le taux d'humidité des échantillons doit être mesuré selon la procédure décrite plus haut et pris en compte dans le calcul du ratio L/S.

II.9.1.1. Procédure du test

L'acide ajouté est une solution d'acide nitrique (HNO_3) et la base, une solution de soude (NaOH) de concentrations déterminées lors de la titration. Les flacons sont soumis à une agitation mécanique continue de 10 retournements par minute pendant toute la durée du test.

Dans 8 flacons, des échantillons de 10g de matière sèche sont pesés précisément en prenant en compte l'humidité du matériau. 8 solutions de 100 ml (de façon à obtenir un ratio fixe L/S = 10 ml/g de matériau sec) de concentrations différentes en acides sont préparées en s'aidant de la courbe de titration pour couvrir de manière uniforme toute la gamme de pH. Le mode d'introduction des solutions s'effectue en trois fois : à t_0 , 1/3 de la solution est ajouté et les flacons sont agités, à $t_{30\text{min}}$, un autre 1/3 de la solution est ajouté avant une nouvelle période d'agitation, et enfin le

dernier 1/3 est ajouté à t2h. A t4h, le pH est mesuré, puis à t24h, t48h. Si la variation de pH entre les deux dernières mesures excède 0.3 unité de pH, alors l'agitation est poursuivie pendant 7 jours, les conditions stationnaires n'étant pas atteintes.

Dans le cas inverse, les conditions stationnaires sont supposées atteintes et les solutions de lixiviation sont filtrées à 0.45 μ m [59].



Figure II.12. Préparation des échantillons.

II.9.1.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM)

Les tests de lixiviation, effectués sur les blocs monolithiques sont élaborés à partir de la procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques proposée par l'Ademe [60].

II.9.1.3. Principe du test

Le test TLM vise à caractériser les mécanismes de transfert de masse par l'observation des flux d'éléments chimiques relégués par les blocs monolithiques poreux. Le bloc est mis en contact avec un volume fixe de solution de lixiviation. La solution est renouvelée périodiquement et la dynamique du relargage de certains éléments est déterminée par l'analyse physico-chimique des éluats obtenus.

II.9.1.4. Protocole expérimental

Les éprouvettes (4x4x4 cm³) soumises à la lixiviation sont obtenues par tronçonnage à sec du matériau non séché, dépoussiérées à l'air comprimé et caractérisées physiquement (Mesurées et

pesées). Le lixiviant est l'eau déminéralisée. Le rapport volume de liquide/surface du bloc (V/S) est de 10 cm³/cm². Ce rapport couple avec des périodes de renouvellement adaptées est optimal pour assurer un comportement dynamique (non saturation du lixiviat).

Les éprouvettes sont introduites dans des flacons et posées sur un fil 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, 18 heures, 1 jour, 3 jours, 5 jours, 7 jours et 20 jours.

A chaque renouvellement de solution, on veille à ce que le temps passe par les éprouvettes hors du lixiviant soit réduit au maximum. On prévoit également les étapes suivantes :

- La solution de lixiviation est récupérée après l'agitation du flacon et filtrée à 0,45 µm.

Le précipité obtenu sur le papier filtre est réintroduit dans le récipient pour la poursuite de la lixiviation ;

- Afin de déterminer la CAE, l'éprouvette est soigneusement égouttée et pesée avant d'être réintroduite dans le flacon
- 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 éluas : le pH, le potentiel chimique, la conductivité.

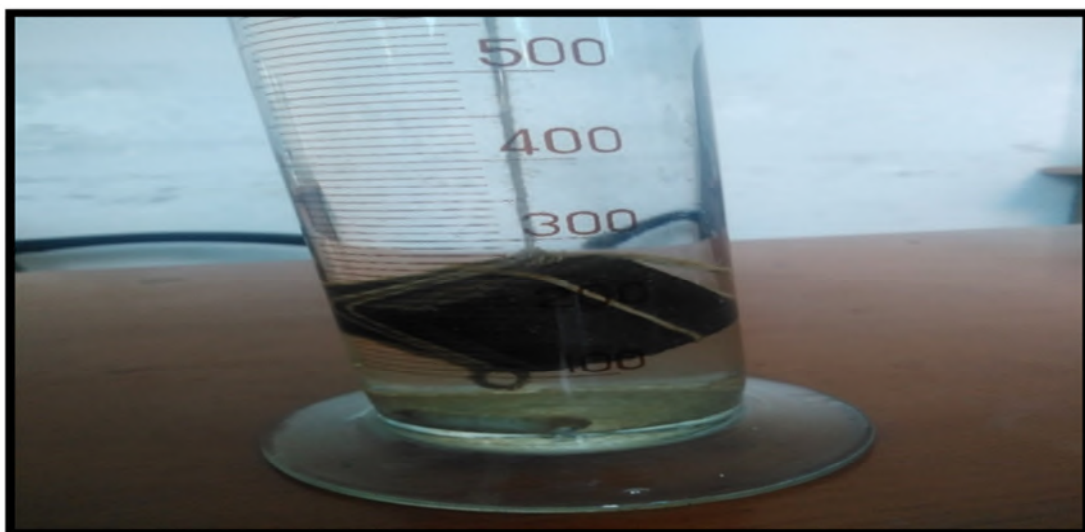


Figure II.13. Test de TLM.

II.9.1.5. Estimation de la composition initiale de l'eau des pores (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM)

La détermination de la composition de l'eau des pores nécessite son extraction à des pressions enlevées (> 1 atm) et est par conséquent difficile à réaliser. Le test propose des ratios L/S décroissants permettant d'extrapoler les résultats pour une quantité de matériau et un volume de liquide correspondant à la porosité du bloc monolithique : c'est l'estimation de la composition de l'eau des pores du matériau. Par le même principe, la reproduction des ratios L/S croissants permet d'estimer la fraction maximale mobilisable des espèces considérées.

II.7.3.1. Principe du test

Le test consiste en une mise en contact du matériau finement broyé (dont on suppose qu'on pourra extraire toute l'eau par une installation de filtration) avec des volumes différents d'eau déminéralisée.

L'analyse physico-chimique des éluas permet de déterminer l'évolution des concentrations des espèces chimiques en fonction de la variation des rapports L/S.

II.7.3.2. Protocole expérimental

Le matériau est broyé à une granulométrie inférieure à 1mm ($d \leq 1$ mm). Des échantillons solides sont mis en contact avec des quantités différentes d'eau déminéralisée. Les rapports L/S sont déterminés en tenant compte de l'humidité du matériau. Les ratios L/S proposés sont 100, 50, 20, 10, et 5ml/g de matériau sec. Les flacons sont soumis à une agitation mécanique par retournement pendant 7 jours (10 retournements/min) à température ambiante (23 °C). Les éluas obtenus sont filtrés à 0,45 μ m et on mesure leur pH, conductivité et potentiel redox.



Figure II.14. Echantillons de test EP.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus durant cette étude, à savoir, la fluorescence X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie d'absorption atomique.

Les résultats de ces caractérisations sont exposés dans la première partie de ce chapitre.

Dans la seconde partie, nous allons présenter le comportement des matériaux S/S à la lixiviation et de leurs propriétés intrinsèques obtenues par un ensemble de tests de lixiviation à savoir : le test EP, TLM et IPH.

Ces résultats permettent d'identifier les paramètres physico-chimiques influençant sur le phénomène de relargage des déchets dans les matrices cimentaires.

III.1. Caractérisation physico-chimique de la matière première (Polluant)

III.1.1. Déchets

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

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

III.1.1.1. Caractérisation par la Fx

Le tableau (III.1) regroupe les éléments constituant le Déchet ENIEM obtenu par fluorescence X (FRX). L'analyse chimique élémentaire montre la présence des éléments : Fe, Si, P et Zn en fortes proportions dans le déchet, par contre les autres éléments sont présents en faibles proportions et leurs effets à certaines valeurs deviennent dangereux.

Tableau III.1. Résultats de fluorescence x du déchet.

Eléments chimique	Fe	Si	P	Zn	Al	S	Ti	Pb
Pourcentage(%)	29.30	23.83	19.66	17.80	5.08	1.42	1.16	0.2

III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le Diffractogramme obtenu (figure III.1) montre la présence de plusieurs phases cristallines, présentant des oxydes, des composés des métaux et des sulfures. On constate bien d'après le spectre de diffraction enregistré, le phénomène de fluorescence, à travers sa ligne de base (background) non plane, cela est dû essentiellement à la présence des éléments de transition en fortes proportions, tels que le fer et le zinc.

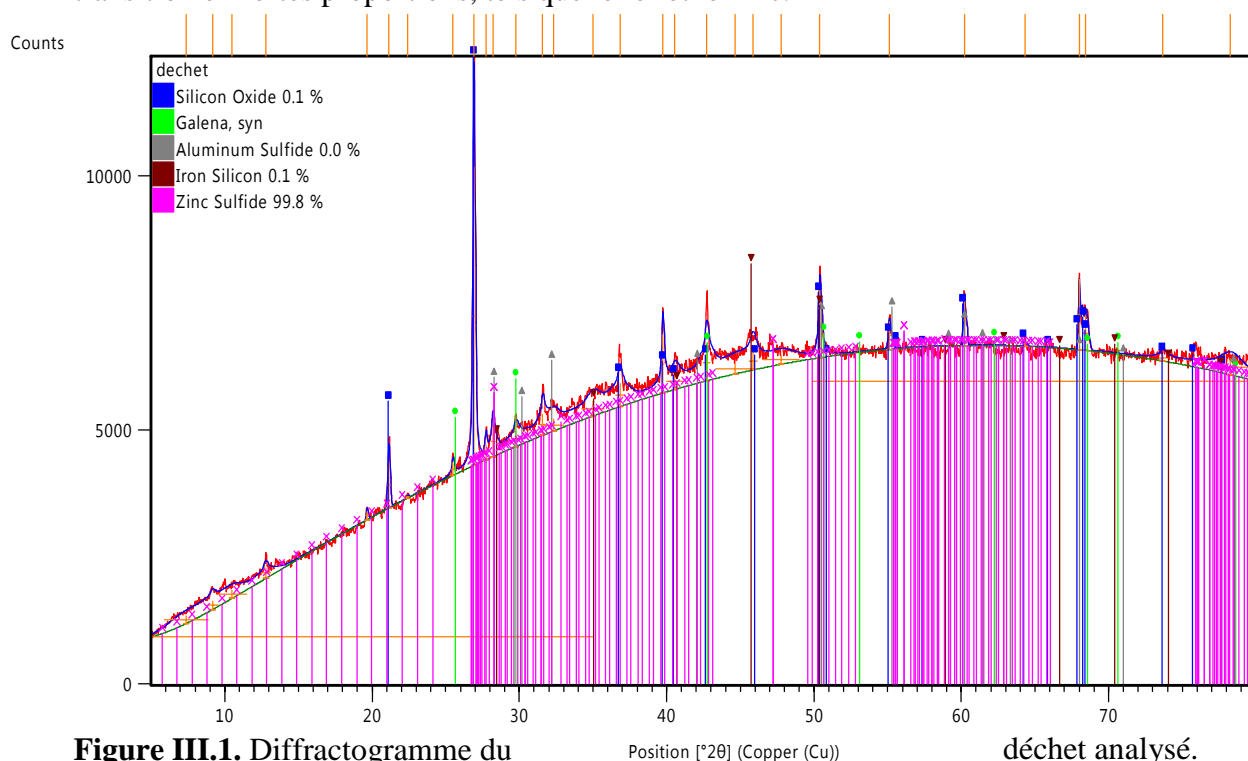


Figure III.1. Diffractogramme du déchet analysé.

III.1.1.3. Caractérisation par infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie IR révèle différentes bandes de vibration de déformation et d'élongation des composés du déchet. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (III.1) et dans le tableau (III.2) :

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

D'après le spectre infrarouge du déchet illustré par la figure (III.2), on remarque l'existence de différentes bandes caractéristiques d'absorption :

- Une bande qui s'étale entre 3200-3800 cm^{-1} , située à 3410 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des groupements OH interne.
- Une bande caractéristique aux vibrations de valence de liaison C-O située à 1641,29 cm^{-1} , et à 1382 cm^{-1} .
- Une bande observée à 1638 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation O-H des molécules de l'eau.
- Une bande intense correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (situé entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1065 cm^{-1}).
- Néanmoins, une bande d'absorption à 757 cm^{-1} peut correspondre au Quartz.
- La liaison Si-O-Al, fait également place à une bande autour de 534 cm^{-1} .
- Une bande à 469 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence de la liaison Fe-O.

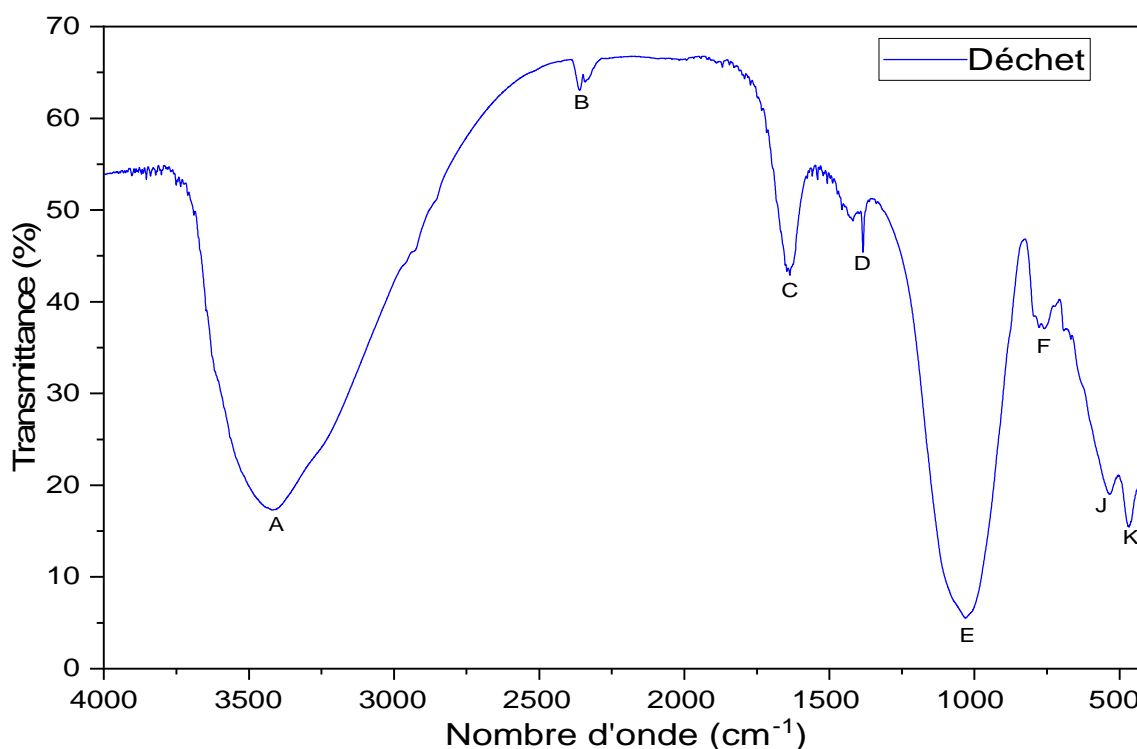


Figure III.2. Spectre infrarouge du déchet de l'unité ENIEM.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.2. Identification des bandes observées sur spectres IR pour le déchet.

Légende	Identification des bandes	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
A	Vibrations de valence de la liaison O-H	3410
B	Vibrations de valence de la liaison C-O	2361
C	Vibrations de déformation de la liaison O-H	1638
D	Vibrations de valence de la liaison C-O	1382
E	Vibrations de valence de la liaison Si-O	1065
F	Quartz	757
J	Liaisons Si-O-Al	534
K	Vibrations de valence de la liaison Fe-O	469

III.2. Caractérisation des matériaux S/S (Formulation)

III.2.1. Caractérisation par la Fx

Les compositions chimiques de la Formulation (en % massique) déterminées par fluorescence x sont reportées dans le tableau (III.3).

Ces résultats mettent en évidence la modification des pourcentages massiques de quelques éléments chimiques, comme le fer, le zinc, l'Aluminium et la silice. Cela est dû essentiellement à l'ajout du sable normalisé, et du charbon actif.

Tableau III.3. Résultats de fluorescence x de la formulation.

Eléments chimique	Si	P	Fe	S	Al	Zn	Ti	Pb
Pourcentage(%)	67.76	13.33	8.90	3.83	2.83	2.55	0.341	0.399

III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de la figure (III.3), associé au Formulation est constitué essentiellement de Quartz, d'oxyde de fer, Berlinite et du Silicone. Il présente également des raies de diffraction correspondant à la Sphalerite, l'Oxygène et d'Aluminium Phosphate. On remarque que le quartz et la Berlinite sont présent en fortes proportions, cela est bien apparent à travers leurs pics de diffraction intenses.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats de la Formulation obtenus par IR sont présentés dans la figure et le tableau suivant. Les bandes d'absorption obtenues peuvent être identifiées comme suit :

- Aux vibrations de valence OH à (3457 cm^{-1}).
- Une bande caractéristique aux vibrations de déformation O-H des molécules de l'eau située à 1641 cm^{-1} .
- La bande autour de 1460 cm^{-1} correspond à la présence des carbonates CO_3 .
- Une bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1034 cm^{-1}).
- Une bande observée à 789 cm^{-1} , peut correspondre au Quartz SiO_2 .
- Une bande à 461 cm^{-1} est caractéristique des vibrations des liaisons Si-O-Si.

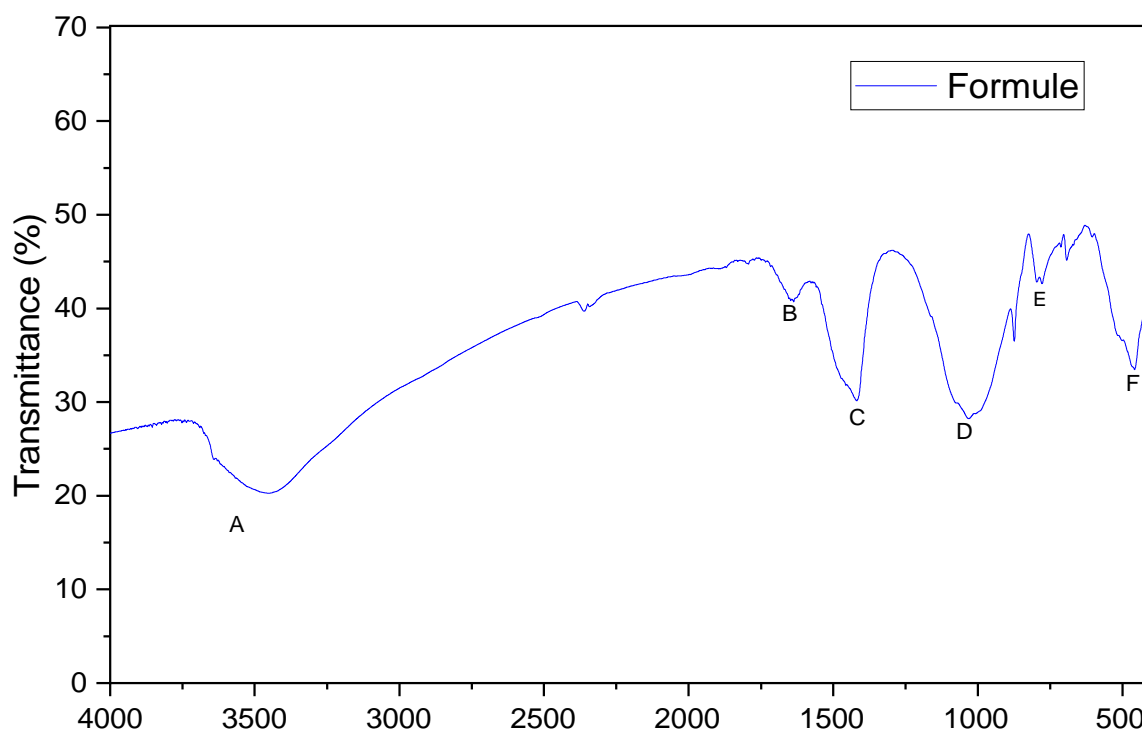


Figure III.4. Spectre infrarouge Nombre d'onde (Cm^{-1}) de la formulation.

Tableau III.4. Identification des bandes observées sur spectres IR pour la formulation.

Légende	Identification des bandes	Nombre d'onde (Cm^{-1})
A	Vibrations de valence de la liaison O-H	3457
B	Vibrations de déformation de la liaison O-H	1641

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

C	Les carbonates (CO ₃)	1460
D	Vibrations de valence de la liaison Si-O	1034
E	Quartz (SiO ₂)	789
F	Liaisons Si-O-Si	461

III.3. Comportement des matériaux S/S à la lixiviation

III.3.1. Le test influence du pH (IpH)

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

III.3.1.1. Solubilisation en fonction du pH

La solubilisation des espèces chimiques contenues dans les matériaux, en fonction du pH, est présente dans les figures (figure III.5, figure III.6, figure III.7)

- ✓ Les espèces dépendantes du pH (le zinc, le plomb et le nickel).

➤ Le zinc

La figure (III.5) représente la solubilité du zinc en fonction du pH. On note que les concentrations du zinc diminuent avec l'augmentation du pH dans les deux domaines de basicité et d'acidité (de pH=2 à pH=12).

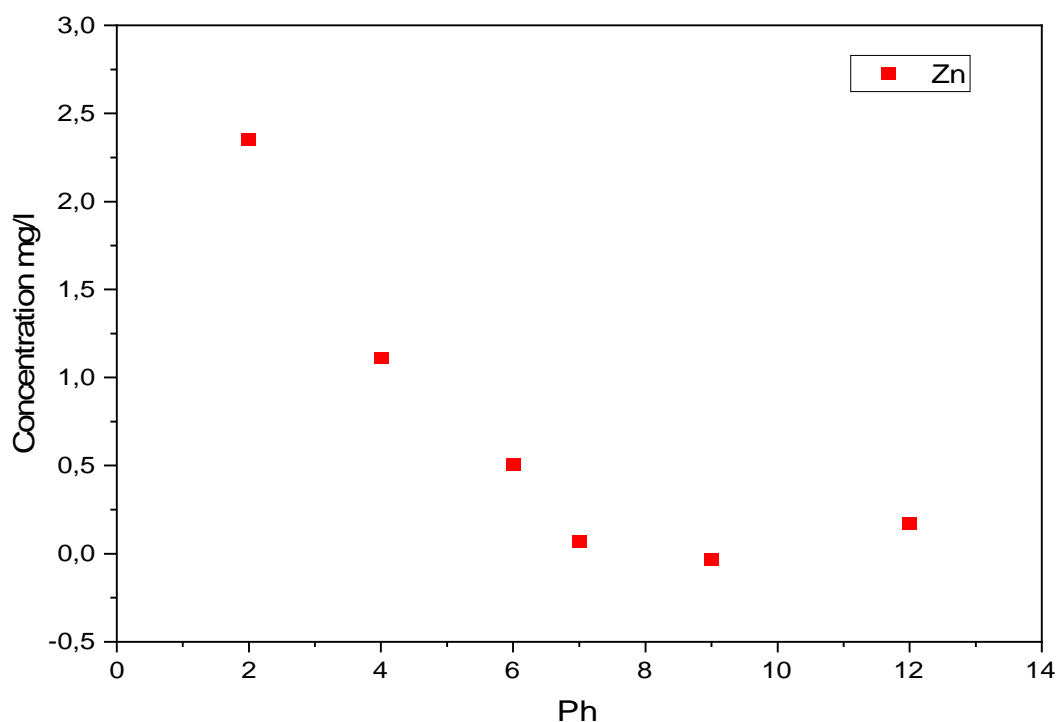


Figure III.5. Evolution de la concentration du zinc en fonction du pH pour le matériau S/S

➤ Le plomb

D'après la figure (III.6), on remarque que le plomb a le même comportement que le zinc. On note alors une diminution des concentrations en fonction de l'augmentation du pH. Ce phénomène peut s'expliquer par la désactivation du rôle liant vis-à-vis du plomb.

En rappel, le plomb se présente en milieu basique sous forme de complexe $\text{Pb}(\text{OH})^{-3}$ ou se précipite sous forme des sulfates, carbonates ou $\text{Pb}(\text{OH})^2$ même si on suppose qu'il n'est plus sous forme de PbO après l'hydratation du ciment.

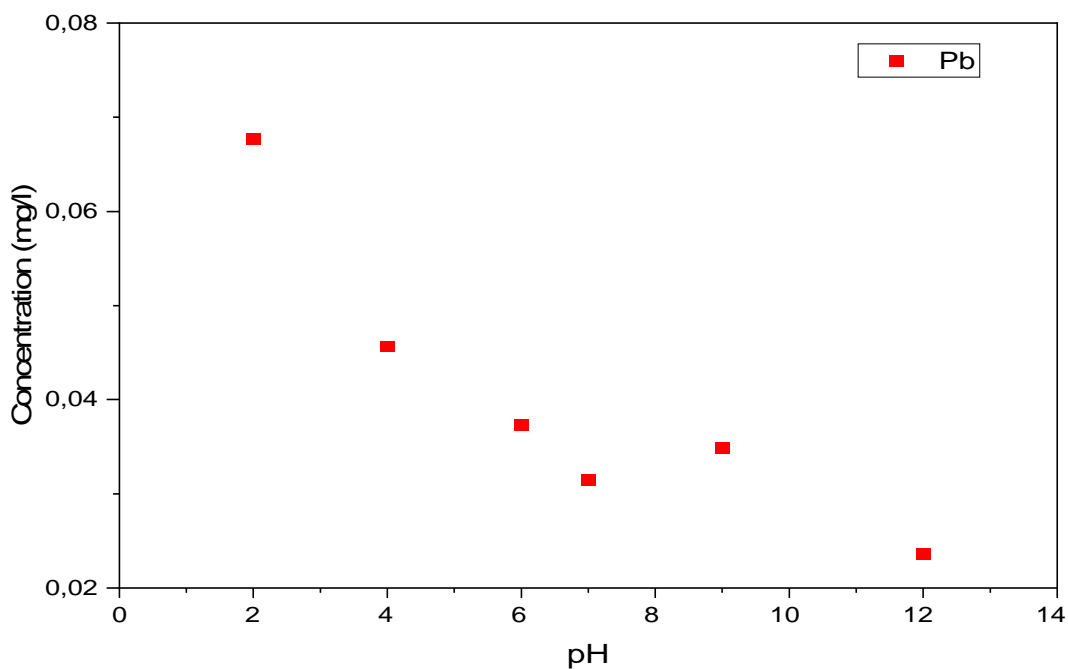


Figure III.6. Evolution de la concentration du plomb en fonction du pH pour le matériau S/S.

➤ Le nickel

D'après les résultats de la figure (III.7), on remarque que le nickel augmente aux pH faibles, en milieu alcalin, le nickel est majoritairement adsorbé.

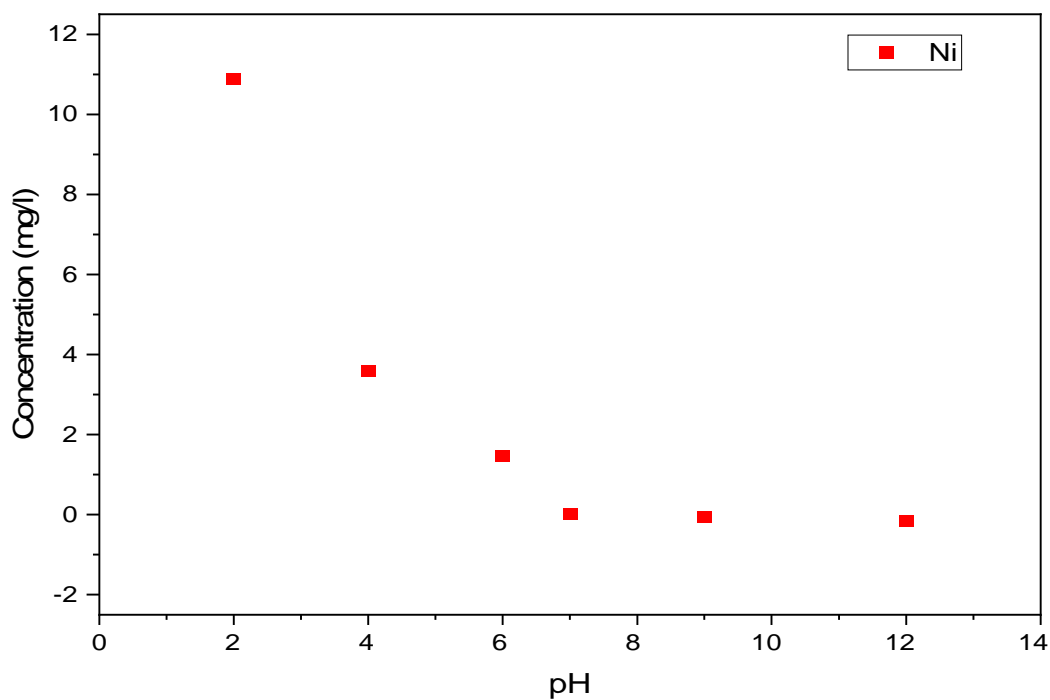


Figure III.7. Evolution de la concentration du nickel en fonction du pH pour le matériau S/S.

III.3.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM), dynamique de relargage

La dynamique de relargage a été étudiée sur la formulation S/S, ayant un rapport E/S=0.5 le test a été effectué en utilisant l'eau déminéralisée. Les résultats du test TLM sont les concentrations des espèces chimiques en fonction du temps du contact.

III.3.2.1. Evolution des concentrations des éléments chimiques

D'après les figures (III.8, III.9, III.10) qui représente l'évolution des concentrations des éléments chimiques en fonction du temps dans le milieu neutre, on observe un début de relargage de type diffusionnel. Les flux de relargage diminuent ensuite plus rapidement à cause d'un phénomène d'épuisement des espèces chimiques disponibles non liées chimiquement dans les matériaux S/S. La contribution des phénomènes de surface (lessivage) au début de la lixiviation augmente les flux relargués.

On remarque que les flux relargués des éléments chimiques Pb et Ni en fonction du temps représentent le même comportement. Nous observons que les concentrations ne sont pas stables après chaque séquence.

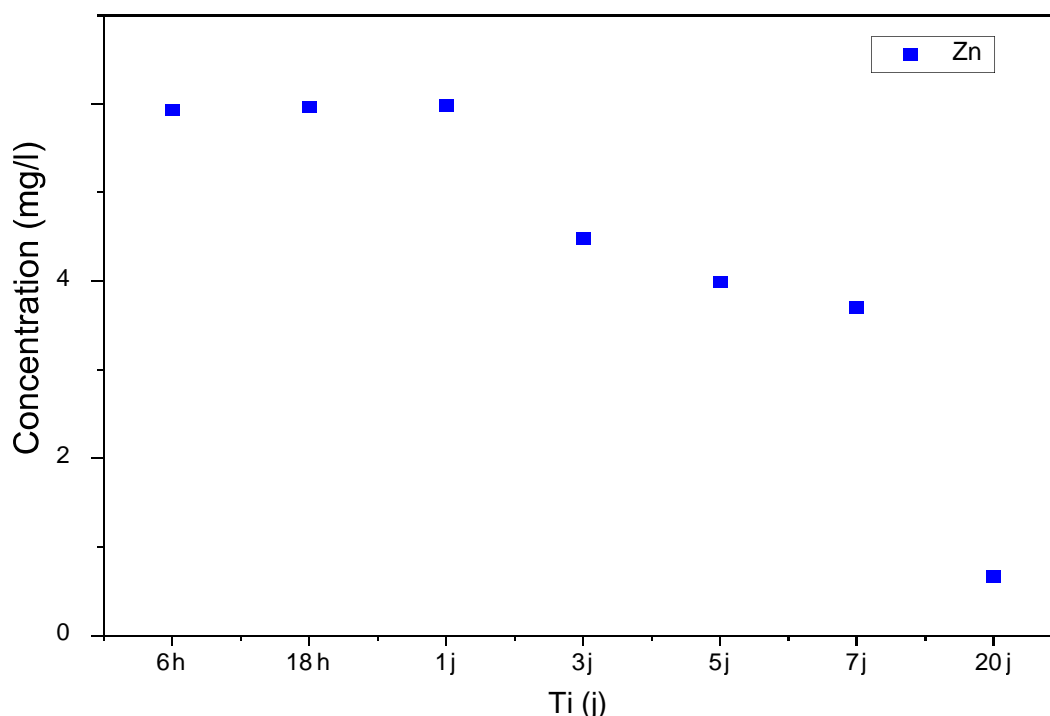


Figure III.8. Evolution de concentration du zinc en fonction du temps pour le matériau S/S.

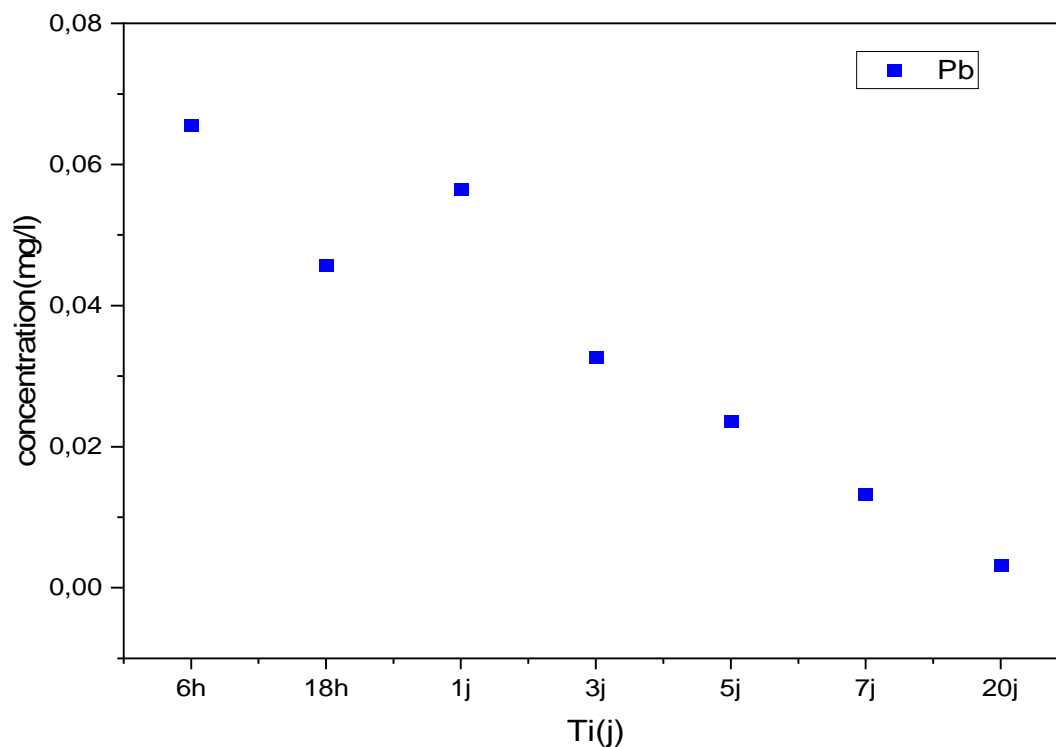


Figure III.9. Evolution de concentration du plomb en fonction du temps pour le matériau S/S.

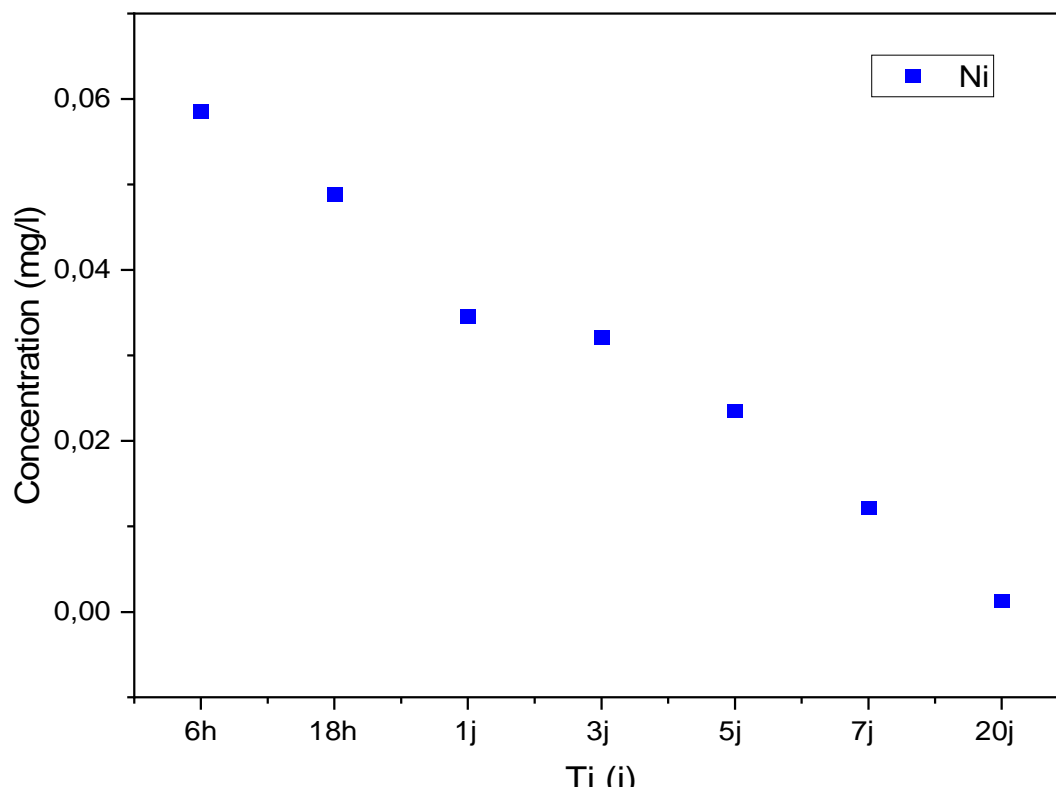


Figure III.10. Evolution de concentration du nickel en fonction du temps pour le matériau S/S.

III.3.3. Test eau de pores et fraction maximale mobilisable (EP-FMM)

III.3.3.1. Solubilité des espèces chimiques

➤ Le zinc

La concentration du zinc augmente avec la diminution du rapport L/S. Le zinc peut être incorporé chimiquement dans tous les produits d'hydratation du ciment.

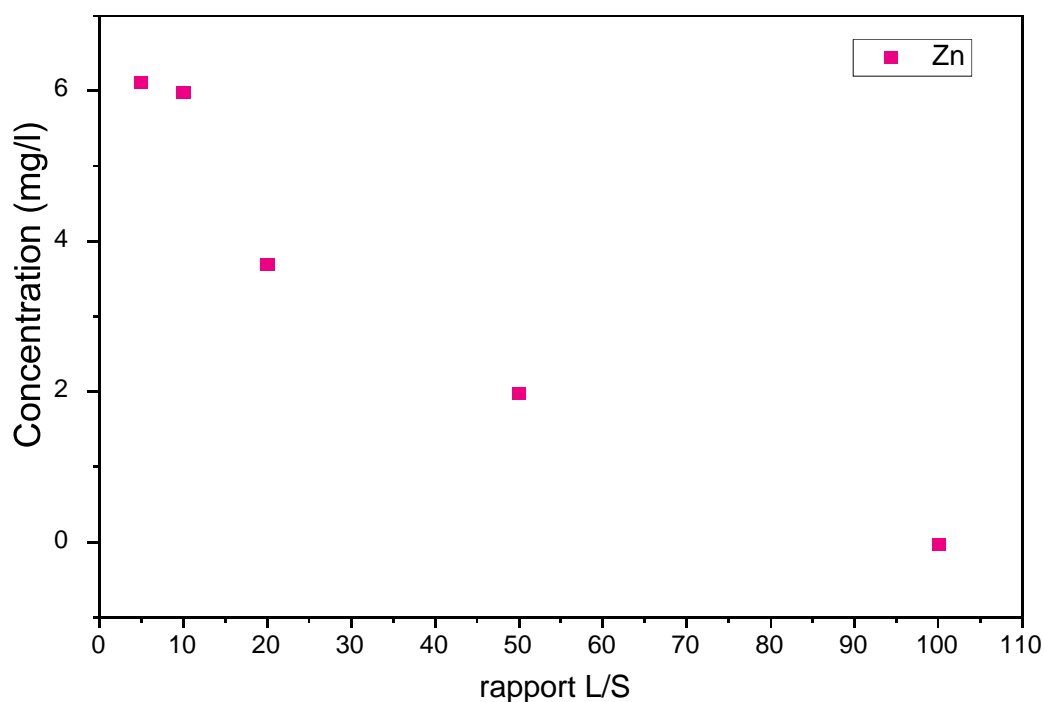
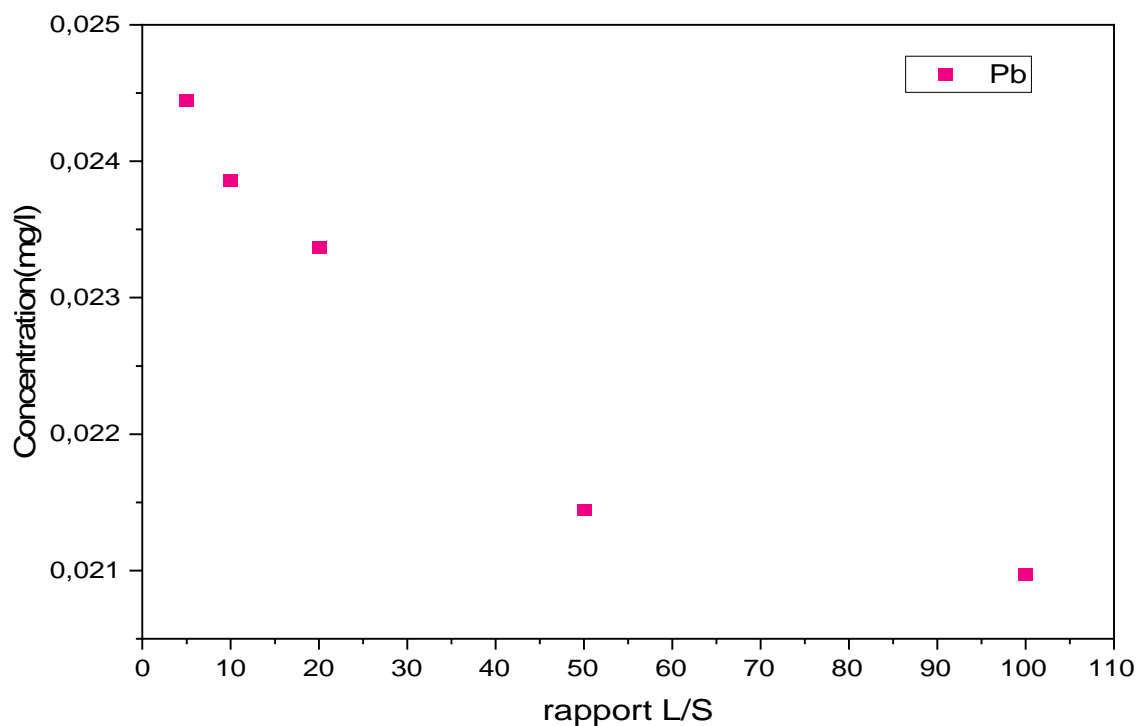


Figure III.11. Évolution de concentration du zinc selon les tests EP et FMM pour le matériau S/S.

➤ Le plomb

La concentration du plomb augmente avec la diminution du rapport L/S. Les résultats présentés dans la figure (III.12), montrent que le niveau de solubilité du plomb est élevé.



III.12. Évolution de concentration du plomb selon les tests EP et FMM pour le matériau S/S.

➤ Le nickel

D'après les résultats de la figure (III.13) on remarque que le nickel augmente aux rapport L/S faibles.

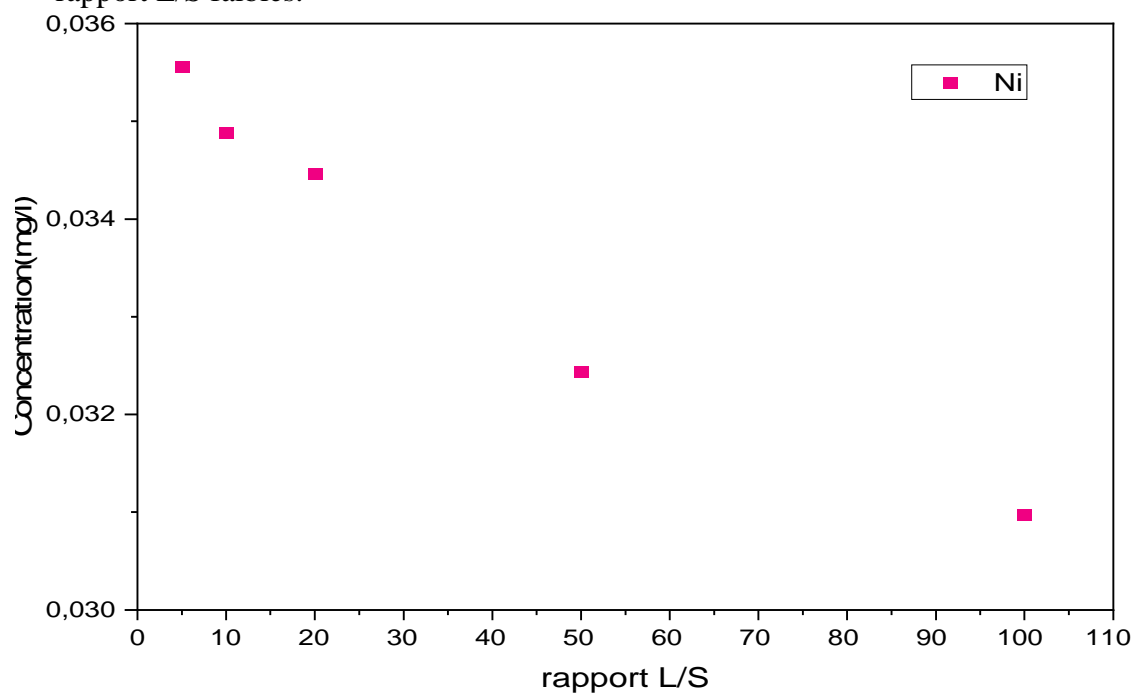


Figure III.13. Évolution de concentration du nickel selon les tests EP et FMM pour le matériau S/S.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux résultats des tests appliqués et aux interprétations correspondantes.

D'après l'exploitation des résultats des tests de caractérisation appliqués, on conclue que :

- La fluorescence x a montrée d'une part, la composition chimique du déchet et de la formulation, et d'autre part, une baisse de concentration des métaux lourds dans le déchet après le procédés S/S.
- La diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifiés les nouvelles phases formées dans la structure des mortiers stabilisés/solidifiés et dans le déchet.
- Les spectres IR ont permis aussi d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents dans notre déchet, ainsi que dans la formulation.
- L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) des trois tests réalisés (IpH, TLM, Ep) ont permis de suivre l'évolution des concentrations des métaux dosés, à savoir, Zn, Pb et Ni. En montrant des grandes concentrations en zinc et en plomb dont ce dernier pose des problèmes pour l'environnement.

Le procédé de la Stabilisation/Solidification appliqués sur le déchet (boues) de l'entreprise ENIEM, est efficace pour piéger des métaux lourds, afin de minimiser les dangers sur l'environnement.

Conclusion générale

Ce présent travail a été consacré à l'étude du procédé de Stabilisation/Solidification sur un déchet de l'entreprise national ENIEM (boue de la station de neutralisation).

L'exploitation des résultats des tests de caractérisation appliqués sur le déchet obtenu par procédés S/S a permis de tirer les conclusions suivantes :

✓ La fluorescence x nous a révélé d'une part, la composition chimique du déchet et de la formulation, et d'autre part, une baisse de concentration des métaux lourds dans le déchet après le procédés S/S.

✓ Le dépouillement des spectres DRX nous a permis d'identifiés les nouvelles phases formées dans la structure des mortiers stabilisés/solidifiés et dans le déchet.

✓ L'interprétation des spectres IR nous a permis aussi d'identifier les principaux groupements fonctionnels présents dans notre déchet, ainsi que dans la formulation.

✓ L'analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) des trois tests réalisés (IpH, TLM, Ep) ont permis de suivre l'évolution des concentrations des métaux dosés, à savoir, Zn, Pb et Ni.

✓ Les résultats de caractérisation du déchet de l'unité industrielle montrent des grandes concentrations en zinc et en plomb dont ce dernier pose des problèmes pour l'environnement.

Le test TLM a montré que le phénomène de diffusion et de lessivage, contrôle le relargage des métaux à travers les matériaux S/S.

Il serait judicieux d'utiliser d'autres techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage, l'analyse des éléments léger via la technique de spectroscopie en dispersion de longueur d'onde (WDS).

Il serait intéressant d'étudier l'influence du déchet incorporé sur les propriétés mécaniques de la formulation.

Il serait intéressant de doser d'autres éléments chimiques continus dans le déchet tels que le Fer et l'Aluminium.

Références bibliographiques

[1] **BELEBCHOUCHE Ch.** [Étude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation]. Thèse doctorat : génie civil. Université de Bejaïa, 2015.

[2] **Loi n° 01 - 19 du 12 décembre 2001.** Relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.

[3] **Article Wikipédia** disponible sur : <https://fr.wikipedia.org/wiki/D%C3%A9chet> consulté le 13/03/2021.

[4] **MOHAMED Z.** Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion Dicyanoaurate-charbon actif. Article disponible sur : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel00845070/document>, 04/04/2021.

[5] **Manuel de l'enseignement, Les déchets ménagers,** Syctom de l'agglomération parisienne.

[6] **Gouvernement,** Différentes catégories de déchets, Ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires, Ministère de la transition énergétique.

[7] **Hamza CHENITI.** « La gestion des déchets urbains solides : cas de la ville d'Annaba. » THESE de Doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba.2014.

[8] **Location Benes Moliner ,** Quels Sont Les Types De Déchets Industriels À Évacuer Sur Un Chantier ? OGTP Terrassement et Locations d'Engins.

[9] **Rogaume, T. Gestion des déchets :** réglementation, organisation, mise en Œuvre, ellipses. Techno scup, Paris.2006.

[10] **REDJAL OMAR.** Phénomène de prolifération des déchets urbains et stratégie de Réserve de l'écosystème- Exemple de Constantine - ». Mémoire de magistère. Université de Mentouri.2005.

[11] **ADEME :** Solidification-stabilisation sur site, hors site. [SITE].

(12/11/2020). <https://www.selecdepol.fr/fiche-technique/solidification-stabilisation-sur-site-hors-site> ,25/03/2021.

[12] **RADU B., DENISE B** : Classification réglementaire et éco-compatibilité des déchets. [SITE].

(10/04/2004), <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archivesth12/archives-environnement-tiag0/archive-3/classification-reglementaire-etecocompatibilite-des-dechets-g2030/>, 28/03/021.

[13] **CHRISTELLE S-T.** [Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides Poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux]. Thèse doctorat.1998.

[14] **EUROPEAN committee for standardization CEN/TC292/WG6.** Basic characterization tests for leaching behavior –draft European pre standard N 148, NNI, April 1999.

[15] **Dupain R, Labchon R, Saint-Arroman JC Granulats,** sols, ciments et bétons : Caractérisations des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire. Casteilla, France.2009.

[16] **ApichatImyim,** Thèse, Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets Stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.

[17] **HADJ SADOK A.,** Le ciment Portland. [PDF]. https://www.ensh.dz/files/Cours/1011/Mat%C3%A9riaux%20de%20construction/Chapitre%20II%20_%20Le%20Ciment.pdf, consulté le 25/04/2021.

[18] **MIGUEL T.,** TECHNO-SCIENCE, Ciment. [Wikipédia]. (12/07/2021), <https://www.techno-science.net/glossaire-d%C3%A9finition/Ciment.html>, consulté le 30/08/2021.

[19] **Grelier-Volatier. L et all,** Évaluation de l'éco-compatibilité de déchets mis en dépôts ou valorisés en travaux publics : une méthode pluridisciplinaire pour une approche " en scénario", Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), 2002.

[20] **BELEBCHOUCHE Ch.** [Étude expérimentale du comportement des matériaux cimentaires Exposés à des environnements chimiquement agressifs et modélisation de la lixiviation]. Thèse Doctorat : génie civil. Université de Bejaia, 2015.

[21] **Article de : VertigO** – La revue en sciences de l'environnement, Vol7no2, [PDF], disponible sur : <https://journals.openedition.org/vertigo/2171?file=1>, 2006.

[22] **AVOM**, Préparation et étude physicochimique de charbons de rafles de régimes de palmes, Thèse de Doctorat de 3^e Cycle, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé-Cameroun, 1982.

[23] **A. HOUAS, I. BAKIR., M. KSIBI et E. ELALOUI**, Étude de l'élimination du Bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40, J.Chim.Phys. 96, p 479-486 ,1999.

[24] **J.A. Macia, A, et al**, activatation of Coal tar pitch carbon fibres : Physical activation vs. Chemical activation, carbon, 42(7) : p 1367-1370, 2004.

[25] **Zhang, K, W.H. Cheung, and M. Valix**, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions, Chemosphere, 60(8) : p 11-29- 40. 2005.

[26] **Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay**, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. Langmuir, 22(10) : p. 4574-82. 2006.

[27] **J. Omlin, L. Chesaux**, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.

[28] **Mbaye Gueye**, synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, p 4-8 2008,2009.

[29] **Wang R.C., Kuo C.C., Shyu C.C**, Adsorption of phenols onto granular active carbon in liquid-solid fluidized bed, J. Chem. Tech. Biotech., 68, p 187-194. 1997.

[30] **BOULKRAH Hafida**, étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur des différents adsorbants, l'université du 20 août 1955 SKIKDA, p76 ,2008.

[31] **Smisek**, 1970 ; De Laat 1988 ; Cookson, 1978.

[32] **Snoyink**, 1967 ; Matson, 1971.

[33] **R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli**. Active Carbon, New York, 1988.

- [34] **Internation, Union of Pure and applied Chemistry**, Pure. Chem ,57 : p 603, 1987. Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, 1969.
- [35] **Gregg, S.J, Sing, K.S. Adsorption, surface area and porosity**, Academic Press, London 1982.
- [36] **Suzuki, M, Adsorption engineering**. New York, NY : Elsevier Science Publishing Company, 1991.
- [37] **J. Omlin, L. Chesaux**, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne ,2010.
- [38] **Degremont, Mémento**. Technique de l'eau 10 ème édition copyright, 2005.
- [39] **L.M Sun, F Meunier**, Adsorption, Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur p16 ,2003.
- [40] **S. E Chitour, physico-chimie des surfaces, Tome 2** : physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide, OPU, p 468, 1992.
- [41] **B. Roop Chand, G. Meenakshi, Activated Carbon Adsorption**, Published in by CRC Press Taylor & Francis, p 487. 2005.
- [42] **H. Maiza**, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, p3-4, 2009.
- [43] **C. Creanga, Procédé AD-OX** d'élimination de polluants organiques non Biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), mémoire de doctorat, Institut de Toulouse, p 8, 2007.
- [44] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de Colorants anioniques, mémoire de doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [45] **N. Gherbi**, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des Cations métalliques pas des matériaux naturels, Mémoire de doctorat, Université de Constantine, 2008.

[46] **A. Boucif**, Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p 10, 2009.

[47] **M. O. Benabdrrahmane**, Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus), Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure olytechnique, p 2, 2006.

[48] **I. Bounour**, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'Etat, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p 6, 2009.

[49] **Bechki**, Mohammed Khaled. Préparation et Caractérisation du Charbon Actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix, 2019

[50] **CHAABANE Loubna**, « Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets ultimes stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques ». Mémoire de magister. Université de Bejaia. 2014.

[51] **CAMILLE Truche**, « caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles de laboratoire et du terrain ». Thèse de doctorat. Université de Toulouse. 2010.

[52] **MECHERI Fatima**, « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires ». Mémoire de magister. Université de Ouargla. 2014.

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

[54] **L.Y. Maystre et al**, Déchets urbains, nature et caractérisation, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1994. P220.

[55] **Christian MUN**, « Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave ». Thèse de doctorat. Université de PARIS-XI-U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY. 2007.

[56] **Sari Hassiba**, « Contribution à l'étude de la qualité physico-chimique et bactériologique de l'eau de la source Attar- Tlemcen ». Mémoire de magister. Université de Tlemcen. 2014.

[57] **MEDFOUNI Samir**, « Adoucissement des eaux géothermales de l'oued ghir. Etude comparative de deux types de chaux (CaO et Ca (OH)₂) ». Mémoire de magister. Université de Ouargla. 2007.

[58] **BRGM**, « Essais de comportement des déchets à la lixiviation et modélisation des processus « hydro-physico-chimique » associés ». Etude bibliographique. 2002.

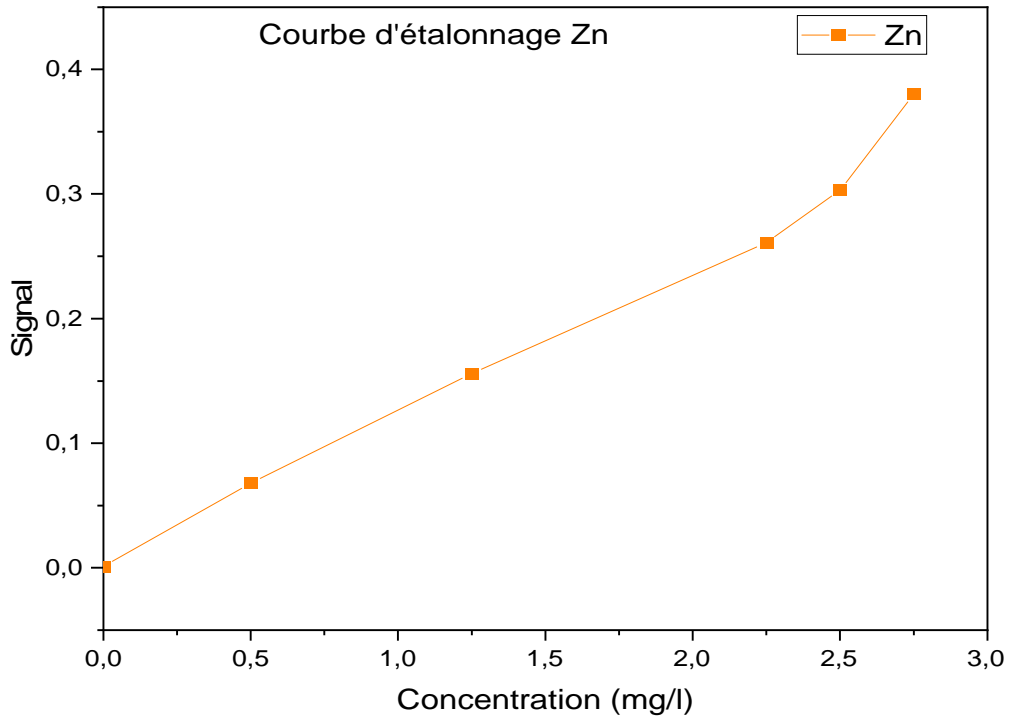
[59] **Serge St-Laurent**, Suzanne Burelle et Hugues Ouellette, « Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification ». Développement durable, environnement et parcs, Québec. 2012.

[60] **Apichat Imyim**, « Mise au point d'une boîte à outils de tests de lixiviation pour l'évaluation du flux de polluants émis d'un déchet solide ». Laboratoire d'analyse environnementale des procédés et des systèmes industriels (Laepsi), Polden Insa de Lyon. 2000.

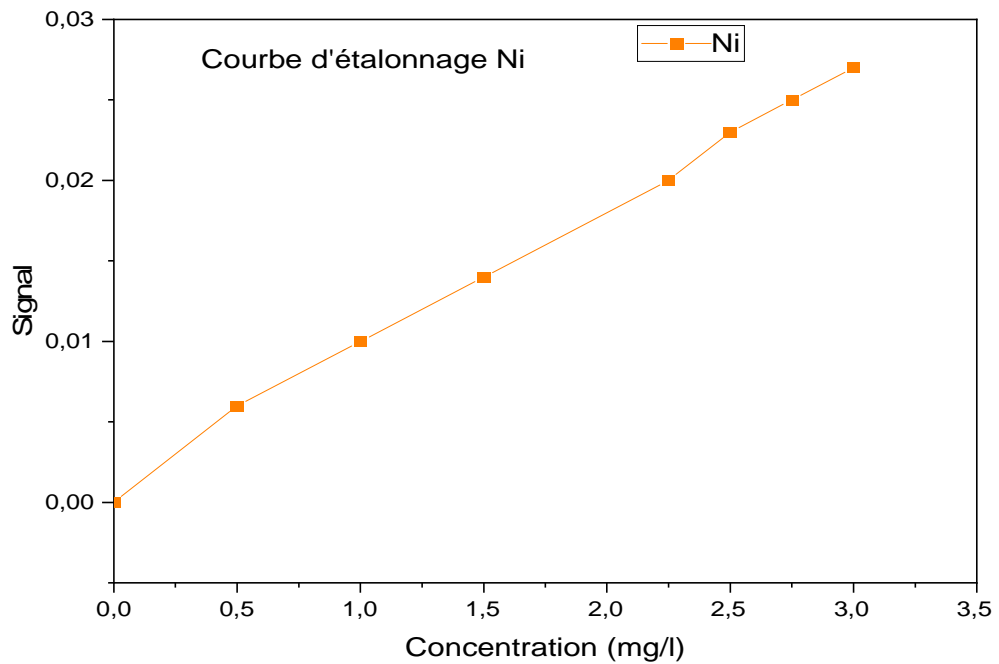
ANNEXE

Courbes d'étalonnage

L'analyse des différentes espèces étudiées par la technique de la SAA, se base sur la préparation des courbes d'étalonnage. Ces courbes sont illustrées dans les figures ci-après.

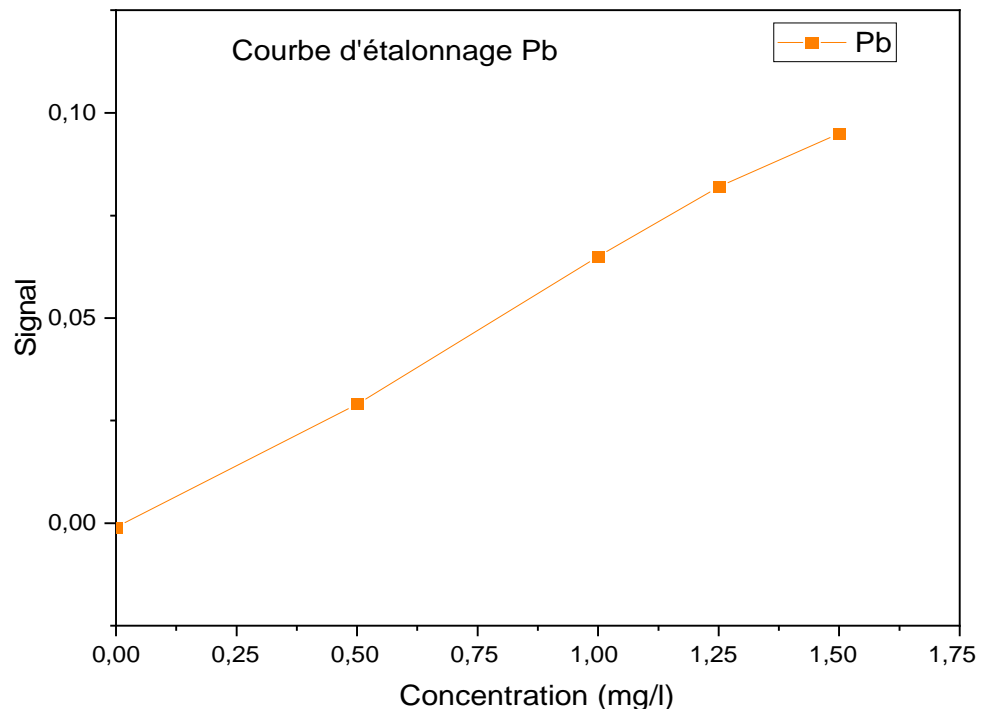


La courbe d'étalonnage du Zinc



La courbe d'étalonnage du Nickel

ANNEXE



La courbe d'étalonnage du Plomb

Table de Matière

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION.....1

CHAPITRE1 : Recherche Bibliographique

I.1.1. Notions sur les déchets.....3

I.1.2. Définition.....4

I.1.3. Classification des déchets.....4

I.1.3.1. Déchets urbains.....4

I.1.3.2. Déchets hospitaliers ou déchets d'activités de soins.....5

I.1.3.3. Les déchets industriels.....6

I.1.3.3.1. Déchets industriels inertes.....6

I.1.3.3.2 Déchets industriels banals (DIB).....7

I.1.3.3.3. Déchets industriels spéciaux (DIS)8

I.1.4 PROCÉDES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION (S/S)

I.1.4.1 Chaulage des déchets11

I.1.4.2. Procédés d'enrobage à l'aide de liants organiques12

I.1.4.3. La Vitrification13

I.1.4.4. Stabilisation/Solidification à base de liants hydrauliques.....13

□.1.4. 5.Mécanisme de rétention des polluants au sein de la matrice.....14

I.1.5. EVALUATION DU PROCÉDE DE STABILISATION/SOLIDIFICATION15

I.4.1. Eco-compatibilité (Scénario de stockage) 16

I.4.2. I.4.1 Tests de lixiviation17

I.4.3. Comportement des polluants toxiques dans les matrices cimentaires et leurs interactions18

GENERALITE SUR LE CHARBON ACTIF

I.2.1. Introduction	22
I.2.2. Définition	22
I.2.3. Les différentes formes du charbon actif	23
I.2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	23
I.2.3.2. Charbon actif en grains (CAG).....	23
I.2.3.3. Charbon actif texture (Fibre)	24
I.2.4. Structure chimique à la surface du charbon actif	24
I.2.4.1. Microstructures du charbon actif.....	25
I.2.4.2. Les fonctions des surfaces	25
I.2.4.3. Structure du charbon actif.....	25
I.2.5. Caractéristiques du charbon actif	26
I.2.5.1. Le volume poreux et la taille des pores.....	26
I.2.5.2. Surfaces spécifique.....	27
I.2.5.3. Granulométrie.....	28
I.2.5.4. Humidité et teneur en cendres	28
I.2.5.5. Densité apparente.....	28
I.2.6. Adsorption sur charbon actif.....	28

L'adsorption

I.3.1. Introduction	27
I.3.2 Définition	28
I.3.3. Types d'adsorption	28
I.3.3.1. Adsorption physique	28
I.3.3.2. Adsorption chimique	28
I.3.4. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption.....	29
I.3.5. Mécanisme d'adsorption.....	29
Conclusion.....	32

CHAPITRE II MATERIAUX, FORMULATIONS, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II.1. Matériels et formulations des matériaux stabilisés / solidifiés.....	33
II.1.1. Le ciment Portland NA 442 - CEM I 42,5 N-SR 3.....	33
II.1.2. Choix du polluant (boues).....	34
II.2. Mise en oeuvre de la S/S	34
II.2.1. Les constituants de base.....	34
II.2.2. Formulation des matériaux.....	34
II.3. Préparation des échantillons.....	35
II.4. Préparation des éprouvettes et des fractions granulaires.....	36
II.5. Préparation de la poudre à analyser.....	36
II.5.1. Echantillonnage.....	36
II.5.2. Préparation mécanique.....	37
II.5.2.1. Concassage.....	37
II.5.2.2. Broyage.....	37
II.5.2.3. Tamisage.....	38
II.5.2.4. Homogénéisation.....	38

II.5.2.5. Quartage.....	38
II.6. Méthodes de caractérisation des matériaux.....	39
II.6.1. Méthodes minéralogiques.....	39
II.6.1.1. Diffraction des rayons X.....	39
II.6.1.2. La fluorescence X (FX).....	40
II.6.1.3. La spectroscopie infrarouge IR.....	41
II.7. Méthodes d'analyse des solutions aqueuses utilisées.....	42
II.7.1. La spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF).....	42
II.7.2. Test de lixiviation.....	43
II.7.2.1. Test de l'influence de Ph (IpH).....	44
II.7.2.1.1. Objectif du test.....	44
II.7.2.1.2.Principe.....	44
II.7.2.1.3. Préparation des échantillons.....	44
II.7.2.1.4. Procédure du test.....	44
II.7.2.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM).....	45
II.7.2.2.1. Principe du test.....	46
II.7.2.2.2. Protocole expérimental.....	46
II.7.2.3.. Estimation de la composition initiale de l'eau des pores (EP) et de la fraction maximale mobilisable (FMM).....	48
II.7.2.3.1. Principe du test.....	48
II.7.2.3.2. Protocole expérimental.....	48

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Caractérisation physico-chimique de la matière première (Polluant).....	50
III.1.1. Déchets.....	50
III.1.1.1. Caractérisation par la Fx.....	50
III.1.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	51
III.1.1.3. Caractérisation par infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	51
III.2. Caractérisation des matériaux S/S (Formulation).....	53
III.2.1. Caractérisation par la Fx.....	53
III.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	53

III.2.3. Caractérisation par infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	55
III.3. Comportement des matériaux S/S à la lixiviation	56
III.3.1. Le test influence du pH (IpH).....	56
III.3.1.1. Solubilisation en fonction du pH.....	56
III.3.2. Test de lixiviation sur monolithe (TLM), dynamique de relargage.....	59
III.3.2.1. Evolution des concentrations des éléments chimiques.....	59
III.3.3. Test eau de pores et fraction maximale mobilisable (EP-FMM).....	60
III.3.3.1. Solubilité des espèces chimiques.....	61
Conclusion.....	63
Conclusion générale.....	64
Références bibliographiques.....	66

Résumé

Notre travail vise à évaluer l'applicabilité du procédé de stabilisation/solidification par liant hydraulique d'un déchet de la production des appareils électroménagers, dénommés ENIEM. Par le ciment CPA et le charbon actif commercialisé, Les formulations après 28 jours de cure, les matériaux synthétisés ont subi un ensemble de tests qui ont fourni des résultats sur les caractéristiques physico-chimiques et le comportement des métaux lourds dans différents milieux acide, basique et déminéralisé. Les lixiviats ont été analysés par la spectrophotométrie d'adsorption atomique à flamme SAA afin de déterminer la concentration des métaux lourds lixiviés. Ses tests sont : le test de l'influence de pH sur la solubilisation des polluants (IpH), et test de l'eau de pores (EP), le test de lixiviation sur monolithe (TLM). La réalisation de ses tests a permis d'apprendre les mécanismes de relargage dans différents milieux. Les résultats obtenus par les tests pratiques sur le déchet et sur la meilleure formulation : montrent que l'analyse DRX et IR de nos matériaux la présence des phases qui contiennent des métaux lourds (zinc et plomb). Ainsi l'analyse par Fx montre les éléments constituants dans notre déchet.

Mots clés : Stabilisation/Solidification, liant hydraulique, déchet, charbon actif, lixiviation.

Abstract

Our work aims to evaluate the applicability of the stabilization /solidification process by hydraulic binder of a waste from the production of household appliances, called ENIEM by CPA cement and marketed activated carbon, the formulations after 28 days of curing the synthesized materials underwent a set of tests which provided us with results on the physicochemical characteristics and the behavior of heavy metals in different acid, basic demineralized environment. The leachates were analyzed by SAAF flame atomic adsorption spectrophotometry to determine the concentration of leached heavy metals. Its tests are the test of the influence of Ph on the solubilization of pollutants (IpH), and waater test of pores (EP), the test of lixiviation on monolith (TLM). The realization of its tests made it possible to learn the mechanisms of release in various mediums. The results obtained by the practical tests on the waste and on the best formulation : show that the XRD and IR analysis of our materials the presence of phases which contain heavy metals (zinc and lead). Thus the analysis by Fx shows us the constituent elements in our waste.

Key word : stabilization /solidification, hydraulic binder, waste, activated carbon, lixiviation.

موجز

يهدف عملنا إلى تقييم قابلية تطبيق عملية تثبيت/تصلب الرابط الهيدروليكي في إنتاج الأجهزة المنزلية، والتي تسمى ENIEM. من خلال الأسمت CPA والفحم المسوق، والتركيبات بعد 28 يومًا من العلاج، خضعت المواد المصنعة لمجموعة من الاختبارات التي قدمت نتائج على الخصائص الفيزيائية الفيزيائية والسلوك الكيميائي والمعادن الثقيلة في مختلف الوسائط الحمضية والأساسية والمزيلة من المعادن. تم تحليل المرتشحات بواسطة قياس طيف الامتزاز الذري SAA لتحديد تركيز المعادن الثقيلة المتسربة. اختباره هي: اختبار تأثير الأس الهيدروجيني على ذوبان الملوثات (IpH)، واختبار ماء المسام (PE)، اختبار الرشح المتراصة (MLT). سمح أداء اختباره بتعلم آليات الإطلاق في بيئات مختلفة. النتائج التي تم الحصول عليها من خلال الاختبارات العملية على النفايات وعلى أفضل صياغة: تظهر أن تحليل RXD و IR لمواد لدينا وجود مراحل تحتوي على معادن ثقيلة (الزنك والرصاص). وبالتالي فإن التحليل الذي أجرته Fx يوضح العناصر المكونة في نفاياتنا.

الكلمات الرئيسية: التثبيت/التصلب، الرابط الهيدروليكي، النفايات، الفحم المنشط، الرشح.