

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA - BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue d'obtention du Diplôme de MASTER recherche en génie des procédés

Option : Génie chimique

Thème

Caractérisation physico-chimique des déchets de l'unité de BCR stabilisés/solidifiés par des liants hydrauliques

Réalisé par :

M^{elle} KACI El akri

M^{elle} AMOKRANE Hanane

Encadré par :

M^r MOUSSACEB. K

M^{me} MALEK.N

Promotion 2011/2012



Remerciements

Tous nos remerciements vont à :

Nous remercions en premier lieu, Dieu de nous avoir donné la volonté et le courage d'établir ce travail.

Nos sincères remerciements pour notre promoteur Mr MOUSSACEB d'avoir accepté de nous encadrer et Mme MALEK pour son aide et ses conseils.

Nous tenons à remercier Mr BELBCHOUCHE pour son énorme soutien, son aide et surtout ces sincères conseils.

Nous remercions tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré pour examiner ce travail.

Sans oublions tous les professeurs précisément Mme BELKACEMI pour leur soutien et leur orientation tout au long de cette période.

Nous ne saurions oublier dans nos remerciements tous les membres des laboratoires de TLMGP et SM et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon père et mon frère Hillaal

*A ma très chère mère a qui je dois tout et je remercié pour ces
sacrifices*

A mon très chère frère : Farid

A mes très chères sœurs : Fahima, Latifa, Ounissa et Smina

A mes beau frères Karim et Kamel

A mes oncles et mes tantes

A mes cousins et cousines

A mes amies : Souad, Zaina, Kahina, Karima, Fouzia

A tous mes collègues de la promotion.

EL AKRI.



LISTE DES ABREVIATIONS

CPA : ciment portland artificielle
E/C : rapport ciment/déchet
DRX : Diffraction des rayons X
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
ATG: Analyse thermogravimétrique
UV: Ultraviolet-Visible
TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure
IpH: Influence pH
EP: Eau de pore
FMM: Fraction Maximale Mobilisable
TLM: test de lixiviation sur monolithe
T : période
J : jour
 C_{14}^* : carbone (14)
DCO : demande chimique en oxygène
Le silicate tricalcique : C_3S ($3CaO.SiO_2$)
Le silicate bicalcique : C_2S ($2CaO.SiO_2$)
L'aluminate tricalcique : C_3A ($3CaO.Al_2O_3$)
L'aluminoferrite tétracalcique : C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$)
E (T): Echantillon témoin
S/S: stabilisation/solidification
 R_c : résistance à la compression
 R_f : résistance à la flexion
L/S: Le ratio volume de liquide/masse sèche de solide (en ml/g)
L/s : Le ratio volume de liquide/surface du bloc monolithique
AFNOR : Association Française de NORmalisation
LTMGP : Laboratoire des tests mécaniques en Génie des procédés

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 Liste des déchets industriels spéciaux ultimes à stabiliser/solidifier	14
Tableau II.2 Critères d'admission des déchets ultimes dans le centre de stockage	15
Tableau II.3 Proportion et rôle des constituants du clinker	19
Tableau II.4 Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment Portland	20
Tableau II.5 impacte des métaux lourds sur la santé humaine	25
Tableau II.6 Propriétés chimique du chrome.....	26
Tableau II.7 Propriétés chimique du Plomb	27
Tableau II.8 Propriétés chimique du Nickel	28

Chapitre III

Tableau III.1 les formulations	30
Tableau III.2 Présentations des quantités de matériaux nécessaires pour l'élaboration des Tests EP et FMM.....	49

Chapitre IV

Tableau IV.1 Quantification des éléments chimique par EDX du déchet brut.....	52
Tableau IV.2 Les phases identifiées pour le déchet à des valeurs d'angle de diffraction différentes	53
Tableau IV.3 Les bandes identifiées par IR du déchet réel	54
Tableau IV.4 Quantification des éléments chimiques par EDX du déchet après lixiviation.....	57
Tableau IV.5 Les différentes phases obtenues pour le déchet après lixiviation à différents angles de diffraction.....	59
Tableau. IV.6 les bandes identifiées pour le déchet après lixiviation.....	60
Tableau IV.7 Humidité du déchet réel et du matériau S/S avant lixiviation	61
Tableau IV.8 Les phases identifiées pour le CPA	65
Tableau IV.9 Les phases identifiées pour l'échantillon témoin.....	67
Tableau IV.10 Les différentes phases minéralogiques obtenues pour le matériau S/S avant lixiviation à 7 jours	71
Tableau IV.11 Les phases minéralogiques obtenues pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours.....	71

Tableau IV.12 Les différentes phases obtenues pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours.....	72
Tableau IV.13 Les phases obtenues pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours	72
Tableau IV.14 les bandes identifiées pour l'échantillon témoin.....	73
Tableau IV.15 les bandes identifiées pour le matériau S/S avant lixiviation à 7 jours.....	74
Tableau IV.16 Les bandes identifiées pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours.....	75
Tableau IV.17 Les bandes identifiées pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours	77
Tableau IV.18 Les bandes identifiées pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours.....	78
Tableau IV.19 Analyse chimique par EDX du matériau S/S avant lixiviation	79
Tableau IV.20 Analyse chimique par EDX du matériau S/S après lixiviation.....	80

Listes des figures

CHAPITRE I

Figure I.1. Classification des déchets5
Figure I.2. Schéma de la production des déchets ultime 10

CHAPITRE II

Figure II.1. photo du déchet brut au déchet stabilisé 18

CHAPITRE III

Figures III.1. Formulations des matériaux 31
Figure III.2. Le moule utilisé dans la préparation des matrices cimentaires33
Figure III.3. Application des forces de compression34
Figure III.4 .La rupture des éprouvettes34
Figure III.5 .Concasseur FRITSCH35
Figure III.6 .Schéma du quartage de déchet à étudier36
Figure III.7. Mortier.....37
Figure III.8 .Tamiseuse.....37
Figure III.9. Schéma d'un spectromètre de diffraction40
Figure III.10 Principe d'un spectromètre de fluorescence X simultané à dispersion en longueur d'onde ; seul deux carneaux sont représentés40

CHAPITRE IV

Figure IV .1 Micrographie d'une vue générale du déchet réel51
Figure IV.2 Spectre EDX du déchet réel52
Figure IV.3 Diffractogramme de déchet réel par rayon X53
Figure. IV.4 Spectre infrarouge de déchet réel54
Figure VI.5 analyse thermogravimétrique et différentielle du déchet55
Figure IV.6 Micrographie de déchets après lixiviation.....56
Figure IV.7 Spectre EDX du déchet après lixiviation.....57
Figure IV.8 Diffractogramme de déchet après lixiviation par rayon X58
Figure. IV.9 Spectres DRX pour le déchet avant et après lixiviation58
Figure IV.10 Spectre infrarouge du déchet après lixiviation59
Figure IV.11 Spectre infrarouge du déchet avant et après lixiviation.....60

Figure IV.12 Présentation du temps de prise en fonction du rapport déchet/ciment	61
Figure IV.13 Représentation des résistances mécaniques à la compression et à la traction par flexion à 7 jours	62
Figure IV.14 Représentation des résistances mécaniques à la compression et à la traction par flexion à 28 jours	63
Figure IV.15 La résistance à la compression en fonction du rapport D/C à 7 jours et 28 jours	63
Figure IV.16 la résistance à la traction par flexion en fonction du rapport D/C à 7 jours et à 28 jours	63
Figure IV.17 Spectre obtenu par DRX pour le liant hydraulique utilisé ; ciment CPA	65
Figure IV .18 Spectre obtenue par DRX pour le sable.....	66
Figure IV.19 Diffractogramme de l'échantillon témoin	67
Figure IV.20 Diffractogramme de matériau avant lixiviation.....	68
Figure IV.21 Diffractogramme de matériau initial après lixiviation	68
Figure IV.22 Diffractogramme des deux échantillons 0.25% avant et après TCLP à 7 jours.....	69
Figure IV .23 Diffractogramme de matériau S/S avant lixiviation à 28 jours	69
Figure IV.24 Diffractogramme de matériau S/S après lixiviation à 28 jours	70
Figure IV.25 Diffractogramme de matériau S/S avant et après la lixiviation à 28 jours	70
Figure IV.26 Spectre infrarouge de l'échantillon témoin	73
Figure IV.27 Spectre Infrarouge du matériau S/S avant lixiviation à 7 jours	74
Figure IV.28 Spectre infrarouge pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours	75
Figure IV.29 Spectres infrarouge du matériau avant et après lixiviation	76
Figure IV.30 Spectre infrarouge pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours.....	76
Figure IV.31 Spectre infrarouge pour le matériau S/S après lixiviation.....	77
Figure IV.32 Micrographie d'une vue générale du matériau S/S	78
Figure IV.33 Spectre EDX du matériau S/S avant la lixiviation	79
Figure IV.34 Micrographie d'une vue générale du matériau S/S après lixiviation	79
Figure IV.35 Spectre EDX pour le matériau S/S après la lixiviation	80
Figure IV.36 Spectre thermogravimétrique pour le matériau S/S avant lixiviation.....	81
Figure IV.37 Spectre thermogravimétrique pour le matériau S/S après lixiviation.....	81
Figure IV.38 le pH en fonction du rapport D/C à 7 et 28 jours	84

Figure IV.39 la conductivité en fonction du rapport D/C à 7 et 28 jours.....	84
Figure IV.40 La concentration du nickel à 7 et 28 jours en fonction de la résistance à la compression.....	85
Figure IV.41 Le pourcentage du nickel retenu à 7 jours et 28 jours en fonction de D/C	85
Figure IV.42 La concentration du chrome en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	86
Figure IV.43 Le pourcentage du chrome retenu en fonction du rapport D/C	86
Figure IV.44 La concentration du plomb en fonction de la résistance à 7 et 28 jours.....	87
Figure IV.45 Le pourcentage du plomb retenu en fonction du rapport D/C.....	87
Figure IV.46 La concentration du cuivre en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	88
Figure IV.47 Le pourcentage du cuivre retenu à 7 et 28 jours en fonction du rapport D/C	88
Figure IV.48 La concentration du chrome VI en fonction de la résistance à 7 et 28 jours.....	89
Figure IV.49 Le pourcentage du chrome VI retenu en fonction du rapport D/C.....	89
Figure IV.50 La concentration du sodium en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	90
Figure IV.51 la concentration du chlore en fonction de la résistance à 7 et 28 jours	91
Figure IV.52 la concentration du potassium en fonction de la résistance à 7 jours	91
Figure IV.53 la concentration du potassium en fonction de la résistance à 28 jours	92
Figure IV.54 le pourcentage du potassium retenu en fonction du rapport D/C	92
Figure IV.55 Evolution du PH des matériaux selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S.....	93
Figure IV.56 Evolution du pH et de la conductivité des matériaux selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S	93
Figure IV.57 Evolution de la concentration du plomb en fonction du rapport L/S	94
Figure IV.58 Evolution de la concentration du chrome en fonction du rapport L/S	94
Figure IV.59 Evolution de la concentration du Cu en fonction du rapport L/S.....	95
Figure IV.60 Evolution de la concentration du Ni en fonction du rapport L/S.....	95
Figure IV.61 Les concentrations du Na en fonction du rapport L/S	96
Figure IV.62 Les concentrations du K en fonction du rapport L/S.....	96
Figure IV.63 Les concentrations du Cl en fonction du rapport L/S.....	97
Figure IV.64 Evolution du pH des matériaux en fonction du temps de contact	98
Figure IV.65 Evolution de La conductivité en fonction du temps.....	98

Figure IV.66	Evolution de la concentration du potassium en fonction du temps	99
Figure IV.67	Evolution de la concentration du chlore en fonction du temps	99
Figure IV.68	Evolutions de la concentration du sodium en fonction du temps	99
Figure IV.69	Evolutions de la concentration du plomb en fonction du temps	100
Figure IV.70	Evolutions de la concentration du cuivre en fonction du temps.....	100
Figure IV.71	Evolutions de la concentration du nickel en fonction du temps.....	100
Figure IV.72	Evolutions de la concentration du chrome VI en fonction du temps	101
Figure IV.73	Evolutions de la concentration du chrome en fonction du temps.....	101
Figure IV.74	Evolutions de la concentration du chrome en fonction du pH	103
Figure IV.75	Evolutions de la concentration du cuivre en fonction du pH	103
Figure IV.76	Evolutions de la concentration du Plomb en fonction du PH.....	104
Figure IV.77	Evolutions de la concentration du sodium en fonction du pH.....	105
Figure IV.78	Evolutions de la concentration du potassium en fonction du pH	105
Figure IV.79	Evolutions de la concentration du Nickel en fonction du pH.....	106
Figure IV.80	Evolutions de la concentration du chlore en fonction du PH	106

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES DECHETS	
I. Notions de déchet.....	3
I.1 Définitions.....	3
I.2 Classification des déchets	5
I.2.1 Selon leur nature	6
I.2.2 Selon le mode de traitement et d'élimination	6
I.2.3 Selon le comportement et les effets sur l'environnement	6
I.2.4 Selon l'origine.....	7
I.3 Gestion des déchets.....	10
I.4 la hiérarchie de bonne gestion des déchets	11
CHAPITRE II : GENERALITE SUR LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DE DECHET ULTIME PAR DES LIANTS HYDRAULIQUES	
II.1 CADRE LEGAL ET REGLEMENTAIRE DE LA STABILISATION/ SOLIDIFICATION DES DECHETS	13
II.1.1 Déchets à stabiliser/solidifier.....	13
II.1.2 Critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage.....	15
II.1.3 Objectifs de la stabilisation /solidification des déchets	15
II.2 PROCEDES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION : PRINCIPES GENERAUX DU TRAITEMENT	16
II.2.1 La stabilisation avec des matières plastiques	16
II.2.2 La stabilisation dans des bitumes.....	16
II.2.3 La vitrification	17
II.2.4 Les matériaux naturels reconstitués.....	17
II.2.5 Les liants hydrauliques.....	17
a) Définition des liants hydrauliques	18
b) Origine des ciments.....	18
c) Hydratation du ciment portland.....	19
II.3 CARACTERISATION DES DECHETS STABILISES/SOLIDIFIES.....	22
II.3.1 Tests réglementaires	23
II.3.2 Etude approfondie.....	23
II.4 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS	24
II.4.1 Définition.....	24
II.4.2 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement.....	25

CHAPITRE III : TEST DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

III.1 Introduction	29
III.2 Les matériaux	29
III.2.1 Formulation des matériaux	29
III.2.1.1 Le choix de polluants	29
III.2.1.2 Les constituants de base des mortiers	29
III.2.1.3 Formulation des mortiers	29
III.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS	31
III.4 PREPARATION DES EPROUVETTES ET DES FRACTIONS GRANULAIRES	29
III.4.1 Essais mécaniques	32
III.4.1.1 Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN 196-1)	32
III. 4.2 Préparations des matrices monolithiques et des fractions granulaires	34
III. 4.2.1 Préparations des monolithes	34
III.5 PREPARATIONS DE LA POUDRE A ANALYSER	35
III-6 METHODES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	37
III-6.1 Caractérisation physiques- L'humidité de matériaux	37
III.6.2 Caractérisation chimique	38
III.6.2.1 La préparation de la solution	38
III.6.2.2 Analyse par spectrométrie UV	39
III.6.3 Caractérisation minéralogique.....	39
III. 6.3.1 Analyse par diffraction à rayons X (DRX)	39
III.6.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	41
III.6.4 Analyse thermogravimétrie (ATG)	41
III.6.5 Spectroscopie infrarouge (IR)	41
III.7 METHODES DE D'ANALYSE DES SOLUTIONS AQUEUSES UTILISEES	42
III.7.1 Analyse par spectrophotométrie UV Visible	42
III.7.1.1 Principe.....	42
III.7.1.2 Validité de la loi de Beer-Lambert.....	42
III.7.2 Dosage des chlorures : La méthode de MOHR.....	43
III.7.2 .1 Principe.....	43
III.7.2.2 Mode opératoire.....	43
III.7.3 Dosage du chrome total par colorimétrie	43
III.7.3.1 Principe.....	43
III.7.3.2 Mode opératoire	43
III.8 Test de Lixiviation	44
III.8.1 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).....	44
III.8.1.1 Protocole d'analyse	44
III.8.1.2 Préparation de l'échantillon pour la lixiviation.....	45
III.8.1.3 Les matériaux	45
III.8.2 Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IpH).....	46
III.8.2.1 Principe du test	46
III.8.2.2 Titrage préliminaire.....	46
III.8.2.3 Protocole expérimentale	47

III.8.3 Test l'eau de pore (EP).....	47
III.8.3.1 Principe du test	47
III.8.3.2 Protocole expérimental.....	48
III.8.4 Test de fraction maximale mobilisable (FMM)	48
III.8.4.1 Principe du test	48
III.8.4.2 Protocole expérimental.....	48
III.8.5 Test de lixiviation sur monolithe (TLM).....	49
III.8.5.1 Principe du test	49
III.8.5.2 Protocole expérimental.....	49
CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISUSSIONS	
IV.1 CARACTERISATION DU DECHET BRUT DE BCR- ALGERIE AVANT TCLP	51
IV.1 .1 Composition chimique	51
IV.1.2 Composition minéralogique	51
IV.1.2.1 Observation au microscope électronique à balayage (MEB).....	51
IV.1.2.2 Diffraction par les rayons X (DRX).....	52
IV.1.2.3 Spectrométrie infrarouge (IR).....	54
IV.1.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD).....	55
IV .2 CARACTERISATION DU DECHET APRES LIXIVIATION (TCLP)	56
IV.2.1.1 Observation au microscope électronique à balayage (MEB).....	56
IV.2.1.2 Diffraction à rayon X (DRX) de déchet après lixiviation.....	57
IV.2 .3 Spectrométrie infrarouge (IR)	59
IV.3 CARACTERISATION DU MATERIAU STABILISE/SOLIDIFIE	61
IV .3.1 Paramètres physiques	61
IV.3.1.1 Taux d'humidité.....	61
IV.3.1.2 Temps de prise des échantillons.....	61
IV.3.2 Essais mécaniques	62
IV.3.2.1 Résistance mécanique	62
IV.3.3 résultats obtenus à 7 et à 28 jours avant et après lixiviation	64
IV.3.3.1 Caractérisation des matériaux par des rayons X(DRX)	64
IV .3.3.2 Caractérisation des matériaux par Infra rouge (IR).....	72
IV.3.3.3 Observation au microscope électronique à balayage (MEB).....	78
IV.3.3.4 analyse thermogravimétrique (ATG)	81
IV.4 COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA LIXIVIATION	83
IV.4.1 Caractérisation par le test TCLP (characteristing leaching test).....	83
IV.4.1.1 Evolution du pH en fonction du rapport D/C.....	83
IV.4.1.2 Evolution de la conductivité en fonction du rapport D/C	84
IV.4.2 Tests de l'eau des pores (EP) et fraction maximale mobilisable (FMM)	92
IV.4.2.1 Influence du rapport L/S sur le pH et la conductivité des solutions	92
IV.4.2.2 solubilité des espèces chimiques.....	93
IV.4.3 test de lixiviation sur monolithe (TLM).....	97
IV.4.3.1 L'évolution du pH.....	97
IV.4.3.2 Evolution de la conductivité.....	98
IV.4.3.3 Evolution des concentrations en métaux lourds.....	99

IV.4.4 Le test influence (IpH)	102
IV.4.4.1 Solubilisation en fonction du pH	102
CONCLUSION	108
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

INTRODUCTION

La protection de l'environnement devient de plus en plus une préoccupation collective. La question des déchets est quotidienne et touche chaque être humain tant sur le plan professionnel que familial. En qualité de consommateur, producteur, usager du ramassage des ordures et trieur de déchets recyclables, citoyen ou contribuable, chacun peut et doit être acteur d'une meilleure gestion des déchets. Dans une vision intégrée de développement durable, la problématique des déchets ne peut pas être traitée comme un objet isolé, ni même se limiter aux seuls aspects de valorisation et d'élimination. Elle doit être placée dans une perspective holistique de gestion des risques et des ressources, qui couvre tout le cycle de vie du déchet, depuis sa génération jusqu'au traitement ultime. Elle anticipe le déchet dès le stade projet, inclut les stratégies de réduction à la source, de valorisation et d'élimination et vise à la maîtrise des flux tout au long du procédé aboutissant au déchet.

Les établissements d'enseignement supérieur et de recherche sont aussi producteurs d'importantes quantités de déchets. Certains déchets peuvent produire des effets nocifs sur le sol, la flore et la faune et d'une façon générale porter atteinte à la santé de l'homme et à l'environnement. La gestion des déchets de laboratoire est indissociable de la sécurité au laboratoire à laquelle elle contribue de manière déterminante et par laquelle, inversement, elle est directement conditionnée. La conscience des risques et la nécessité de les maîtriser de façon professionnelle est indispensable à une gestion cohérente des déchets. A l'instar de la protection de l'environnement, la sécurité ne se réalise pas par des lois mais par la prise de conscience et par l'édification des compétences nécessaires exigent un effort de formation et d'information.

L'objectif de notre travail est d'étudier la caractérisation des propriétés physico-chimique du déchet ultime, pour atteindre cet objectif, une méthodologie de travail a été suivie, elle comporte essentiellement quatre parties à savoir :

Dans la première partie (chapitre I) nous présenterons généralité sur les déchets.

Dans la deuxième partie (chapitre II) nous présenterons généralité sur le procédé de stabilisation/solidification des déchets ultimes par des liants hydrauliques.

Dans la troisième partie (chapitre III) nous présenterons l'ensemble des protocoles expérimentaux et la méthodologie suivie dans la caractérisation des matériaux synthétisés

(avant et après stabilisation/solidification) à savoir : les méthodes physico-chimiques d'analyse.

La quatrième partie (chapitre VI) sera consacrée à l'exposition et discussion des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées. Enfin , en termine par une conclusion générale

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES DECHETS

I. NOTIONS DE DECHET

I.1 - DÉFINITIONS

La notion de déchets peut être définie de différentes manières selon le domaine et l'intérêt d'étude et parfois l'origine et l'état du déchet. Parmi les nombreuses définitions existantes, nous pouvons mentionner celles qui nous paraissent les plus intéressantes :

- Le déchet est un résidu abandonné par son propriétaire, car inutilisable, sale ou encombrant.
- « Est considéré comme déchet, tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon »
- Les déchets sont des résidus de l'emploi de matières solides qui peuvent être putrescibles ou non putrescibles.
- Les déchets sont des matières solides ou semi-solides résultant des activités humaines et animales qui sont indésirables ou dangereuses.

La Loi N°01-19 du 12/12/2001 [1] relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets arrête (officiellement) les définitions des différents types de déchets comme suit :

« **Déchets** : 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.»

« **Déchets ménagers et assimilés** : tous déchets issus des ménages ainsi que les déchets similaires provenant des activités industrielles, commerciales, artisanales et autres qui, par leur nature et leur composition, sont assimilables aux déchets ménagers. »

« **Déchets encombrants** : tous déchets issus des ménages qui en raison de leur caractère volumineux ne peuvent être collectés dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés. »

« **Déchets spéciaux** : tous déchets issus des activités industrielles, agricoles, de soins, de services et toutes autres activités qui, en raison de leur nature et de la composition des matières qu'ils contiennent, ne peuvent être collectés, transportés et traités dans les mêmes conditions que les déchets ménagers et assimilés et les déchets inertes. »

« **Déchets spéciaux dangereux** : tous déchets spéciaux qui, par leurs constituants ou par les caractéristiques des matières nocives qu'ils contiennent, sont susceptibles de nuire à la santé publique et/ou à l'environnement ».

« **Déchets d'activité de soins** : tous déchets issus des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventif ou curatif, dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire.»

« **Déchets inertes** : tous déchets provenant notamment de l'exploitation des carrières, des mines, des travaux de démolition, de construction ou de rénovation, qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique lors de leur mise en décharge, et qui ne sont pas contaminés par des substances dangereuses ou autres éléments générateurs de nuisances, susceptibles de nuire a la santé et/ou a l'environnement».

I.2 CLASSIFICATION DES DÉCHETS [2].

Les déchets sont classés selon plusieurs critères, comme le montre la figure I.1

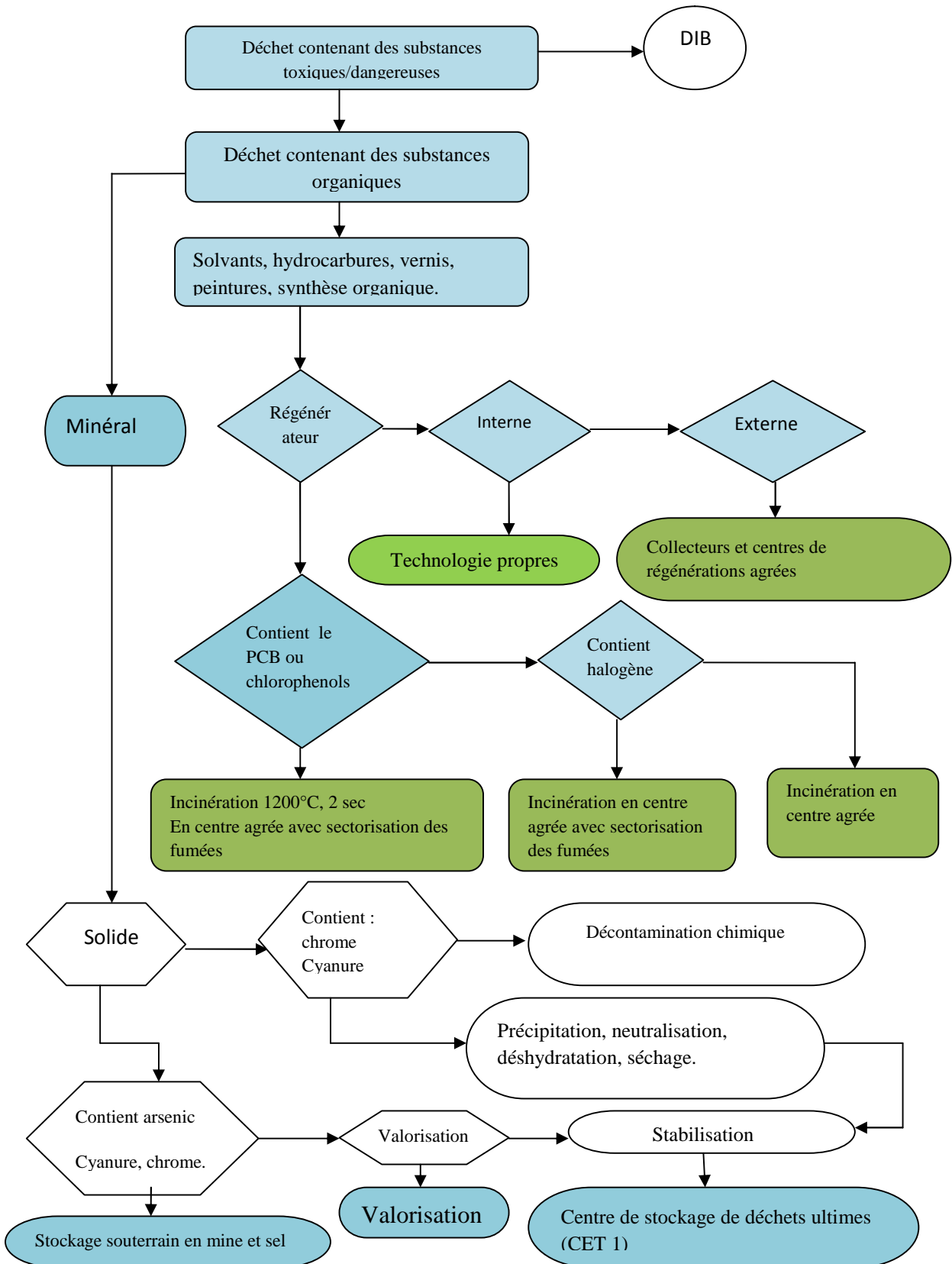


FIGURE I.1. Classification des déchets

I.2.1 Selon leur nature

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

I.2.2 Selon le mode de traitement et d'élimination

Les déchets solides sont regroupés en quatre grandes familles à savoir :

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

I.2.3 Selon le comportement et les effets sur l'environnement

A ce titre on distingue :

-

- **Les déchets inertes** : Pouvant être différenciés suivant leur caractère plus ou moins encombrant, en débris plus ou moins volumineux jusqu'aux carcasses d'automobiles, chars, avions, bus,...etc.
- **Les déchets fermentescibles**: principalement constitués par la matière organique, animale ou végétale à différents stades de fermentation aérobie ou anaérobie.
- **Les déchets toxiques** : poisons chimiques ou radioactifs qui sont générés soit par des industries, soit par des laboratoires ou tout simplement par des particuliers qui se débarrassent avec leurs ordures de certains résidus qui devraient être récupérés séparément (ex : flacons de médicaments, seringues, piles et autres gadgets électroniques ...etc.)

I.2.4 Selon l'origine

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

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

Type de déchet	La période
Type I	$T < 6J$
Type II	$T \leq T \leq 74J$
Type III	$74J \leq T \leq 30ans$
Type IV	$T > 30 ans$ à l'exclusion du carbone 14 ($^{14}C^*$)

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

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

Catégorie A : déchets solides combustibles ;

Catégorie B : déchets solides non combustibles ;

Catégorie C : déchets mixtes (flacons contenant moins de 20 ml de liquide) ;

Catégorie D : liquides aqueux ;

Catégorie E : liquides organiques ;

Catégorie F : déchets putrescibles ;

Catégorie G : sources scellées ;

- **Les déchets urbains** : A partir de la notion « d'ordure ménagère », vocable par lequel on a longtemps désigné les résidus des ménages correspondant, de par leur origine et leur nature, à une certaine limitation en quantité et en dimensions, on a été conduit du fait de l'évolution du niveau de vie répercuté par les caractéristiques quantitatives et qualitatives des déchets, à passer à la notion plus générale de résidus ou déchets urbains. Selon le mode d'enlèvement des déchets on distingue quatre catégories :
 - Les déchets constitués par des éléments de faible dimension (ordures ménagères, ordures de marché, déchets artisanaux et commerciaux assimilables aux ordures ménagères ;
 - Les déchets hospitaliers qui, sans exceptions, font l'objet de collecte séparée ;
 - Les déchets encombrant appelés aussi « monstre » constitués par des objets volumineux qui ont été réformés et mis au rebus (vielle baignoire, vieux sommier...etc.) ;
 - Les souillures qui proviennent du nettoyage et du balayage des voies publiques (feuilles, branchage, déchets des plages, ...etc.).[4].
- **Les déchets ultimes** : la notion de déchet ultime s'applique à un déchet qui, à un moment donné, ne peut plus être valorisé de façon rentable ni sur le plan matériel, ni sur le plan énergétique.

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

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

Lorsque l'on est en présence de tels déchets, il convient de les stabiliser, c'est-à-dire de les inclure dans une gangue imperméable aux toxiques relargables et d'une durée de vie suffisante pour assurer une protection durable des terrains où sont stockés ces déchets. Naturellement, les sites de stockage feront l'objet de contrôles réguliers pour s'assurer de la bonne tenue des gangues et de leur efficacité dans le temps.

Aujourd'hui, les déchets ultimes sont fixés dans diverses matrices comme les matières plastiques, les bitumes, les liants hydrauliques ou solidifiants, les vitrifiés et les minéraux naturels reconstitués. Depuis peu on a développé des méthodes de stabilisation dite mécano-biologique qui porte essentiellement sur la partie non fermentescible des résidus de compostage. [5]

❖ Nature et prévenance des déchets ultimes

Les déchets admissibles dans un centre de stockage de déchets dangereux proviennent de processus industriels ou d'installation de dépollution : résidus de l'incinération, du traitement de déchets, de la métallurgie, de station d'épuration d'eaux industrielles, des déchets minéraux de traitement chimique, des déchets d'amiante, des terres souillées ; comme illustré dans la figure I.2. Ils sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs et très peu solubles. Les déchets fermentescibles, liquides, radioactifs, à risques infectieux, non pelletables, pulvérulentes non conditionnés, explosifs, inflammables, et chauds où ayant une teneur en PCB (poly chlorobenzène) supérieure à 50 ppm en masse sont interdits sur ces sites. [6]

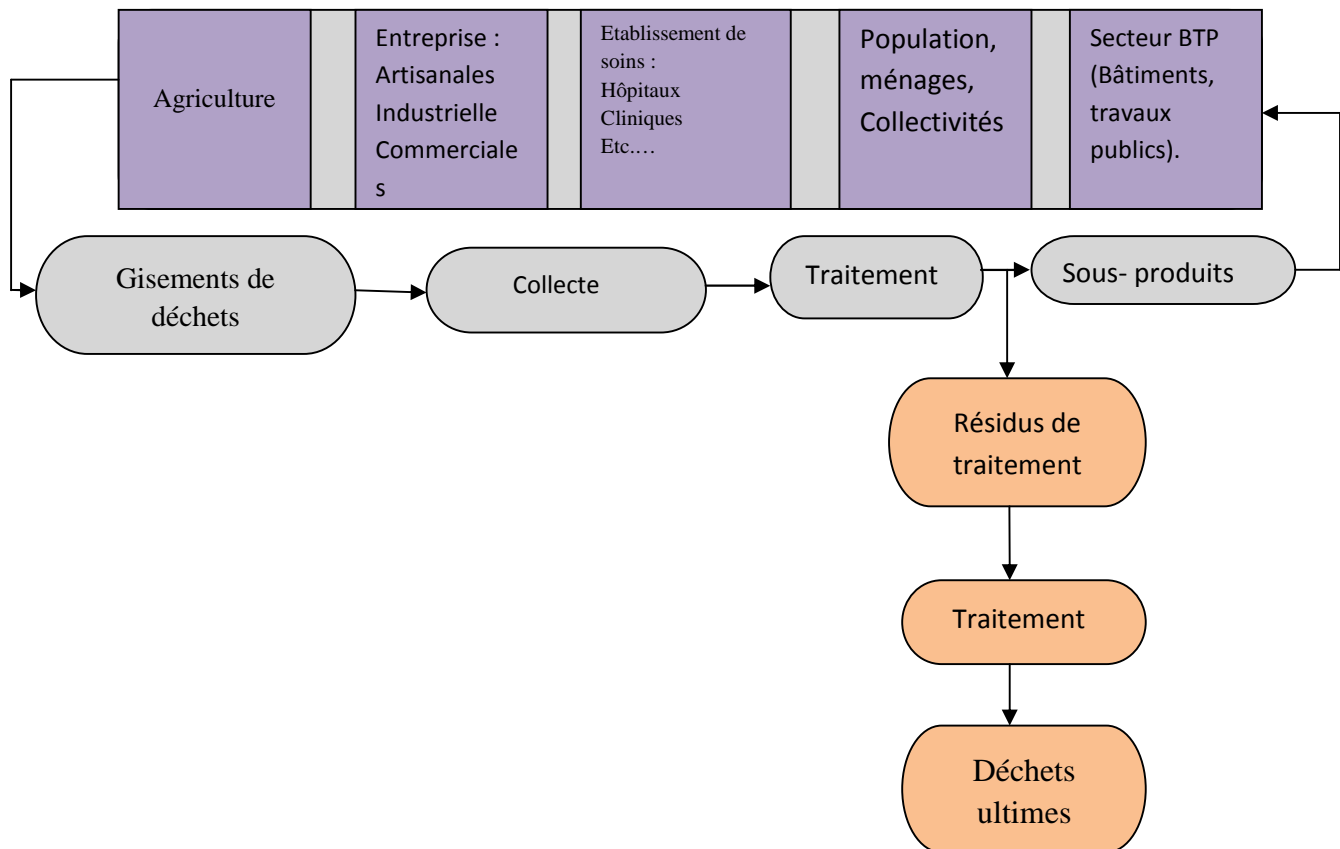


Figure I.2. Schéma de la production des déchets ultimes

I.3 GESTION DES DECHETS

La gestion des déchets est toutes opérations de pré collecte, de collecte, de stockage, de tri, de transport, de mise en décharge, de traitement, de valorisation, de recyclage et d'élimination des déchets y compris le contrôle de ces opérations ainsi que la surveillance des sites de décharges pendant la période de leur exploitation ou après leur fermeture . [7]

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

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

a)-Prévention : elle concerne : [8]

-La réduction de la production de déchet ;

-La limitation de leur nocivité ;

-L'organisation du transport ;

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

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

d)-Valorisation : toutes opérations de recyclage, de réemploi, de récupération, d'utilisation des déchets comme source d'énergie toute autre action visant à obtenir des matières premières ou des produits réutilisables provenant de la récupération des déchets, et ce, afin de réduire ou d'éliminer l'impact négatif de ces déchets sur l'environnement . [7]

c)-Stockage : c'est la destination finale des déchets qui ne sont plus susceptibles d'être valorisés dans des conditions techniques ou économiques du moment, il s'intègre dans la filière de gestion globale des déchets, il intervient en aval des opérations de tri et de recyclage et éventuellement de valorisation énergétique. Les installations de stockages modernes, loin des décharges du passé garantissent une protection efficace de l'environnement. [9]

I.4 HIERARCHIE DE BONNE GESTION DES DECHETS

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

sans aucune valorisation énergétique. Ces derniers échelons de la hiérarchie sont à décourager et la meilleure façon de le faire est de travailler en amont, par des mesures de prévention.

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

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA STABILISATION/ SOLIDIFICATION DES DECHETS ULTIMES PAR DES LIANTS HYDRAULIQUES

II.1 CADRE LEGAL ET REGLEMENTAIRE DE LA STABILISATION/ SOLIDIFICATION DES DECHETS

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

II.1.1 Déchets à stabiliser/solidifier : Les déchets ultimes à stabiliser/solidifier sont classés par la législation française .en deux catégories correspondant à deux échéances, comme montré en (tableau II.1) Les catégories A et B regroupent des déchets ultimes pour lesquels la stabilité constitue un critère d'acceptabilité en centre de stockage respectivement à partir du 30 mars 1995 et du 30 mars 1998. [10]

Tableau II .1 Liste des déchets industriels spéciaux ultimes à stabiliser/solidifier [10]

<p>Déchets de la catégorie A (30 mars 1995)</p>	<ul style="list-style-type: none"> . Résidus de l'incinération (suies, cendres, déchets de l'épuration des fumées) ; . Résidus de la métallurgie (poussières, scories et crasses de seconde fusion, boues d'usinage) ; . Résidus de forage (suite à l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures) ; . Déchets minéraux de traitement chimique (oxydes et sels métalliques, sels minéraux et catalyseurs usés). . Résidus de traitement d'effluents et
<p>Déchets de la catégorie B (30 mars 1998)</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Résidus de traitement d'effluents et d'eaux industriels, de déchets ou de sols pollués (boues et résidus d'épuration d'effluents, résidus de traitement de sols pollués, résines échangeuses d'ions) ; . Résidus de l'incinération (mâchefers) ; . Résidus de peinture ; . Résidus de la métallurgie (scories, crasses, sables de fonderie) ; . Résidus d'amiante ; . Réfractaires et autres matériaux minéraux usés ; . Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries.

II.1.2 Critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage

La législation fixe comme suit les critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage, tableau II.1 « Les déchets admissibles sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ses caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés » [11]

Tableau II.2 Critères d'admission des déchets ultimes dans le centre de stockage : [6]

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

II.1.3 Objectifs de la stabilisation /solidification des déchets

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

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

Ils excluent le simple « lavage » destiné à entraîner suffisamment les contaminants pour rendre le déchet « stable », dans le cas de déchets présentant initialement un caractère solide. En effet, dans ce cas il n'est plus question de traitement de déchet mais de transfert de contaminants dans la phase lixiviante. Un matériau liant est utilisé pour atteindre les objectifs de stabilisation/solidification.

La matrice liante permet, outre la solidification, la réduction de la surface de contact entre le déchet et l'environnement. Elle agit ainsi comme élément de stabilisation du déchet dans la mesure où, en réduisant l'interface déchet-environnement, elle réduit la mobilité de ses contaminants. Cependant le terme de stabilisation est plus souvent retenu pour les matrices qui interagissent chimiquement avec le déchet en immobilisant les polluants. [12]

II.2 PROCÉDES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION : PRINCIPES GÉNÉRAUX DU TRAITEMENT

Les traitements de stabilisation/solidification ont pour but d'améliorer la rétention des polluants et de conférer au matériau obtenu un certain niveau de durabilité structurale. Leur objectif n'est donc pas de réaliser un simple enrobage du matériau contaminé dans une matrice inerte, mais un processus physico-chimique complexe pour obtenir la stabilisation et la solidification des polluants.

II.2.1 Stabilisation avec des matières plastiques

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

II.2.2 Stabilisation dans des bitumes

Le bitume possède diverses qualités qui se prêtent bien à la stabilisation des déchets ultimes. C'est un matériau très hydrophobe, très peu poreux, fortement inerte sur le plan chimique, relativement peu sensible aux attaques des microorganismes du sol ou des eaux, et possédant une bonne résistance mécanique aussi bien à l'écrasement qu'à l'étirement. Le principe de la stabilisation des déchets dans le bitume consiste à les incorporer dans du bitume chaud et devenu liquide. Le bitume adhère souvent fortement à pratiquement tous les matériaux. Généralement, on procède à la fabrication de lingots qui sont alors stockés ou bien encore on coule le bitume directement dans des alvéoles. On veille aussi à se prémunir contre le risque incendie.

II.2.3 Vitrification

Certains déchets soumis à de très hautes températures fondent. Après refroidissement, ils se présentent avec une structure homogène, vitreuse et sans porosité notable. Cette technique est issue du traitement des déchets radioactifs. Les procédés les plus couramment utilisés pour atteindre des températures de 1200 °C au moins, sinon 1600 °C pour certains déchets (amiante, cendres volantes des incinérateurs) sont la torche à plasma, l'arc électrique, l'oxycombustion au gaz, le four à induction, le four à micro-ondes. Un des très gros avantages de la technique de vitrification est que les verres produits ont, du fait de leur très forte résistance à la corrosion, une durée de vie particulièrement longue, sans relargage notable des toxiques ou métaux lourds emprisonnés. En outre, ces produits verriers pourraient être valorisés dans des structures routières et divers autres aménagements ou produits (dalles, bordures de trottoir, pavés, etc.). Mais il faudrait pour cela que la législation sur la valorisation de certains déchets soit modifiée. [13]

II.2.4 Matériaux naturels reconstitués

Divers minéraux phosphatés dont l'apatite ont la particularité de fixer très durablement des atomes métalliques des métaux lourds jusqu'à l'uranium dans leur réseau cristallin. Toutefois, cette fixation n'est durable qu'en milieu alcalin (plusieurs centaines de millions d'années).

Il existe des méthodes qui permettent de fabriquer de l'hydroxyapatite à température ambiante. C'est ce minéral qui pourrait être employé pour stabiliser les métaux lourds, particulièrement les plus volatils comme le mercure, le plomb, le zinc ou le cadmium. [14]

II.2.5 Liants hydrauliques

Le principe est de fixer les polluants dans des ciments, des cendres ou des laitiers qui sont coulés dans des alvéoles de stockage où ils se solidifient. On parle aussi de solidifiat. Hormis quelques problèmes liés au pH fortement alcalin des liants, ce mode de stockage, assez peu coûteux, est prévisiblement stable, sous certaines conditions permettant d'éviter des corrosions, sur une longue période. La figure II.1 illustre la transformation du déchet de l'état poudre (brute) à l'état solide (stabilisé/solidifié).

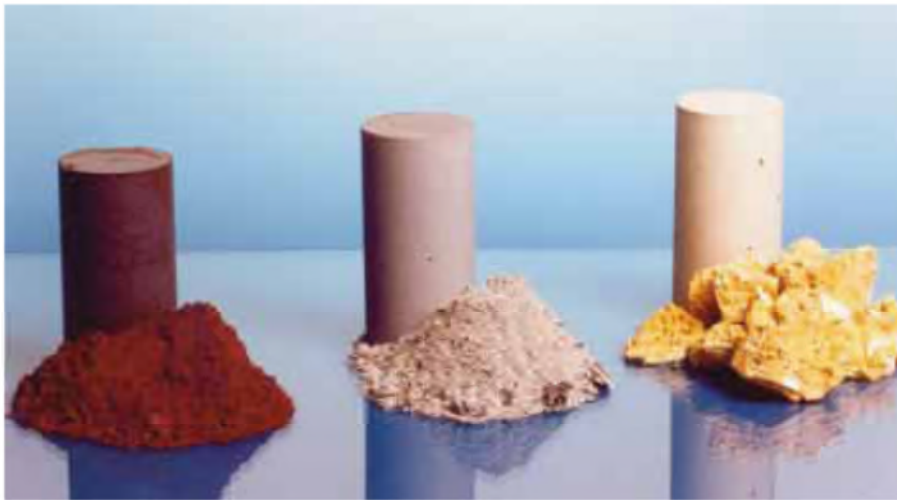


Figure. II.1.photo du déchet brut au déchet stabilisé

a-Définition des liants hydrauliques

Il s'agit de poudres constituées de sels minéraux anhydres instables. En présence d'eau, ils s'hydratent, forment une pâte qui fait prise et qui durcit progressivement. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux. Les matériaux pouzzolaniques (cendres volantes, scories, ciment au laitier ...) sont souvent utilisés en tant qu'additifs à ces liants. [15]

b- Origine des ciments

Le terme générique ciment désigne en fait différentes catégories de produits. Une catégorie est définie par sa composition et des classes caractérisant les résistances mécaniques atteintes à des échéances données. Le ciment dit Portland, du fait de l'analogie de sa composition avec celle de la pierre de Portland, est le plus courant. Il est constitué principalement de clinker, résultant de la cuisson jusqu'à fusion partielle (vers 1450°C) puis du broyage d'un mélange clinker et gypse. On distingue : [16]

- . Les ciments Portland artificiels ou CPA-CEM I contenant au moins 97% de clinker et du sulfate de calcium (gypse) comme régulateur de prise;
- . Les ciments Portland à constituants secondaires ou CPJ-CEM II contenant plus de 65% de clinker (les constituants secondaires, de fines poudres issues de roches, sont inertes ou actifs du point de vue hydraulique) [17].

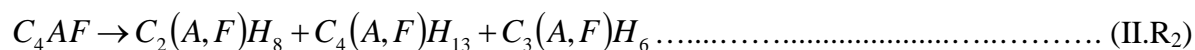
Le mélange complexe des matières minérales introduites dans le four à clinkérisation aboutit après cuisson à des solutions solides dérivées des phases minéralogiques figurant dans le tableau II.3.

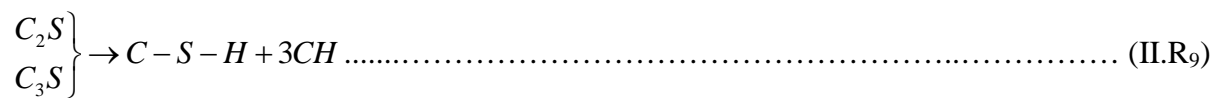
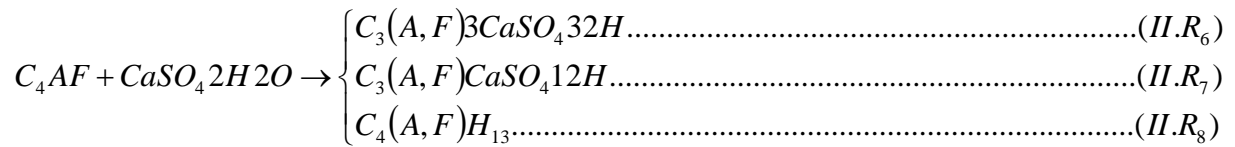
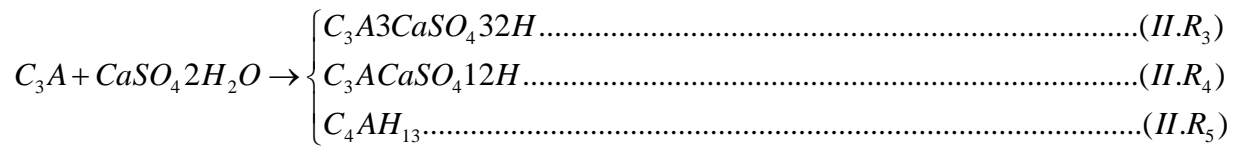
Tableau II.3 Proportion et rôle des constituants du clinker

Constituant et notation	Alite C_3S	Bélite C_2S	Célite I C_3A	Célite II C_4F
Formule chimique	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.Al_2O_3$	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Proportion dans le clinker	50-70%	15-30%	5-10%	5-15%
Rôle de l'hydratation, la prise et durcissement	Prise initiale et contribution à la résistance initiale	Résistance au-delà d'une semaine	Dégagement de chaleur lors de l'hydratation. Prise rapide en absence de gypse	Diminution de la température de clinkérisation, hydratation rapide, mais faible contribution à la résistance mécanique

c-Hydratation du ciment portland

Le mélange du ciment Portland et de l'eau s'apparente à un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l'eau, sont le siège ou l'origine de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution, de solvation ou de cristallisation. Les mécanismes d'hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants [18].





Les aluminates C_3A et C_4AF réagissent, formant immédiatement des hydrates d'aluminates de calcium (1 et 2). Lorsque des sulfates (issus du gypse) entrent en solution, ils réagissent avec ces aluminates pour les envelopper d'hydrates de sulfoaluminates de calcium appelés ettringite (3 et 6). Ce dernier composé, très peu soluble dans la solution basique de gypse, ralentit l'hydratation des grains de ciment. Quelques heures après l'ajout de l'eau, la quantité de sulfates de calcium disponible est faible, l'ettringite réagit alors avec les aluminates de calcium (C_3A) et se transforme en monosulfates (4 et 7). Le C_3A réagit avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (5 et 8). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste.

Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent, plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : un gel de silicate de calcium hydraté, la tobermorite encore désignée par C-S-H selon sa composition stoechiométrique approximative, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (9). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H [19].

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

Tableau II.4 Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment Portland [20]

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

- **Caractéristiques physiques de la matrice ciment**

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

- **l'eau libre**, il s'agit de l'eau interstitielle dans la pâte fraîche, elle est très rapidement ionisée aux dépens des constituants minéraux du ciment ;
- **l'eau adsorbée** physiquement ou chimiquement, elle assure le mouillage des grains de ciment, elle permet l'écoulement dans les capillaires, elle modifie la charge de sites cristallins
- **l'eau combinée** qui assure la solvatation et la cristallisation des hydrates [20].

L'hydratation des constituants du ciment conduit à la formation de différents hydrates selon de nombreux mécanismes aux cinétiques diverses, comme nous l'avons vu précédemment (R₁ à R₉).

Ces hydrates de structures cristallines multiples et complexes s'enchevêtrent et se soudent dans la matrice ciment. Il résulte de cet assemblage des « vides » de deux types [21] :

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

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

et la matrice contient du ciment anhydre ; au dessus de 0,80, l'eau en excès reste dans les capillaires [22].

a) Mécanismes de rétention d'éléments exogènes

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

- **Le piégeage mécanique** [23]: des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation et rester piégés au cœur des cristaux formés, se dissoudre à l'interface grain de ciment/hydrates en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchants.
- **La précipitation** [24]: le milieu fortement alcalin et riche en cations Ca^{2+} de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium.
- **L'adsorption** : nous avons évoqué plus haut la cohésion entre les hydrates, les forces et les liaisons mises en cause sont également responsables de l'adsorption de composés exogènes à la surface de ces hydrates, et surtout à celle du C-S-H selon la littérature. Ce composé présente effectivement une grande surface spécifique et, en milieu basique, des charges négatives superficielles non compensées [25].
- **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 monosulfates et l'ettringite, du fer et du silicium pour le C-S-H. Par contre, seule la structure en feuillets du C-S-H autorise l'addition d'éléments exogènes, dans les espaces interfeuillets [19].

II.3 CARACTERISATION DES DECHETS STABILISES/SOLIDIFIES

Il existe deux niveaux de caractérisation. Le premier concerne la vérification de la conformité du déchet stabilisé/solidifié avec les critères d'admission en centre de stockage. Il

s'agit d'un contrôle réglementaire. Le second concerne une étude approfondie des phénomènes de solidification et surtout de stabilisation au sein du déchet stabilisé/solidifié. Cette étude, destinée à appréhender le comportement du déchet stabilisé à long terme, doit permettre de définir les performances de la stabilisation et de fixer ses limites. Elle doit aussi fournir des éléments de réflexion relatifs aux devenir possibles des déchets stabilisés/solidifiés, dans la perspective non plus du stockage mais de la réutilisation, en tant que matériaux de construction par exemple [26].

II.3.1 Tests réglementaires

Pour la plupart des déchets, le caractère toxique ou nuisible est lié à la composition chimique. Le traitement de stabilisation/solidification est destiné à mettre une barrière entre ces éléments toxiques et l'environnement. Les tests réglementaires visent alors à vérifier l'efficacité de cette barrière. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques du déchet traité vers l'environnement, autrement dit d'éprouver la barrière, est l'eau. La plupart des tests réglementaires consiste donc en la mesure d'une fraction lixiviable dans des conditions arbitraires de contact eau-déchet stabilisé/solidifié [27]. La durabilité de l'état physique solide massif du déchet traité est vérifiée pour éviter une désagrégation ultérieure importante et, par conséquent, une augmentation de la lixiviation des polluants au contact de l'eau.

II.3.2 Etude approfondie

Il s'agit de :

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

Selon les objectifs, les tests réalisés sont extrêmement divers.

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

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

La compréhension des mécanismes de relargage nécessite de combiner la « disponibilité physique » des polluants à leur « disponibilité chimique ». La caractérisation physique du déchet est alors complétée par des tests de lixiviation dans différents contextes physico-chimiques. Le déchet traité est mis en contact avec des solutions plus ou moins

complexes, de pH, de potentiel d'oxydo-réduction, de composition divers, dans des atmosphères variables.

En pratique, la caractérisation répétée sur de nombreux déchets traités par différents procédés permet de définir les possibilités et les limites des couples déchet à traiter/ matrice liante. Ainsi, il est possible d'établir des outils d'aide à la décision du traitement à adopter en fonction des caractéristiques du déchet considéré. [6]

II.4 GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS

La contamination de métaux lourds est un problème important qui est produit à beaucoup d'emplacements métallurgiques. La solidification/stabilisation est une technologie largement appliquée de remédiassions pour la contamination de métaux lourds. Dans l'étude, la solidification et la stabilisation du résidu d'extraction de zinc contenant quelques métaux lourds (par exemple Pb, Zn, Cd, manganèse) qui peut lixivier on utilisant le ciment Portland, Les cendres volantes et la chaux ont été examinées. Le résidu d'extraction de zinc a été solidifié et stabilisé avec différentes quantités de ciment Portland, de cendres volantes et de chaux pour l'immobilisation de métaux lourds. Lixiviant le comportement de le tout le produits solidifiés/stabilisés a été examiné par le groupe dépendant du pH lixiviant l'essai, le procédé de lixiviation caractéristique de toxicité (TCLP) et la précipitation synthétique lixiviant le procédé (SPLP). Les résultats ont été évalués afin de déterminer si produits solidifiés/stabilisés peuvent être débarrassés à un centre d'enfouissement des déchets avec la perte domestique ou à un remblai isolé. La force mécanique diminue avec l'augmentation du contenu de rebut. Des métaux lourds dans la perte ont pu être considérablement immobilisés par le procédé de solidification/stabilisation [28].

II.4.1 Définition

Les métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme : Tout métal ayant une densité supérieure à 5.

- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine

(C₆H₅N). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié. En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple :
Axe " Génie.

II.4.2 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Le tableau II.5 (tiré d'une étude de Lantzy et Mackenzie) montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel. D'autre part, le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme. On trouve plusieurs métaux lourds, on s'intéresse au Pb, Ni, Cr, Cu. Ces derniers ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Le tableau II.5 donne quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine :

Tableau II.5 impacte des métaux lourds sur la santé humaine

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

II.4.2.1. Chrome :

Les formes les plus stables du chrome sont le Cr^{+3} et le Cr^{VI} . Du point de vue de l'impact sur l'environnement, le chrome est beaucoup plus toxique à l'état d'oxydation +VI. Il se trouve souvent dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux usées issues de l'industrie de dépôt des métaux [29]. Plusieurs études ont démontré que le chrome provoque une accélération de l'hydratation de C_3S [30,31]. Au cours de l'hydratation du ciment le chrome est incorporé dans la matrice C-S-H [31]. le Cr^{3+} est oxydé en Cr^{6+} , le Cr^{3+} se substitue à Ca^{2+} et Si^{4+} forme de chaînes Ca-Cr ainsi que $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [32].

Tableau II.6 Propriété chimique du chrome

Désignation	Nombre
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Électronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique Vander Waals	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Configuration électronique	$_{18}[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V ($\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$)
Découverte	Découverte en 1797 par Vauquelin, qui l'isola l'année

II.4.2.2. Le plomb :

Le plomb se trouve généralement dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux industrielles et les résidus solides d'incinération des déchets [33-34] et de la métallurgie. Il est présent habituellement aux degrés d'oxydation +2 et +4. Il provoque le retard de la prise pendant l'hydratation du ciment [35]. Grâce à la solution basique présentée pendant l'hydratation du ciment, le plomb précipite sous forme de sulfates PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [36]. Il peut aussi se combiner avec l'ion hydroxyde pour former un ion complexe $\text{Pb}(\text{OH})^{3-}$, et les sels de cet ion complexe sont plus solubles dans l'eau que PbO ou $\text{Pb}(\text{OH})_2$. L'ajout du plomb engendre la réduction de la résistance par des réactions d'échanges entre le Pb et les différentes phases de ciment [34].

Tableau II .7 Propriété chimique du plomb.

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

II.4.2.3. Nickel:

Le nickel est connu de l'Homme depuis des millénaires. Les hommes préhistoriques se servaient déjà du nickel contenu dans les météorites pour réaliser des objets usuels. Il a été ensuite utilisé pour la fabrication de pièces de monnaies au début de notre ère. Longtemps confondu avec l'oxyde de cuivre, il n'a été réellement identifié et isolé qu'en 1751 par le chimiste suédois Alex Cronstedt [30]. Les débuts de la métallurgie moderne du nickel remontent en 1865, date où les français Garnier et Heurtaux découvrirent les ressources minières de la nouvelle Calédonie.

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

Tableau II.8 Propriétés chimique de nickel : [28]

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

Chapitre III

Protocoles de caractérisation des matériaux

III.1 Introduction

Notre travail consiste à étudier le comportement des métaux lourds, dans des conditions de contact liquide/solide, des polluants contenus dans les matériaux poreux élaborés à base d'un liant hydraulique : le ciment portland artificiel (CPA). Dans ce chapitre, nous exposons les tests expérimentaux nécessaires pour étudier le phénomène de lixiviation ; relargage des métaux lourds essentiellement.

III.2 MATERIAUX

III.2.1 Formulation des matériaux

III.2.1.1 Choix de polluants

Les polluants les plus représentatifs de ceux rencontrés dans les déchets industriels sont les métaux lourds, comme c'est indiqué dans l'étude bibliographique (chapitre I). Parmi ces derniers, nous avons sélectionnés comme polluants purs le Plomb, Chrome, Nickel et le Cuivre.

III.2.1.2 Constituants de base des mortiers

Afin d'étudier le relargage des métaux lourds dans les matrices cimentaires, plusieurs formulations ont été élaborées, les constituants principales de ces matériaux sont :

- Le ciment portland artificiel : CPA ;
- Le sable normalisés ;
- L'eau déminéralisée ;

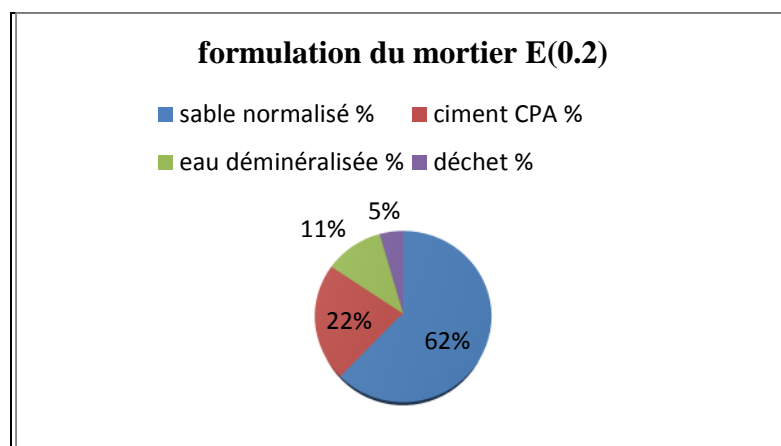
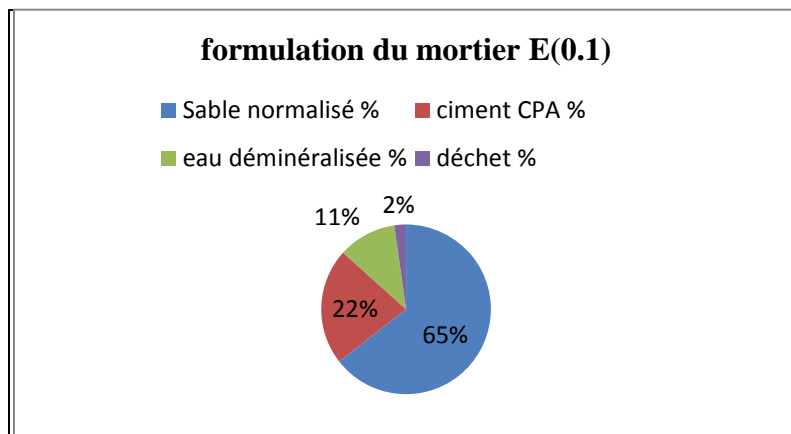
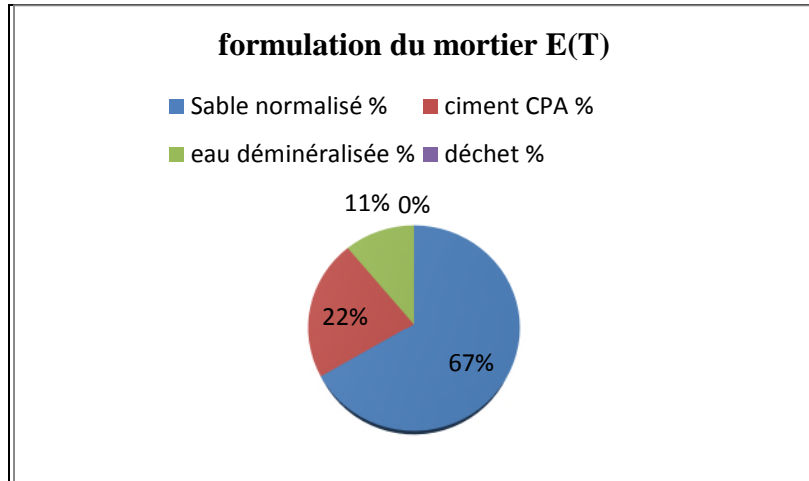
Les éléments étudiés pendant cette étude sont :

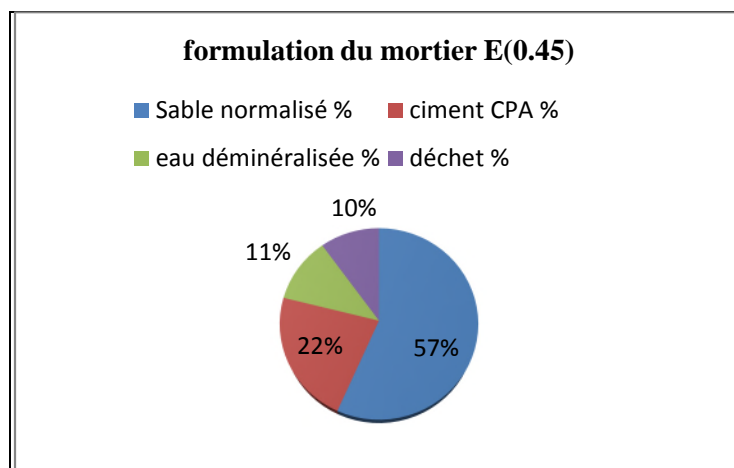
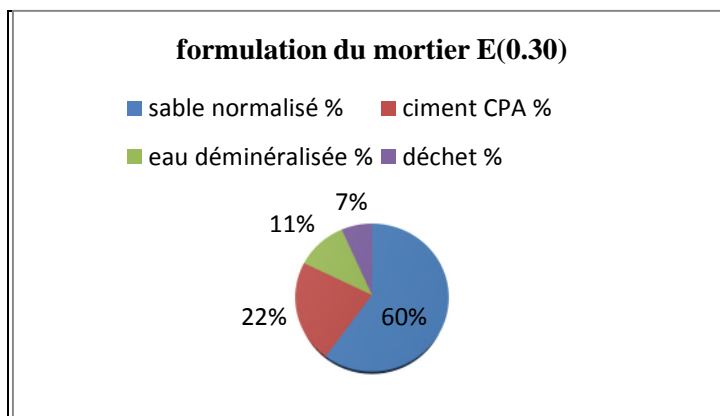
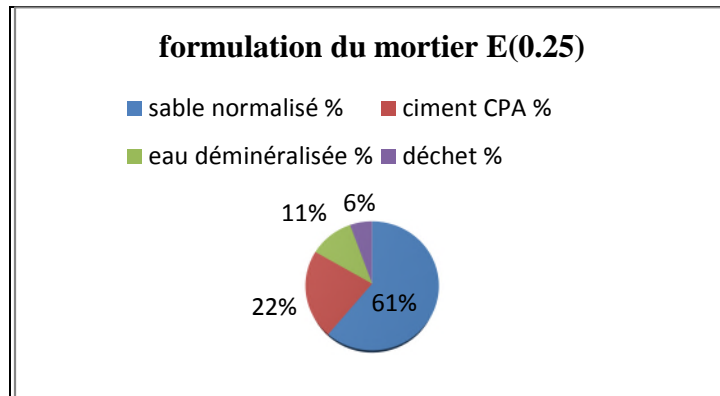
- Anion : Cl^-
- Cations: Na^+ , K^+ , Cr^{6+} , Cr^{+3} , Cr^{+2} , Pb^{+2} et Ni^{+2}
- Un matériau de référence E(T) a été réalisé sans addition de métaux afin de comparer le relargage des éléments trace par rapport aux matrices contenant des métaux lourds .

III.2.1.3 Formulation des mortiers

Les formulations retenues pour chaque matériau à base de liant hydraulique (ciment CPA) dont les proportions de polluants, sable et le ciment étaient acceptables d'un point de vue mécanique sont déterminées d'après le protocole expérimental qui est conforme à la

norme CEN EN 196 - 1. Le tableau II .3 en annexe, illustre les formulations élaborées ;on présente en figure III.1 les différents formulations retenus en fonction des taux de déchet incorporés dans les matrices cimentaires .





Figures.III.1 Formulations des matériaux

III.3 Préparation des échantillons

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

besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante » [37]. Un problème important qui peut survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de leurs surfaces: le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite (CaCO_3) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation. Ce qu'il nous amène à adapter un mode de préparation des échantillons qui les 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 ($4*4*16 \text{ cm}^3$) 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. Le sable et le déchet sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange rajoute de l'eau et l'ensemble est malaxé jusqu'à obtention d'un mortier homogène, le ciment est ajouté et l'ensemble est malaxé pendant quelques minutes. Enfin il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour racier le fond de récipient à l'aide d'une spatule afin que l'hydratation se produise de façon homogène. Après le malaxage, le mortier est versée dans son moule. Les moules obtenus ont été stockés à l'abri de l'air à température ambiante ($20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 7 et 28 jours de cure.

III.4 PREPARATION DES EPROUVETTES ET DES FRACTIONS GRANULAIRES

Après la période de prise (7 jours), les échantillons sont préparés en vue de la réalisation de tests de lixiviations dynamiques sur les matériaux fragmentés de tests de caractérisations physico-chimiques du matériau de granulométrie inférieure à $100\mu\text{m}$.

III.4.1 Essais mécaniques

III.4.1.1 Mesure des résistances à la compression et à la flexion (EN 196-1)

a) Objectif de l'essai

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

b) Principe de l'essai

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

c) Equipement nécessaire

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

- Une salle maintenue à une température de $(20 \pm 2) \text{ C}^\circ$ et à une humidité relative supérieure ou égale à 50%.
 - Un malaxeur normalisé ;
 - Des moules normalisés pour réaliser des éprouvettes prismatique de section triangulaires. 4cm x 4cm et de longueur 16 cm (éprouvettes 4x4x16).
- Une machine d'essais de résistance à la flexion et à la compression.

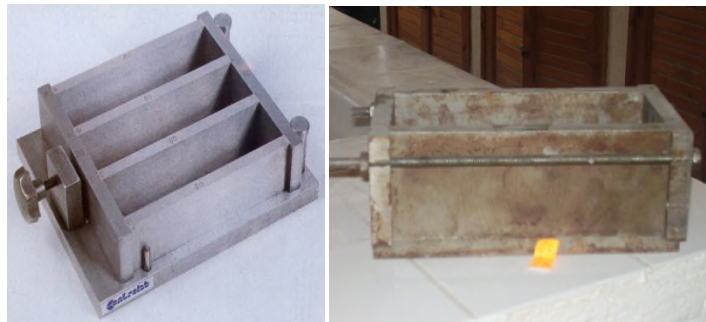


Figure III.2 Moules utilisés dans la préparation des matrices cimentaires

d) Mode opératoire

Les essais de résistance mécanique ont été appliqués sur 6 matériaux de mortiers fabriqués E(T), E(0.1),E(0.2),E(0.25),E(0.3),E(0.45) âgés de 7 et 28 jours.

e) Essai de rupture par flexion

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

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

f) Essai de compression

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

la contrainte de rupture R_c . Cette contrainte est appelée résistance à la compression avec F_c est exprimée en Newton, R_c est exprimée en MPa.

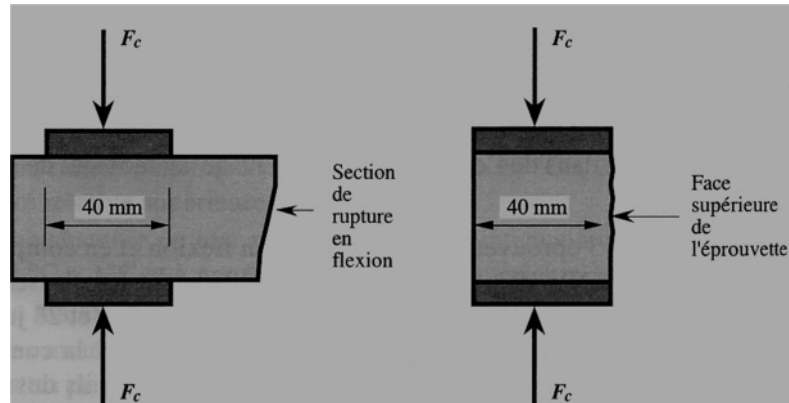


Figure III.3 présentation des forces de compression

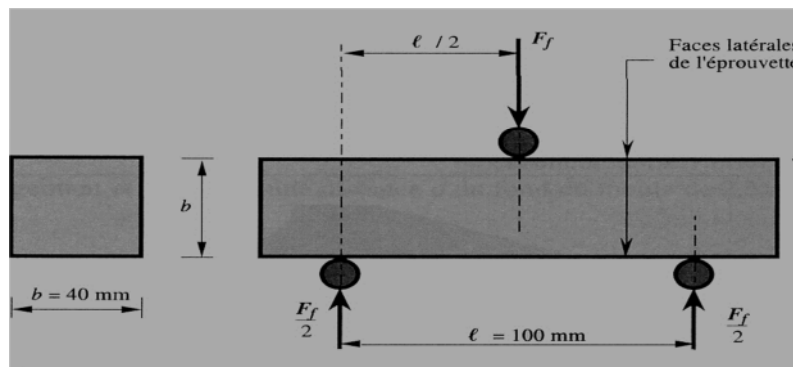


Figure III.4 Présentation de la rupture des éprouvettes

III. 4.2 Préparations des matrices monolithiques et des fractions granulaires

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

II. 4.2.1 Préparations des monolithes

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

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

III.5 PREPARATIONS DE LA POUDRE A ANALYSER

Les matériaux granulaires sont obtenus par concassage à sec des matériaux E(T), E(0.1), E(0.2), E(0.25), E(0.3), E(0.45) jusqu'à une granulométrie inférieure à $9.5\mu\text{m}$

➤ **Echantillonnage :**

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

➤ **Concassage :** Le concassage est un traitement mécanique qui sert à réduire le diamètre des grains des matières premières à un diamètre inférieur, grâce à un concasseur à mâchoire de type FRITSCH. La matière première initiale est sous forme de grains de diamètre supérieur à 1cm. A l'aide de concassage, le diamètre des grains subit une réduction jusqu'à environ 2 mm. Pour réaliser cette réduction nous avons utilisé le concasseur disponible au laboratoire LTM G.P qui est présenté dans la figure III.5.



Figure III.5 Concasseur FRITSCH

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

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

$$Q_i^2 dk \geq$$

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

$$m = 2^n \Rightarrow \ln m = \ln 2^n$$

$$\Rightarrow \ln n = n \ln 2$$

⇒ $n = \ln m / \ln 2$

Avec:

Q: masse à quarter.

m : masse

d : diamètre du plus gros grain.

k : coefficient de répartition de minéralisatio $K = 0.1$

n : nombre de quartage

➤ **Quartage du déchet :**

Diamètre < 1 mm

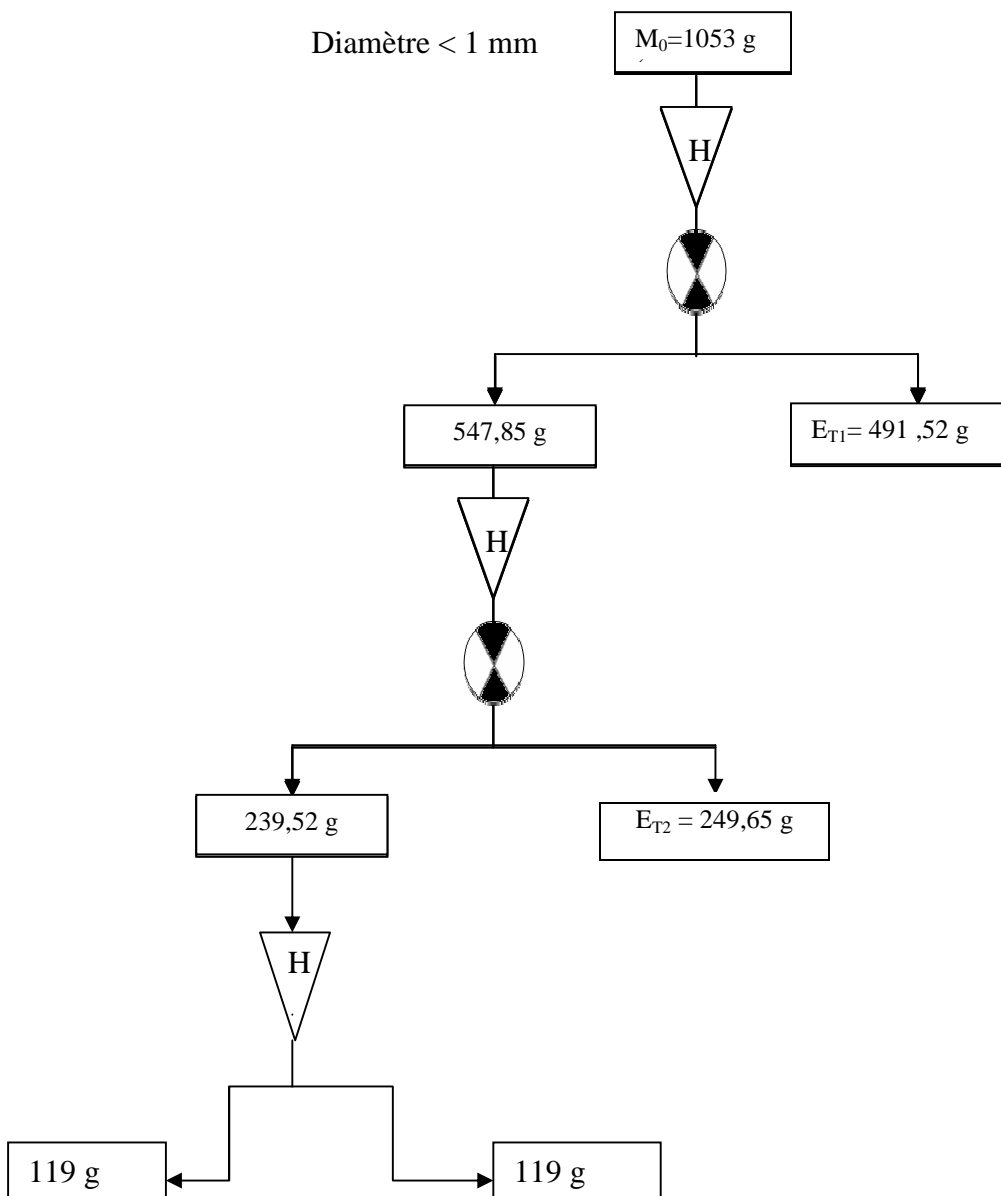


Figure III.6 Schéma du quartage de déchet à étudier

➤ **Broyage :** C'est une méthode qui consiste à réduire les tailles des grains de la matière première à une granulométrie assez fine pour atteindre les dimensions de l'ordre de

micromètres afin de favoriser la mise en solution lors de l'analyse chimique. Cette opération est réalisée grâce à l'aide d'un mortier qui est représenté sur la figure **III.7**



Figure III.7 Mortier

➤ **Tamissage** : Le tamissage permet de séparer les matériaux en fractions granulaires définies par la cote de la maille carrée du tamis. En pratique, la détermination de la distribution granulométrique se fait par classement dimensionnel à travers une série de tamis (AFNOR) d'ouvertures de mailles décroissantes. Notre tamissage est réalisé à l'aide de tamis de (100 μ m) et une tamiseuse qui est représenté dans la figure **III.8** [38]



Figure III.8 Tamiseuse

III-6 Méthodes de caractérisation des matériaux

III-6.1 Caractérisation physiques- Humidité des matériaux

Le taux d'humidité est le poids en eau contenu dans un échantillon rapporté à sa masse sèche, Sa détermination permet de :

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

Le principe de la détermination de l'humidité consiste à sécher, en parallèle à l'étuve (103°C) [39] ; plusieurs échantillons d'une masse connue de matériau humide (m_0) jusqu'à stabilisation de la masse (m_{0s}). L'évolution de la masse est suivie par pesée pendant plusieurs jours. On considère que le matériau est sec si la variation de masse des différentes éprouvettes est inférieure à un seuil (par exemple moins de 0.1 % de la masse) entre 2 pesées successives. L'humidité est déterminée par l'équation suivante:

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

L'humidité est exprimée en pourcentage massique.

III.6.2 Caractérisation chimique

III.6.2.1 Préparation de la solution

La connaissance de la composition chimique élémentaire d'un déchet est déterminée après une mise en solution d'un solide, à savoir :

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

Le contact liquide/solide donne une phase liquide qui peut être analysée par les méthodes spécifiques à l'élément désiré. Les résultats permettront d'effectuer des bilans de matière pour chaque constituant lixivié. La mise en solution de matériau à étudier est effectuée par attaque acide qui consiste à mélanger l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique selon la norme NF X 31-151 avec les échantillons à traiter [40]. Pour cela, on ajoute 30 ml de HCl et 10 ml de HNO₃ concentré pour (1g) de déchet sec en tenant compte de son humidité. La solution obtenue est chauffée jusqu'à l'évaporation complète et séchage du déchet. Une deuxième fois on refait le procédé de la même manière que la première étape.

Ensuite, on rajoute 10 ml de HCl concentré et on laisse dissoudre pendant quelques minutes ; ensuite on filtre la solution dans une fiole de 100ml, sans oublier le rinçage de résidu obtenu au dessus du papier filtre avec de l'eau distillée, de telle manière à récupérer le tout dans la même fiole, laquelle on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

III.6.2.2 Analyse par spectrométrie UV

Après la mise en solution du déchet on a à réaliser l'analyse par (UV) ultra-violet-visible pour déterminer la concentration des métaux lourds qu'il contient à savoir le chrome, le cuivre, le plomb et le nickel

III.6.3 Caractérisation minéralogique

III. 6.3.1 Analyse par diffraction à rayons X (DRX)

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

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

- Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source, d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et n est l'ordre de la diffraction [41]. Pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence (θ) d'une préparation représentative d'un échantillon permet d'accéder à tout l'espacement réticulaire d de l'échantillon. Les conditions de mesures pour la diffraction des rayons X (diffraction de Cu- $K\alpha$, avec un diffractomètre Siemens D500), sont les suivantes : $2^\circ < 2\theta < 120^\circ$, un pas de 0.02° et un temps de comptage de 15s. Les diffractogrammes sont traités avec les logiciels de X' Pert PRO MRD Système overview.

- **Avantages et limites :**

- **Avantages :** c'est une technique totalement non-destructive de l'échantillon. En cas de nécessité, l'échantillon peut être réanalysé plusieurs années après sa préparation. Les étalons de référence restent les mêmes dans le temps, ce qui assure une reproductibilité de l'analyse.
- **Limites :** les éléments de numéro atomique inférieur à celui du carbone ne peuvent pas être analysés par DRX.
- **Précision et sensibilité :**

La précision varie avec la quantité de matière disponible pour l'analyse. Elle dépend également des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle se trouve cet élément. La sensibilité dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle approche le $\mu\text{g/g}$ quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du grammage. [42]



Figure III.9 Schéma d'un spectromètre de diffraction

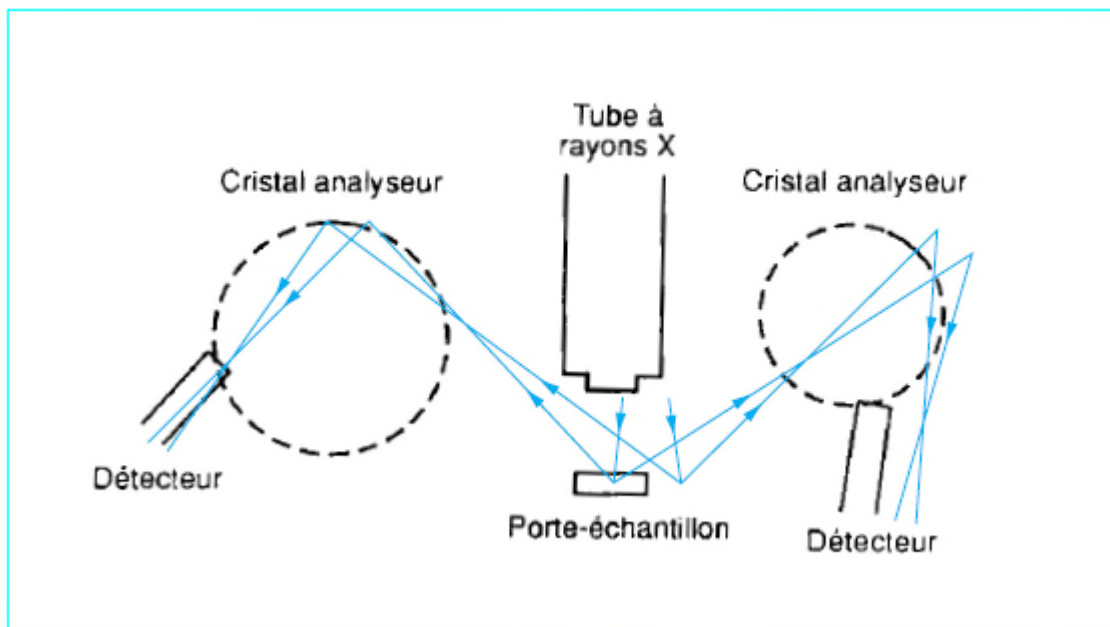


Figure III.10 Principe d'un spectromètre de fluorescence X simultanément à dispersion en longueur d'onde ; seul deux carreaux sont représentés

III.6.3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Scanning Electron Microscopy) (SEM), est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Le principe du balayage consiste à explorer par lignes successives et point par point, la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface de l'échantillon. Le MEB permet d'obtenir une image réfléchie (agrandi jusqu'à 100 000 fois ou plus) de l'échantillon, mettant en évidence des détails, comme l'effet profondeur, impossible à déceler autrement et de dimensions excessivement réduites [43].

III.6.4 Analyse thermogravimétrie (ATG)

C'est une technique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est mesurée en fonction du temps ou de la température lorsque la température de l'échantillon change de façon contrôlée (dite aussi en mode programmée) dans une atmosphère déterminée. Cette technique permet d'étudier la stabilité thermique des matériaux, le fonctionnement des antioxydants, l'évaporation des solvants, les motifs de dégradation des matériaux,..... ect.

III.6.5 Spectroscopie infrarouge (IR)

C'est une méthode utilisée principalement pour l'analyse qualitative des groupements fonctionnels des molécules, simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques, quel que soit leur état physique ou de surface.

La spectrométrie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [44,45]. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5-25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Etant donné la nature solide de nos échantillons (déchet, mortiers), la technique de pastillage a été adoptée pour la préparation de ces déchets, mortiers aux analyses infrarouge. Ainsi, les pastilles ont été préparées après broyage- mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon ne représente que 1%.

III.7 Méthodes d'analyse des solutions aqueuses utilisées

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

III.7.1 Analyse par spectrophotométrie UV Visible

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

III.7.1.1 Principe

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

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

Avec :

A : Absorbance.

I₀ : Intensité initiale.

I : Intensité transmise.

ε : Coefficient d'extinction ou d'absorptivité des particules dissoutes (l/mol cm).

L : Epaisseur de la cellule de mesure (cm).

C : Concentration de la solution en particules considérées (mol/l).

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

III.7.1.2 Validité de la loi de Beer-Lambert

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

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

des composés à doser. Cette courbe est une droite d'équation $A = aC + b$, qui permet de déduire la concentration de la solution. Avec : A : absorbance et C : concentration de l'échantillon.

III.7.2 Dosage des chlorures : La méthode de MOHR

III.7.2.1 Principe

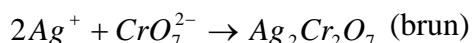
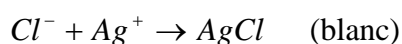
Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la teinte rouge caractéristique du chromate d'argent [37].

Pour réaliser ce dosage on a utilisé les solutions suivantes :

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

III.7.2.2 Mode opératoire

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



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

$$[Cl^-] = \frac{(N * V)_{AgNO_3} * 35,5 * 1000}{V_{echant}}$$

Avec : N_{AgNO_3} : Normalité de $AgNO_3 = 0,01N$; V_{AgNO_3} : Volume de $AgNO_3$;

V_{echant} : Volume d'échantillon ; Masse atomique de (Cl) égale à 35,5 g/mol

III.7.3 Dosage du chrome total par colorimétrie :

III.7.3.1 Principe :

Le chrome hexavalent déjà existant est réduit en chrome trivalent par le sulfite de sodium en présence d'acide sulfurique. Le chrome total, transformé en chrome trivalent, est oxydé par une solution permanganate de potassium est dosé colorimétriquement sous forme hexavalent

III.7.3.2 Mode opératoire :

Dans une fiole de 25 ml on mélange les solutions suivantes :

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

- On chauffe à 50 °C pendant 1 minute ;

Après refroidissement on ajoute :

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

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

III.8 Test de Lixiviation

III.8.1 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

III.8.1.1 Protocole d'analyse

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

5 g d'échantillon (déchet broyé à moins de 5 mm), non séchés sont pesés et mis dans un bécher contenant 96,5 ml d'eau et qu'on couvre avec un verre de montre. On agite vigoureusement avec un barreau aimanté pendant 5 minutes. 3,5 ml de la solution d'acide chlorhydrique 1 N (cf.4) sont ajoutés ensuite et mélangés légèrement. Le mélange est chauffé avec agitation à $50\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ pendant 10 minutes. Après 1 heure de refroidissement et homogénéisation de la solution obtenue, on mesure pH tout en agitant légèrement.

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

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

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

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

Un volume plus grand de la solution de lixiviation peut être préparé en pesant précisément environ 25,72 g d'hydroxyde de sodium et en le dissolvant dans environ 1 litre d'eau, puis

en ajoutant 57 ml d'acide acétique et compléter à 10 litres. Le pH de cette solution devrait être $4,93 \pm 0,05$.

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

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

III.8.1.2 Préparation de l'échantillon pour la lixiviation

Les échantillons solides sont lixiviés avec la solution de lixiviation appropriée dans un rapport solide-liquide égale 20.

Dans une fiole de 1000 ml, on pèse 20 g d'échantillon solide préalablement broyé, si nécessaire, à 9,5 mm et on la met dans la fiole on à ajoute 400 ml de la solution de lixiviation appropriée (solution N°1). Pui on bouche la bouteille et mètre à agiter pendant 18 heures \pm 2 heures avec une vitesse de rotation de 30 ± 2 tours/minute.

- Après, la lixiviation, laisser décanter le solide pour faciliter la filtration.
- Filtrer sur un filtre ayant une porosité de $0,45 \mu\text{m}$.
- Mesurer le pH après la lixiviation.
- Si les analyses ne sont pas faites durant la journée, préserver l'échantillon selon les paramètres demandés (acide nitrique pour les métaux)

III.8.3 Les matériaux

Afin d'étudier les phénomènes physico-chimiques contrôlant le relargage des constituants, Nous avons choisi comme les matériaux suivants :

- Un Ciment Portland Artificiel (CPA-CEM I) présentant une faible teneur en alcalins,
- Un déchet réel récupéré de l'unité de BCR de BOURDJ MENIEL,
- Un sable normalisé CEN EN 196-1
- L'eau déminéralisée

Nous commençons par le test TCLP sur le déchet pour savoir si le déchet (est dangereux ou non) en se basant sur la concentration moyenne élémentaire des métaux lourds

lixiviés lors de test, puis nous exécutons le test TCLP pour les déchets S/S pour différents rapports déchets/ciment.

Notre première démarche est de trouver une formulation acceptable d'un point de vue mécanique. Le protocole expérimental que nous avons utilisé est conforme à la norme CEN EN 196-1 [46]. Un matériau de référence (témoin) ne contenant aucun polluant ajouté a été réalisé afin de comparer ses résultats avec ceux obtenus pour les matériaux pollués.

III.8.2 Test de l'influence du pH sur la solubilisation des polluants (IpH)

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

III.8.2.1 Principe du test

Le matériau est fragmenté et mis en contact pendant un certain laps de temps avec des solutions acides ou basiques pour un rapport L/S fixé. Les paramètres expérimentaux sont choisis afin d'atteindre un état stationnaire dans les transferts de masse en fin de période de lixiviation pour des valeurs de pH stabilisées. Les valeurs de pH en fin de test estimées par un titrage préliminaire et doivent être comprises entre pH=4 et 12 ou 13 selon la quantité d'acide ou de base introduite au départ. Les résultats obtenus sont :

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

Une autre méthode de détermination du comportement acido-basique du matériau est le test « pH statique » qui, par un système automatique, maintient la valeur du pH de la solution constante pendant toute la durée du test par injection d'acide ou de base. Le rapport L/S doit alors être évalué avec précision en fin d'expérimentation.

III.8.2.2 Titrage préliminaire

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

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

Après une période de 48 heures, le pH de la solution de lixiviation est mesuré (c'est le « pH naturel » du matériau à L/S =10). On procède alors à l'ajout d'un volume déterminé d'acide dans la solution de lixiviation. La valeur stabilisée du pH est notée et on effectue une nouvelle

injection d'acide pour obtenir une nouvelle valeur de pH. La succession des étapes est arrêtée quand on approche la valeur de pH souhaitée. On obtient aussi des valeurs de pH en fonction de la quantité d'acide ou de base ajoutée.

III.8.2.3 Protocole expérimental

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

Une des solutions de lixiviation est d'eau déminéralisée qui permettra d'obtenir le pH naturel du matériau. Les solutions acides sont préparées avec de l'acide nitrique (HNO_3) 1M et les solutions basiques avec de la soude (NaOH) 1M. Les flacons de lixiviation sont soumis à une agitation mécanique continue de 10 retournements/mn toute la durée du test.

Après 7 jours d'agitation, les éluats obtenus sont filtrés à $0.45\mu\text{m}$ et on mesure leur pH et conductivité. Ils sont ensuite divisés en 2 parties : l'une est acidifiée à pH2 avec du HNO_3 à 65% pour être soumise à l'analyse des métaux, l'autre sera utilisée pour l'analyse des anions.

III.8.3 Test l'eau de pore (EP)

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

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

III.8.3.1 Principe du test

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

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

III.8.3.2 Protocole expérimental

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

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

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

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

III.8.4 Test de fraction maximale mobilisable (FMM)

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

III.8.4.1 Principe du test

Le test consiste en une mise en contact du matériau broyé avec de l'eau déminéralisée dans des rapports L/S croissants. Comme pour le test de l'eau des pores, l'analyse des éluats doit nous permettre de déterminer des tendances de comportement du matériau pour des ratios L/S plus élevés, et donc d'extrapoler les résultats à des rapports L/S infinis. Le rapport L/S infini correspond à une situation dans laquelle l'évolution des paramètres de la solution et le transfert des éléments n'est plus limité par la saturation de la solution de lixiviation ce qui correspond à un renouvellement permanent de la solution. On atteint un maximum extractible.

III.8.2 Protocole expérimental

Le protocole opératoire du test de Fraction Maximale Mobilisable que nous avons utilisé est semblable à celui du test de l'eau des pores. Les échantillons utilisés sont de granulométrie inférieure à 1 mm et le lixiviant est l'eau déminéralisée. Pour différents rapports L/S qui prennent en compte le degré d'humidité du matériau, on soumet les flacons à une agitation mécanique par retournement pendant 7 jours à température ambiante.

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

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

Tableau III.1 Présentations des quantités de matériaux nécessaires pour l'élaboration des Tests EP et FMM.

	Le ratio L/S	La masse du matériau en (g)
Test EP	2,00	94,11
	5,00	47,05
	10	11,76
Test FMM	50	04,90
	100	02,40
	200	01,20

III.8.5 Test de lixiviation sur monolithe (TLM)

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

III.8.5.1 Principe du test

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

III.8.5.2 Protocole expérimental

Les blocs monolithes soumis à la lixiviation sont obtenues par tronçonnage à sec du matériau non séché, dépoussiérées à l'air comprimé, mesurées et pesées. Elles sont de taille $4*4*4 \text{ cm}^3$. Le lixiviat est introduit dans un rapport volume de liquide/surface du bloc (L/Sf) de $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ suffisant pour assurer un comportement dynamique, c'est-à-dire que les conditions stationnaires ne sont pas atteintes avant le renouvellement de la solution. Les blocs monolithes sont introduits dans des éprouvettes de (l). Les éprouvettes sont soigneusement fermées pour éviter au maximum l'admission d'air et l'évaporation des solutions.

Le rythme de changement de la solution est imposé par les temps de contact éprouvettes/solution qui sont successivement 6 heures, 18heures, 24jour, 48 jours, 5jours ,7 jours. On obtient ainsi 6 solutions dont il faut mesurer les paramètres physico-chimiques et déterminer la composition.

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

La solution de lixiviation récupérée, après agitation du flacon et filtrée à 0.45 μm . le précipité obtenu sur le papier filtre est mis pour sécher le nouveau volume de lixiviant est ajouté, le récipient fermé et la nouvelle séquence de lixiviation commence. Dans un premier temps, on analyse les paramètres physico-chimiques des éluats : le pH, la conductivité. La solution est ensuite séparée en deux parties :

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

Cette dernière représente la masse des solides dissous dans la solution, un volume connu de solution lixiviation est séché dans une étuve à température $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Le résidu sec est pesé après être refroidi dans un dessiccateur. La représentation de la fraction soluble est en masse (mg) par volume (l) de lixiviat [47].

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISUSSIONS

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

IV.1 CARACTERISATION DU DECHET BRUT DE BCR- ALGERIE AVANT TCLP

IV.1.1 Composition chimique

Le déchet brut de l'unité BCR de BORDJ MENUUEL – Algérie à été caractérisé, par le test TCLP dans le but de se prononcer sur son admission ou non au centre de stockage. La concentration du nickel et du plomb obtenue est très importante, en terme de quantité, elle est de 684,6 mg/l ce qui est équivalent à 13692 mg de nickel /kg de déchet et de 383,25 mg/l pour le plomb ce qui est équivalent a 7665 mg de Plomb/kg de déchet. Ces valeurs dépassent largement la norme qui est de 50mg/kg pour l'admission d'un déchet dans un centre de stockage. De ce fait, ce déchet est classé comme déchet dangereux et ultime.

IV.1.2 Composition minéralogique

IV.1.2.1 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

La micrographie et le spectre par l'analyse EDX obtenus sont représentés sur la figure IV.1, IV.2 et le tableau IV.1.

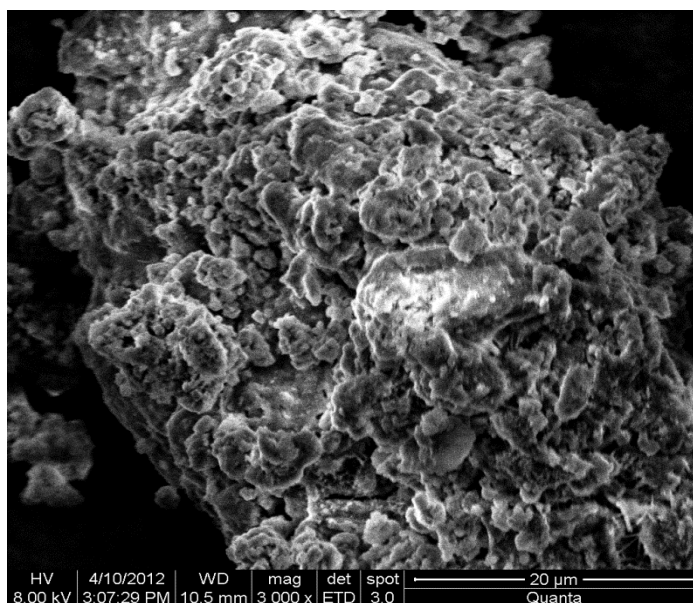


Figure IV .1 Micrographie d'une vue générale du déchet réel

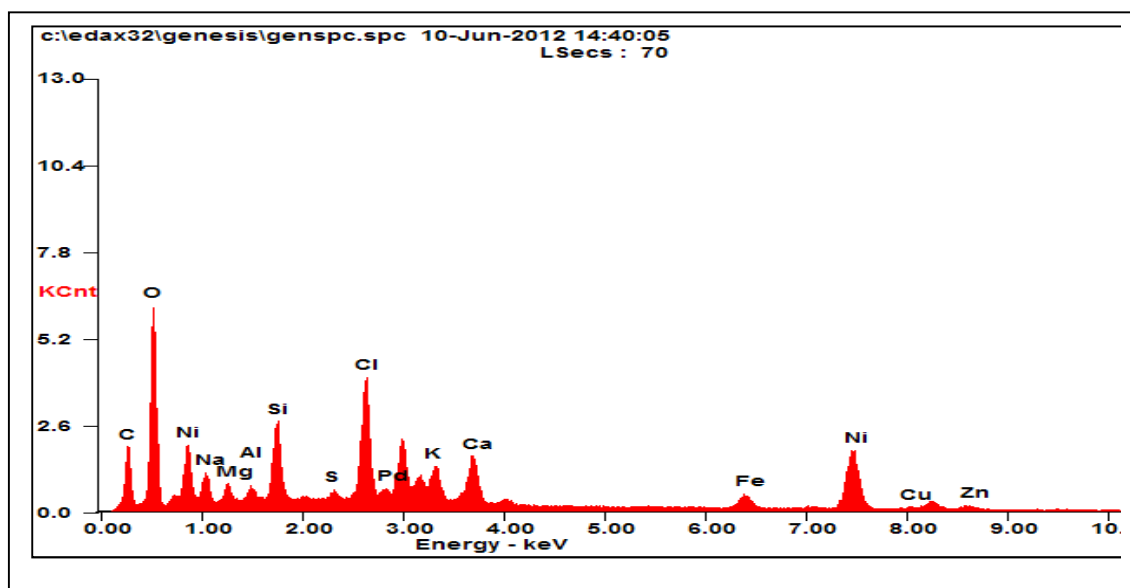


Figure IV.2 Spectre EDX du déchet réel

Tableau IV.1 Quantification des éléments chimique par EDX du déchet brut.

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

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

IV.1.2.2 Diffraction par les rayons X (DRX)

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

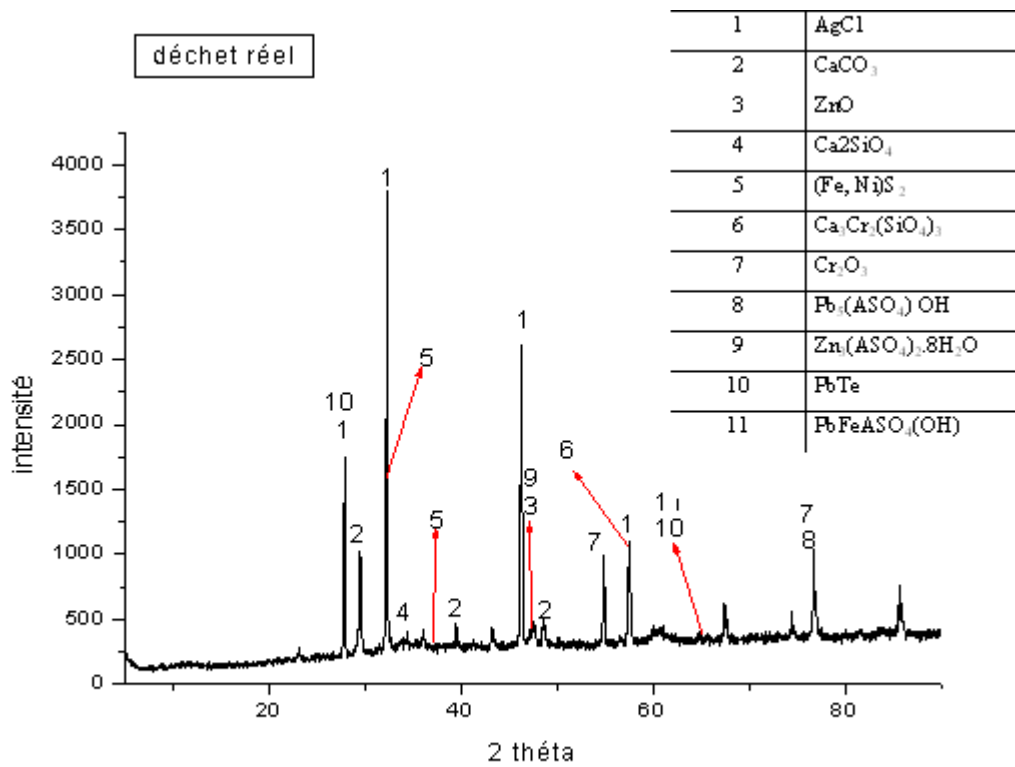


Figure IV.3 Diffractogramme de déchet réel par rayon X

Tableau .IV.2 Les phases identifiées pour le déchet à des valeurs d'angle de diffraction différentes.

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

Le Diffractogramme obtenu lors de cette caractérisation minéralogique montre la présence de plusieurs phases contenant les éléments chimiques tels que le nickel, le plomb et le zinc. A cet effet, on peut confirmer la classification de déchet de l'unité BCR parmi les déchets ultimes.

IV.1.2.3 Spectrométrie infra rouge (IR)

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

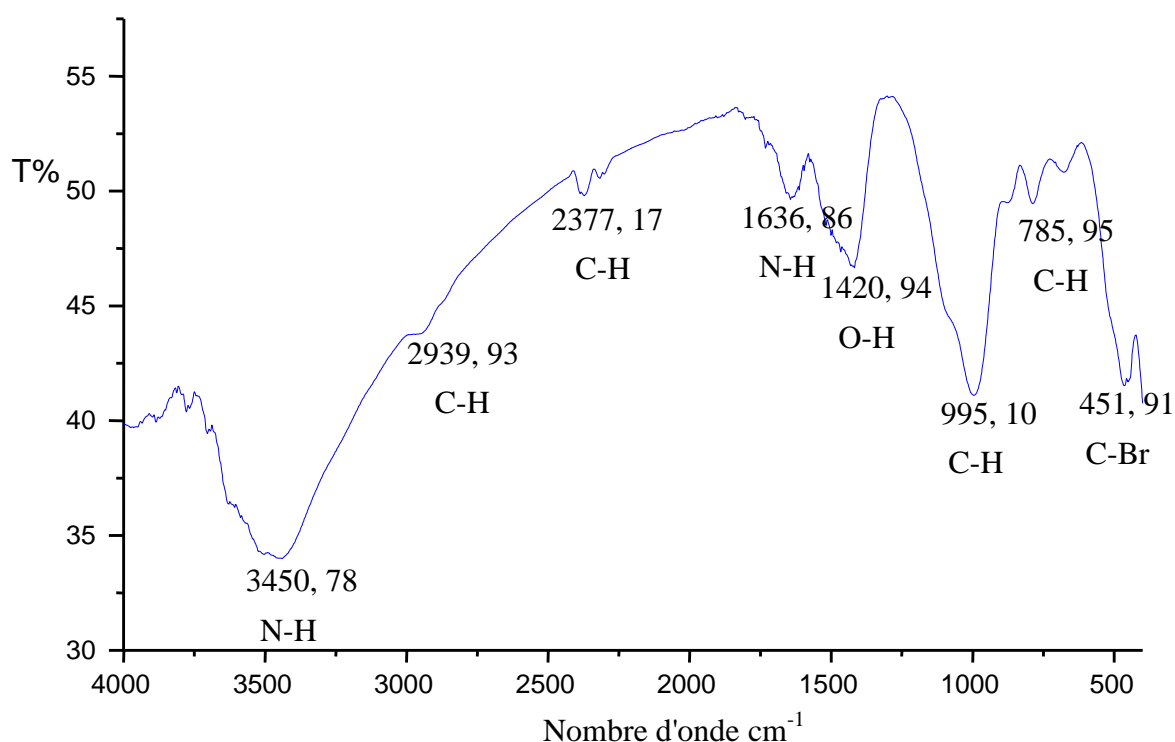


Figure. IV.4 Spectre infrarouge de déchet réel.

Tableau IV.3 : Les bandes identifiées par IR du déchet réel

fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	Remarque
N-H	3450,48	Vibration de déformation d'une bande moyenne (NH)
	1636,86	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
C-H	2377,17	Vibration de déformation d'une bande faible (O-H)
	995,1	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H)
	785,95	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
O-H	1420,94	Vibration d'élongation d'une bande moyenne de (O-H)
C-Br.	451,91	Vibration de déformation d'une bande faible (C-Br.)

IV.1.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD)

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

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

Les mesures ont été réalisées, sous atmosphère d'azote, dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 900°C à l'aide d'un microanalyseur de marque NETZCH STA 409 disponible au laboratoire méthodes d'analyse de l'université A/Mira de Bejaia.

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

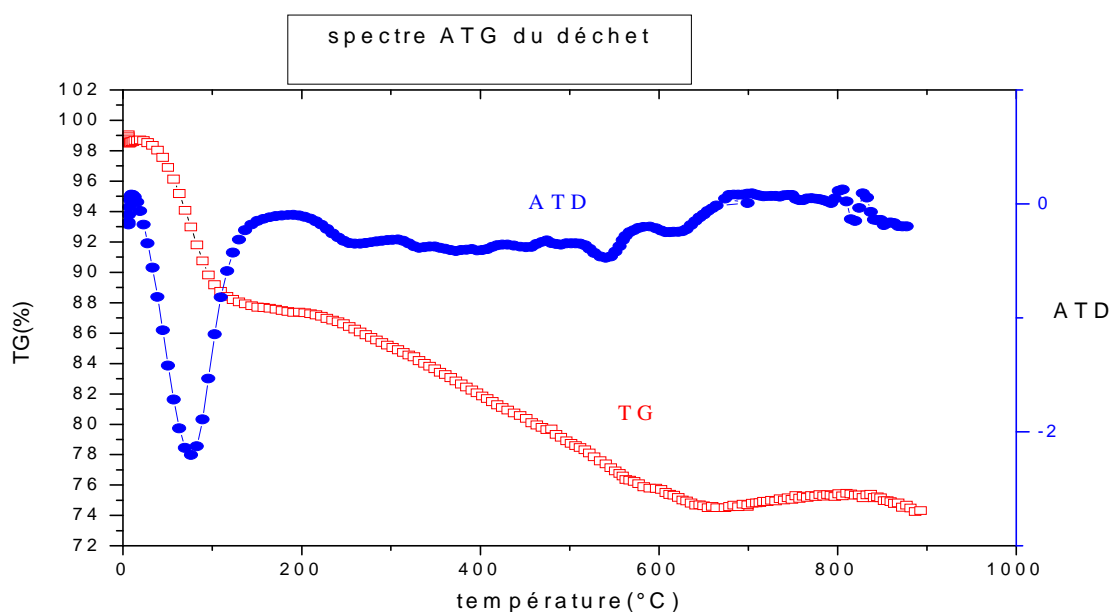


Figure IV.5 Analyse thermogravimétrique et différentielle du déchet

On fait sortir de ces résultats que:

➤ Le premier effet thermique se manifeste par un pic entre 50°C et 150°C, le maximum de pic se trouve approximativement à 80°C et correspond principalement à la vaporisation de l'eau libre (l'eau de surface) et de l'eau liée laquelle est entraînée par la

rupture de liaison lors de décomposition des C-S-H (entre 50°C et 60°C) et de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{A}_{12}(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$).

➤ Le second phénomène matérialisé par un pic large entre 200 °C et 300°C correspond à la vaporisation de l'eau de constitution.

➤ Un troisième phénomène endothermique est observé correspond à la décomposition des carbonates, principalement de carbonate de calcium, qui se produit entre 520°C et 680°C. La température théorique dans le cas de calcium est de 725 °C mais le pic peut s'étaler entre 680 °C et 1000°C.

➤ La première perte de masse de 25°C à 100°C est de 9.493 % qui correspond à la déshydratation (départ de l'eau libre contenue dans les pores) ;

➤ La deuxième perte de masse entre 220 °C et 650°C qui est de 13.4 %, cette forte perte de masse est attribuée à la désorption de l'eau chimisorbée accompagnée par deux pics endothermiques qui apparaissent respectivement à des températures de 240°C et de 540°C.

IV .2 CARACTERISATION DU DECHET APRES LIXIVIATION (TCLP) :

On présente dans ce qui suit une caractérisation du déchet brut, qui a subi une lixiviation .Les résultats obtenus sur le déchet réel après lixiviation montrent en général la disparation de certaines phases minéralogiques en citant le Cr_2O_3 , $\text{Zn}_3 (\text{ASO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, PbFe ASO_4 la diminution d'intensité des pics EDX. Ces conclusions sont expliquées par le fait que le test TCLP a favorisé le relargage de différentes espèces chimique contenue initialement dans le déchet brut vers le lixiviat.

IV.2.1 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

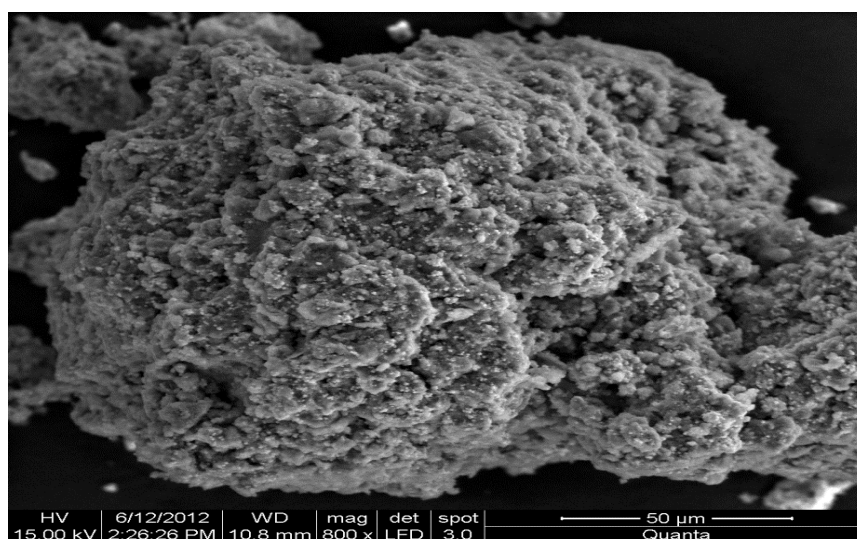


Figure IV.6 Micrographie de déchets après lixiviation

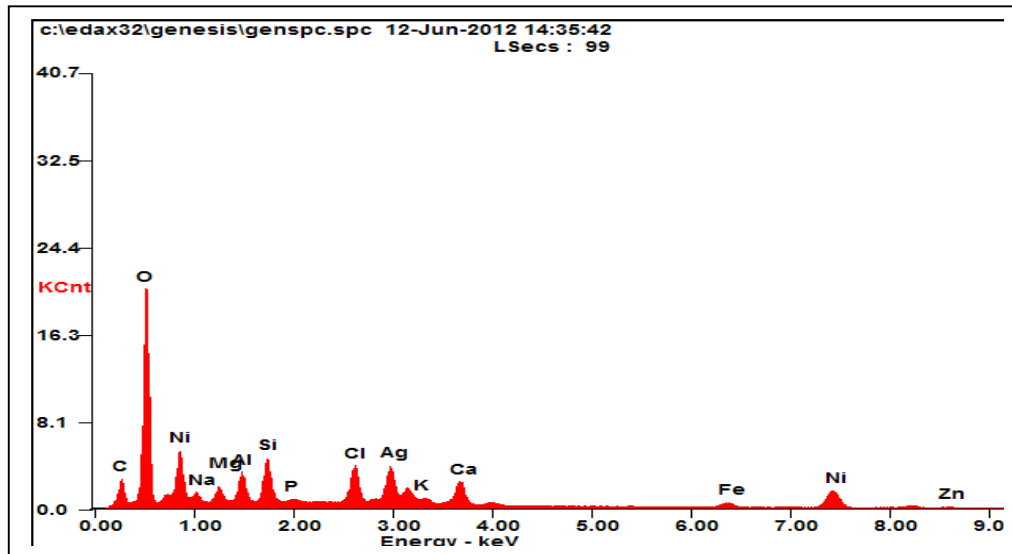


Figure IV.7 Spectre EDX du déchet après lixiviation

Tableau IV.4 Quantification des éléments chimiques par EDX du déchet après lixiviation :

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

Étude comparative :

D'après la photographie du déchet après lixiviation, si on la compare par rapport à celle avant la lixiviation on remarque que la surface hétérogène est toujours sous forme de grains de nuance blanchâtres et grisâtres imprégnée par les métaux lourds qui sont détectés par l'analyse EDX. En effet, le pourcentage massique du nickel a diminué légèrement de 16,63 % à 15,98 % après lixiviation, celle de l'oxygène de 37,13% à 29,56 %, par contre on remarque une forte diminution des autres métaux lourds.

IV.2.2 Diffraction à rayon X (DRX) de déchet après lixiviation

L'analyse minéralogique de déchet après lixiviation réalisée par diffraction à rayon X a donné les résultats illustrés par les figures IV.8 et IV.9 et regroupés dans le tableau IV.5.

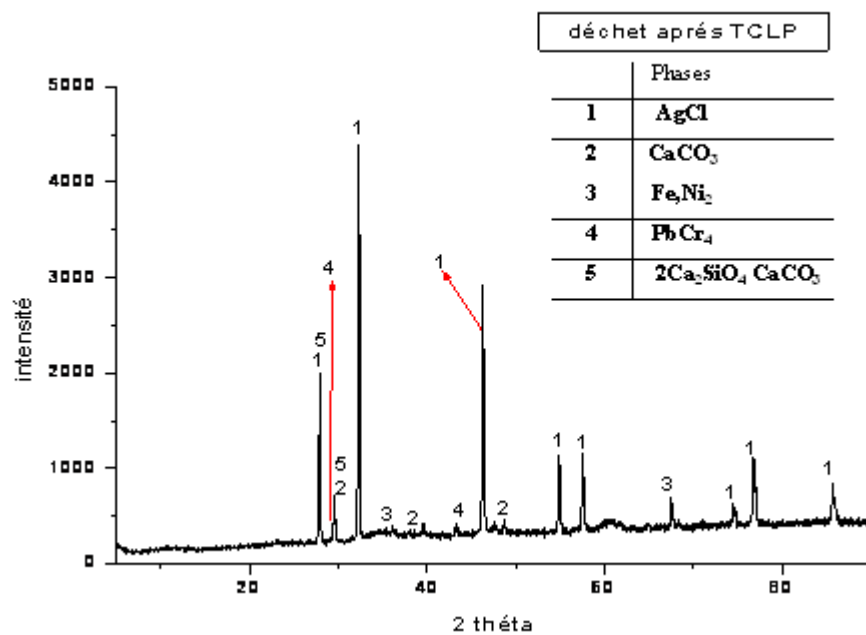


Figure IV.8 diffractogramme de déchet après lixiviation

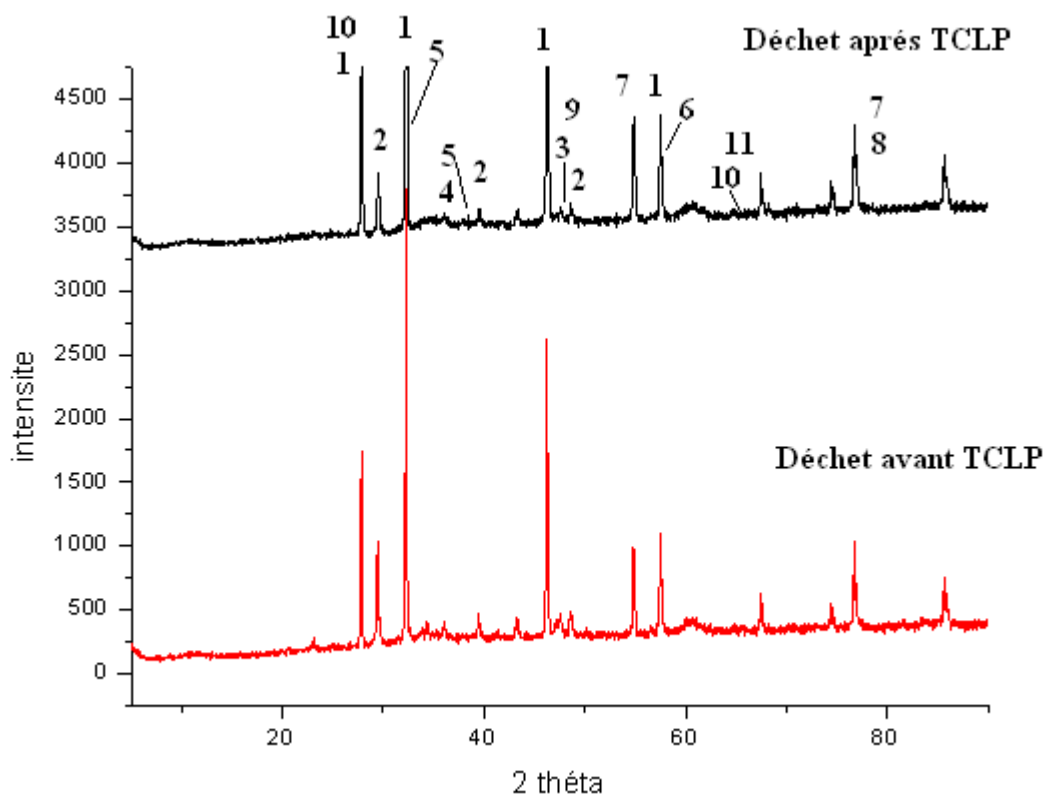


Figure. IV.9 Spectres DRX pour le déchet avant et après lixiviation

Tableau IV.5 Les différentes phases obtenues pour le déchet après lixiviation à différents angles de diffraction.

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

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

IV.2 .3 Spectrométrie infrarouge (IR)

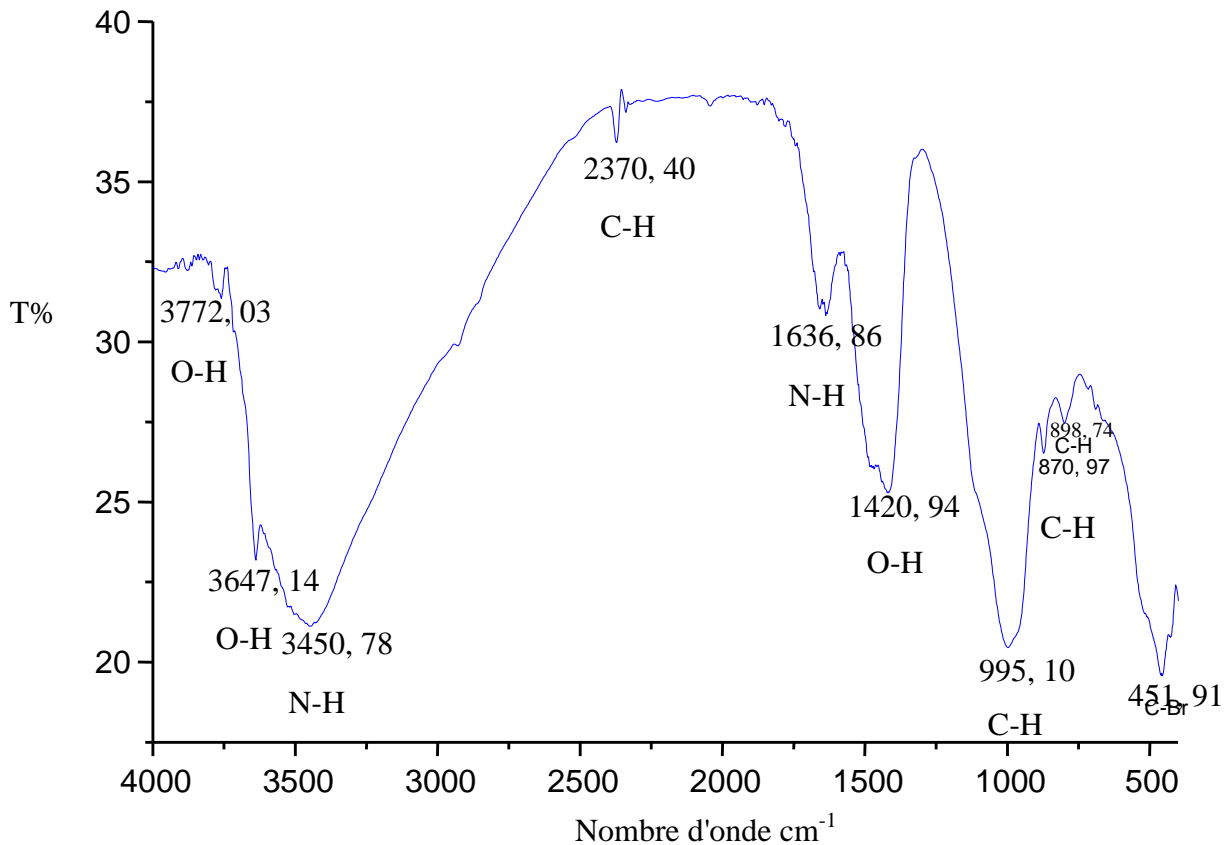
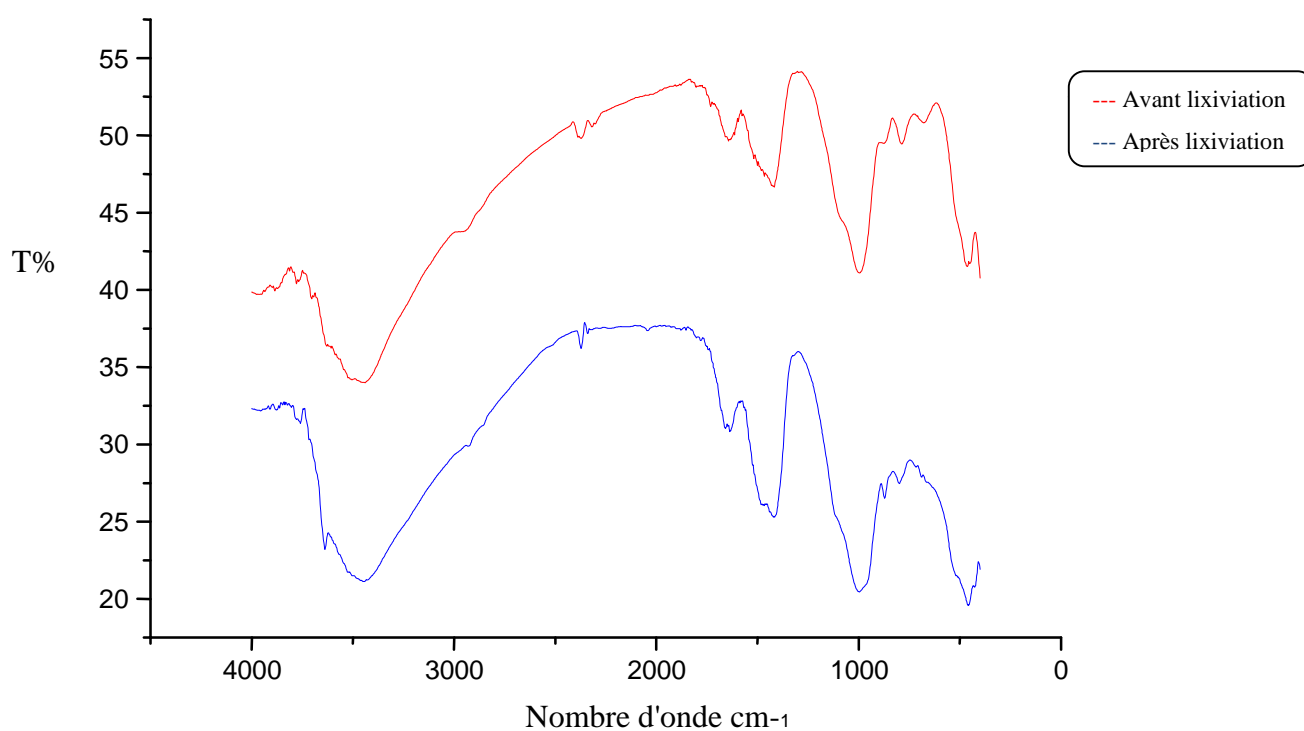


Figure IV.10 Spectre infrarouge du déchet après lixiviation

Tableau. IV.6 les bandes identifiées pour le déchet après lixiviation

fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
N-H	3450,78	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
	1636,86	vibration de déformation d'une bande faible (N-H)
O-H	3772,03	Vibration d'élongation d'une bande
	3647,14	vibration d'élongation d'une bande moyenne (OH)
	1420,94	Vibration de déformation dans le plan d'une bande intense (O-H).
C-H	2370,4	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	995,1	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H).
	870,97	vibration de déformation d'une bande moyenne de(C-H)
	898,74	vibration de déformation d'une bande moyenne de (C-H)

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

A travers cette caractérisation (chimique et minéralogique) du déchet brut, on conclut que ce dernier présente un potentiel polluant très important. A cet effet, pour remédier à cette problématique, le recours aux procédés de stabilisation /solidification par liants hydraulique est inévitable dans le cas où la technologie actuelle ne peut permettre la revalorisation de ce déchet.

IV.3 CARACTERISATION DES MATERIAUX STABILISES/SOLIDIFIES

IV .3.1 Paramètres physiques

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

IV.3.1.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est le poids en eau contenu dans un échantillon rapporté à sa masse sèche, ça détermination permet de calculer la masse sèche des échantillons et de supprimer l'étape de séchage des échantillons soumis aux tests de lixiviation. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 Humidité du déchet réel et du matériau S/S avant lixiviation.

Eléments	déchet	E(T)	E (0.1)	E (0.2)	E (0.25)	E (0.3)	E (0.45)
Humidité(%)	5	3	13.725	12.871	15	11.65	16

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.7 on remarque que le taux d'humidité déterminé est de **5 %** pour le déchet brut et varie pour le matériau S/S qui représente l'eau de séchage qui se dégage à 100+/-3 °C. Cette différence est due essentiellement à l'ajout de sable, de ciment et de déchet dans la formulation.

IV.3.1.2 Temps de prise des échantillons

On remarque d'après la figure IV.12 qu'en général le temps de prise diminue avec l'augmentation du rapport déchet/ciment, alors on peut dire que les proportions du déchet ajoutées influent sur le temps de prise des mortiers, exactement c'est les polluants inorganiques imprégnant ce déchet qui accélèrent le temps de prise.

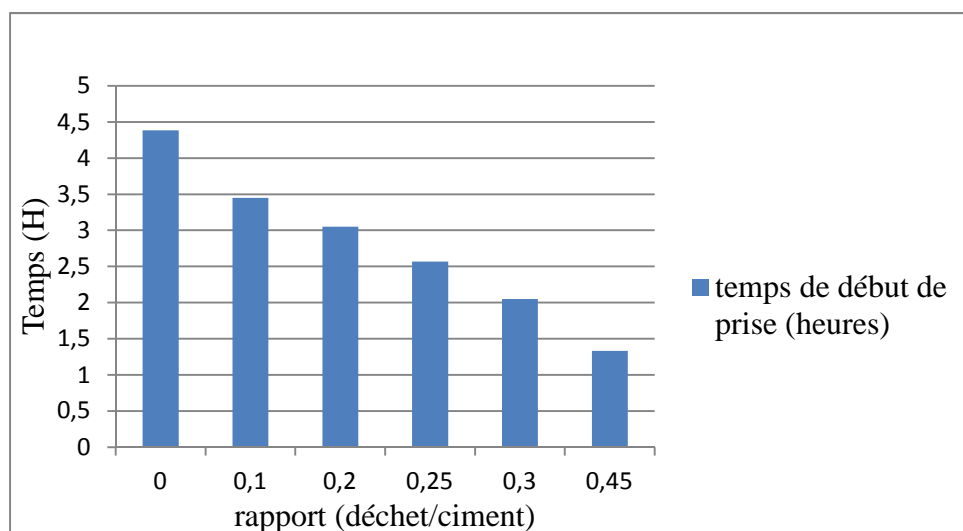


Figure IV.12 Présentation du temps de prise en fonction du rapport déchet/ciment

IV.3.2 Essais mécaniques

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

IV.3.2.1 Résistance mécanique

Les résistances mécaniques moyennes à la compression et à la flexion des six échantillons, mesurées après 7 et 28 jours de cure sont présentées dans les figures IV.13, IV.14 successivement :

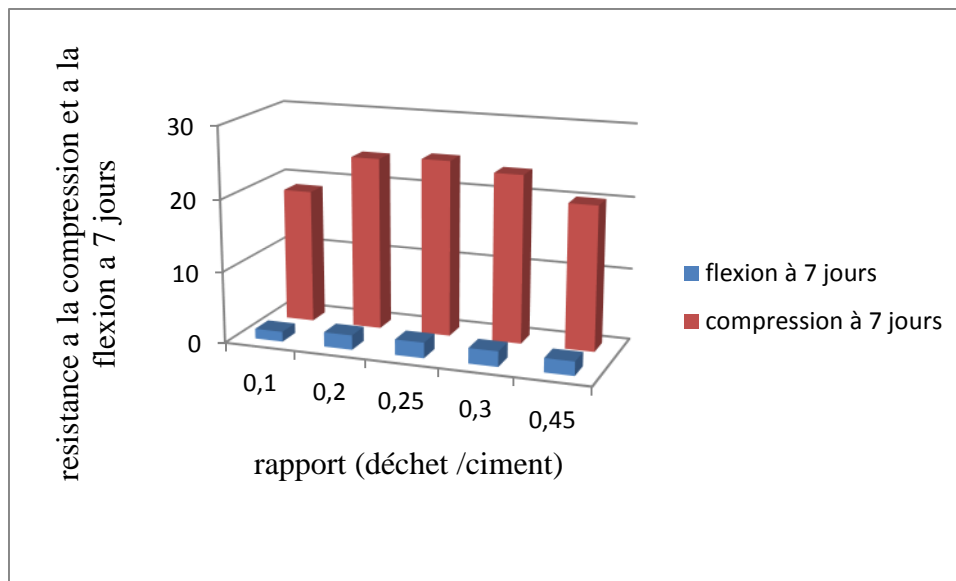


Figure IV.13 Présentation des résistances mécaniques à la compression et à la traction par flexion à 7 jours.

D'après les résultats illustrés en figure IV.13, on constate que :

- Les valeurs des résistances mécaniques des six échantillons sont différentes.
- Les valeurs des résistances à la compression sont très importantes au rapport déchet/ciment par contre celles à la flexion sont faibles.
- En conclusion, on peut dire que la résistance mécanique d'un matériau se distingue par la nature du polluant qu'il contient.

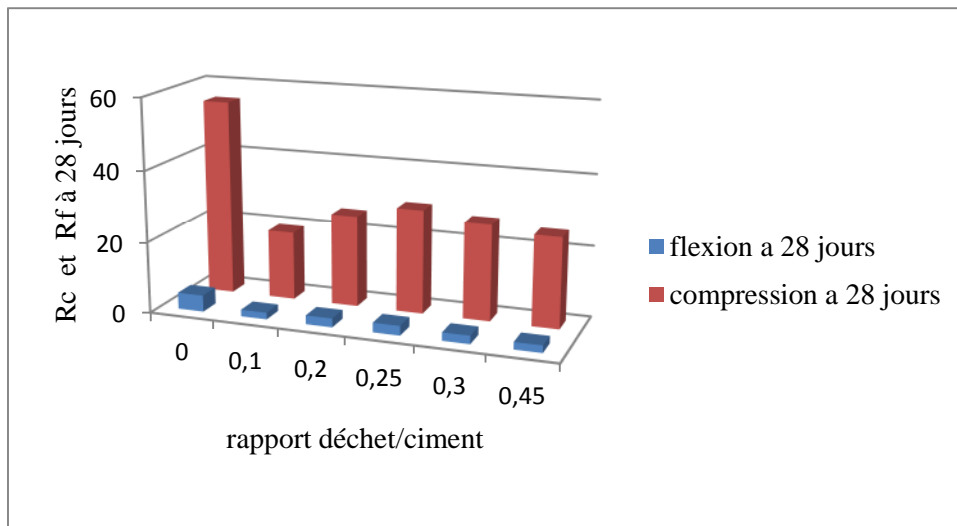


Figure IV.14 Présentation des résistances mécaniques à la compression et à la traction par flexion à 28 jours

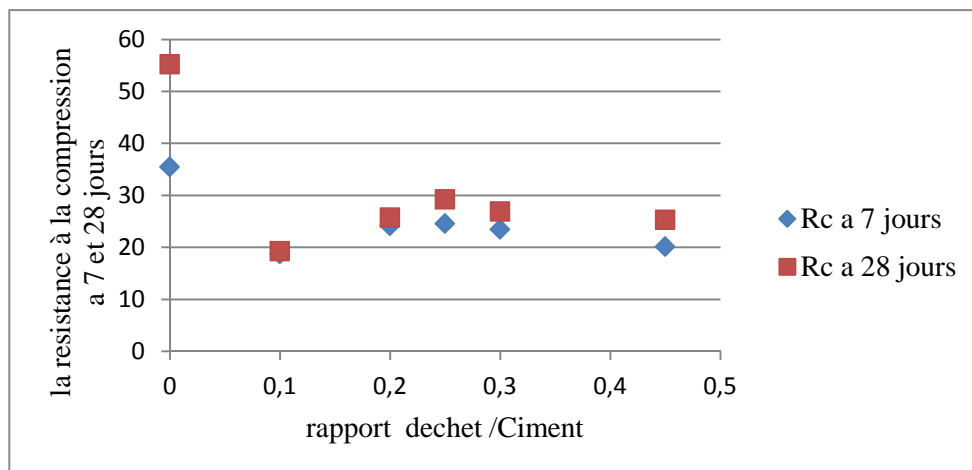


Figure IV.15 La résistance à la compression en fonction du rapport D/C à 7 jours et 28 jours

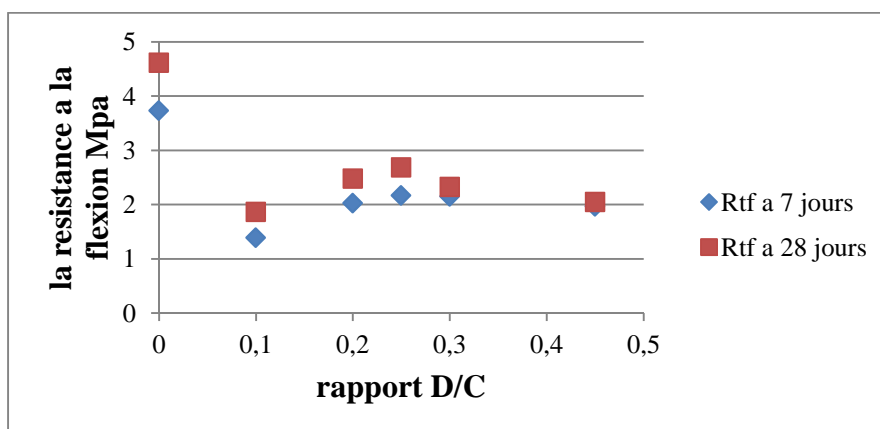


Figure IV.16 La résistance à la traction par flexion en fonction du rapport D/C à 7 jours et 28 jours

D'après les figures IV.15 et IV.16 : on remarque que la résistance à 28 et plus importante qu'à 7 jours. En revanche l'échantillon (0.25%) présente une évolution très importante de résistance mesurée (à la flexion) par rapport aux autres échantillons dans les deux cas à 7 jours et 28 jours.

Par conséquent la valeur de résistance mécanique obtenue à 28 jours de cure est acceptable de point de vue norme (1 MPa). Cette valeur est inférieure à celle d'un mortier sans déchet, ce qui explique que l'aspect qualitatif et quantitatif du déchet influe sur la résistance mécanique. La résistance mécanique mesurée est inférieure à celle de la norme d'un mortier sain, ceci est dû à la présence des métaux lourds dans l'eau des pores et leurs précipitations sous forme d'hydroxyde.

En général, les métaux lourds, de leurs natures, empêchent et retardent la formation des différents hydrates à savoir la Portlandite, les silicates de calcium hydratés et l'ettringite responsables de la résistance mécanique du matériau.

En conclusion, on peut dire que la tenue mécanique d'un matériau se distingue par la nature du polluant qu'il contient.

Pour la suite de notre travail, uniquement la formulation (D/C=0.25%) qui présente une meilleure résistance mécanique fera l'objet d'une caractérisation globale.

IV.3.3 RESULTATS OBTENUS A 7 ET 28 JOURS AVANT ET APRES LIXIVIATION

IV.3.3.1 Caractérisation des matériaux par des rayons X(DRX)

Les figures IV.19, IV.20, IV.21, IV.23, IV.24, présentent les spectres de diffractomètre aux rayons x des échantillons, broyés et passés aux tamis de 100 μm .

Nous constatons que tous les spectres obtenus présentent une série de pic de diffraction bien définie qui correspond à des phases solides majoritairement bien cristallisées, et un bruit de fond (phase amorphe) dont la forme indique la présence des phases mal cristallisées. Les échantillons sont majoritairement composés de la portlandite, des silicates de calcium et du quartz. L'attribution des pics restants est délicate car ils ont de faibles intensités et les phases sont parfois présentées en faibles proportions. Afin d'effectuer une étude minéralogique, on a choisi les échantillons E (0.25%) car il a une meilleure résistance mécanique, le déchet réel, déchet lixivié et l'échantillon témoin pour faire une comparaison. Les spectres obtenus pour les différents matériaux sont illustrés sur les figures citées ci-dessous.

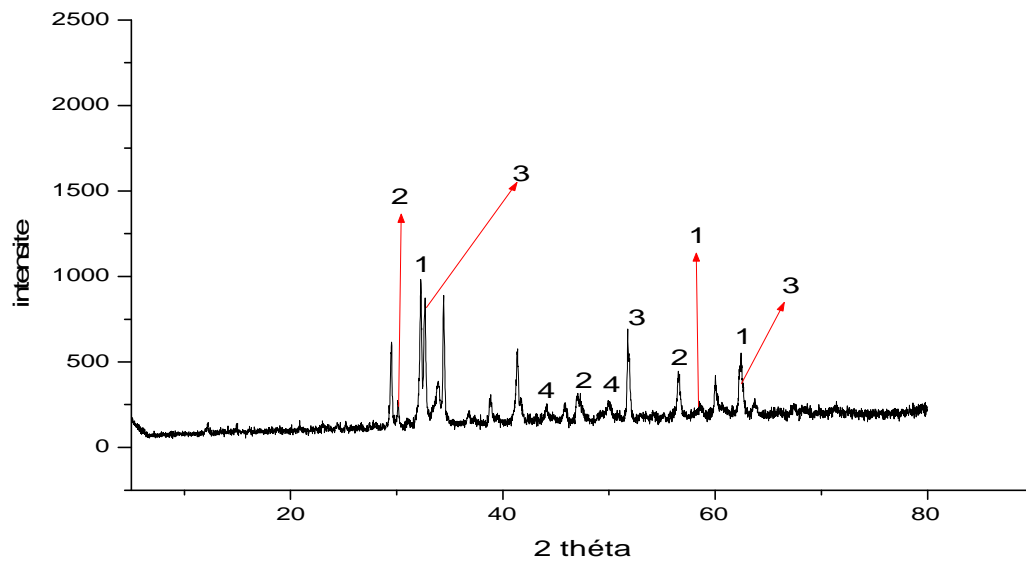


Figure IV.17 Spectre obtenu par DRX pour le liant hydraulique utilisé ; ciment CPA.

D'après le spectre DRX obtenu pour le ciment (figure IV.17), les principaux constituants du ciment sont détectés à des valeurs d'angle de diffraction différentes qui sont dans le tableau qui suit :

Tableau IV.8 Les phases identifiées pour le CPA

	phases	2 theta
1	C ₂ S	32,533-58,765-62,260
2	C ₃ S	56,745-30,570-47,385
3	C ₃ A	32,228-52,060-62,563

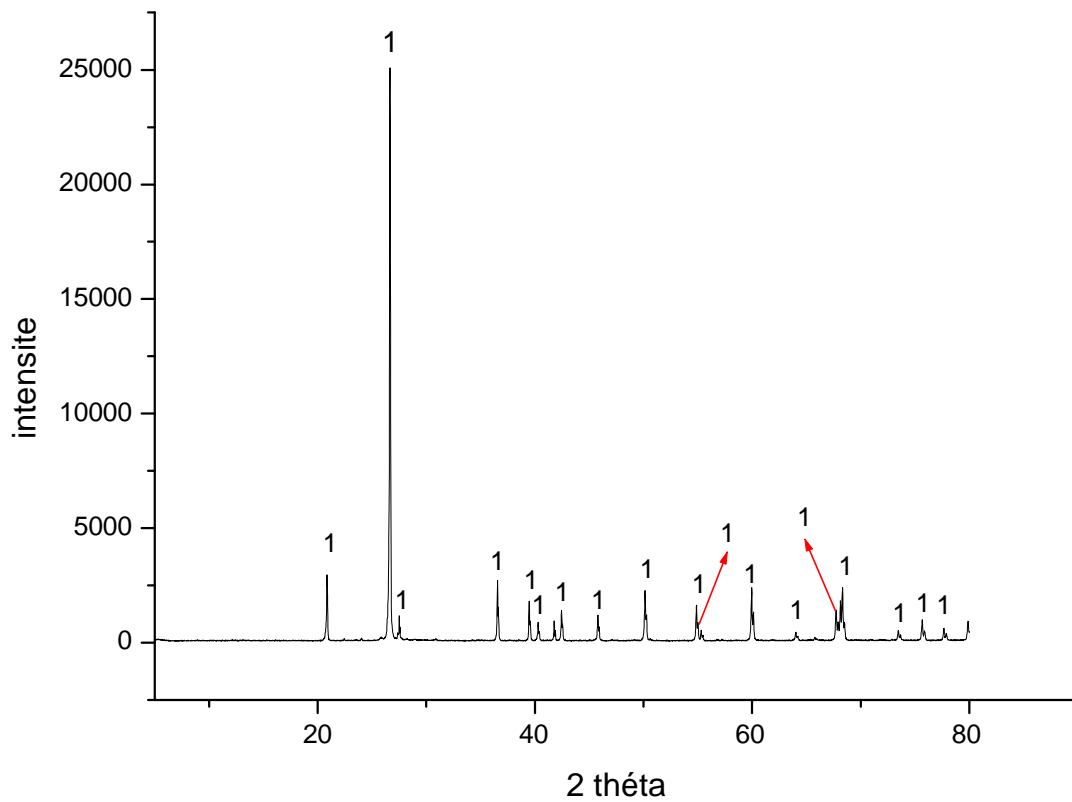


Figure IV .18 Spectre obtenu par DRX pour le sable

Le spectre DRX obtenu pour le sable (figure IV.18) indique l'existence d'une phase majoritaire : le quartz SiO_2 qui est détecté à $2\theta=26,640-20,860-36,544-39,465-40,300-42,450-50,139-54,875-55,325-59,960-64,036-65,786-73,469-7,660-77,675-79,884$.

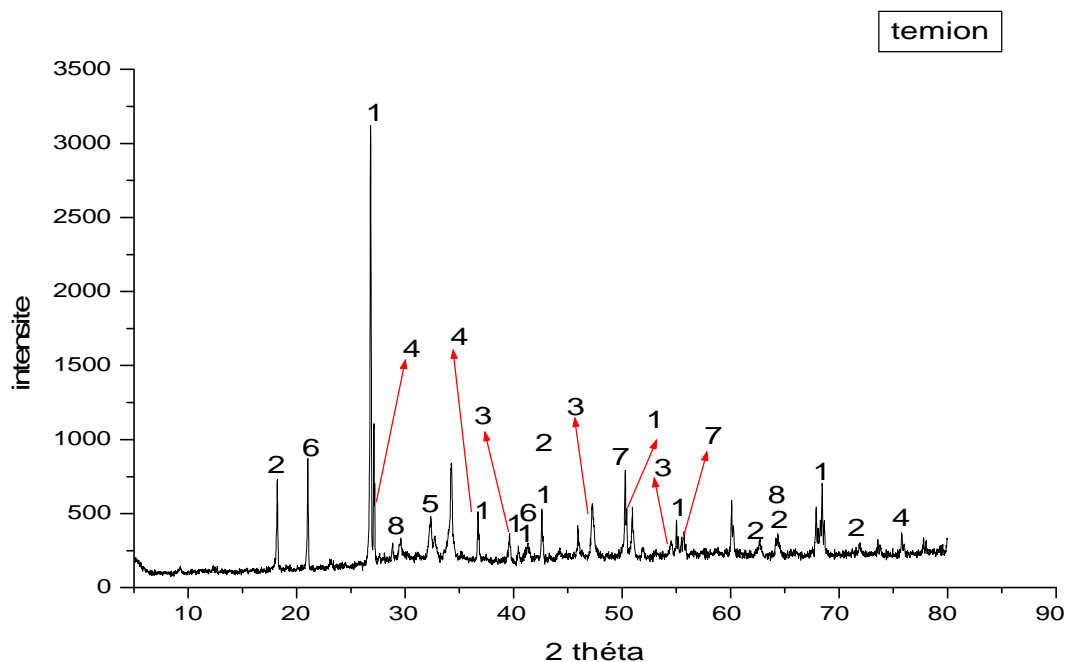


Figure IV.19 Diffractogramme de l'échantillon témoin

D'après le spectre DRX obtenu pour l'échantillon témoin (figure IV.19), les principaux constituants de l'échantillon sont détectés à des valeurs d'angle de diffraction différentes qui sont illustrés dans le tableau suivant:

Tableau IV.9 Les phases identifiées pour l'échantillon témoin

éléments	2 θétas (θ)
SiO ₂	36,650-39,673-42,612-40,416-50,375-68,425-54,937
Ca (OH) ₂	18,089-64,228-71,779-62,540
(Fe, Ni)S ₂	39,673-46,035-54,582
Zn (OH) ₂	27,165-36,650-39,492-75,727
Pb (OH) ₂	32,412
Pb ₄ SO ₄ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	21,086-41,345
PbO	54,937-50,978
Ca ₆ A ₁₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26 H ₂ O	29,555-64,179

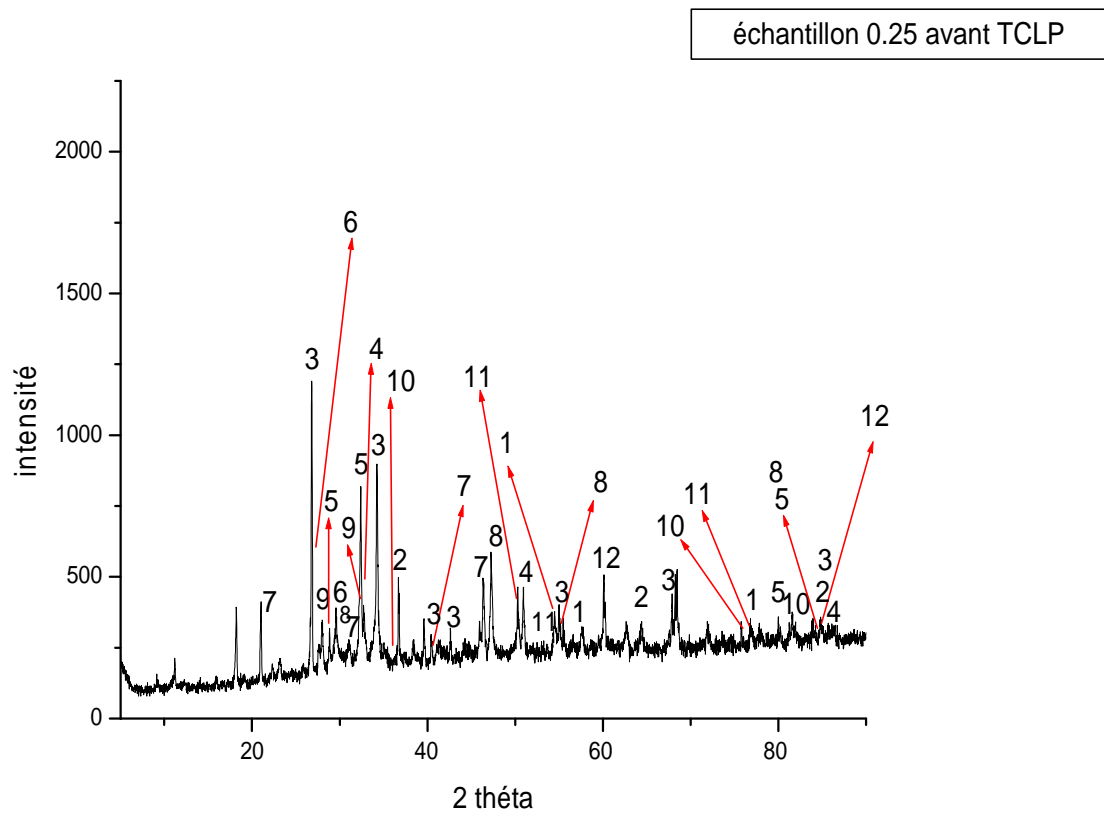


Figure IV.20 Diffractogramme de matériau avant lixiviation a 7 jours

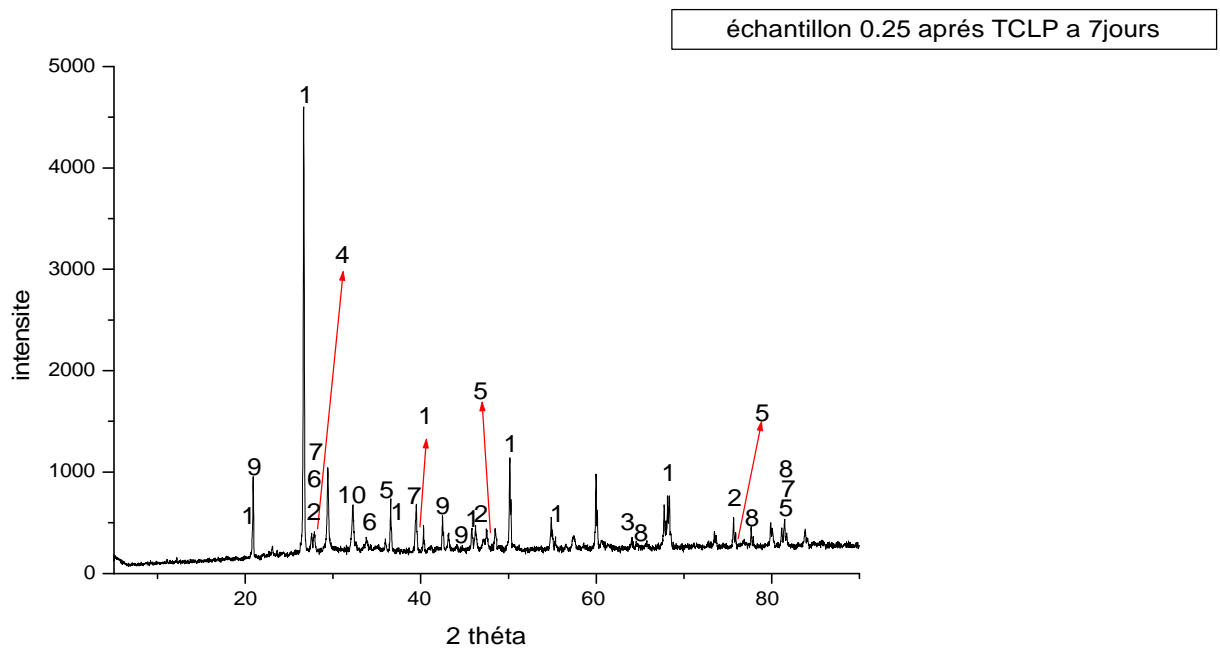


Figure1V.21 Diffractogramme de matériau initial après lixiviation à 7 jours

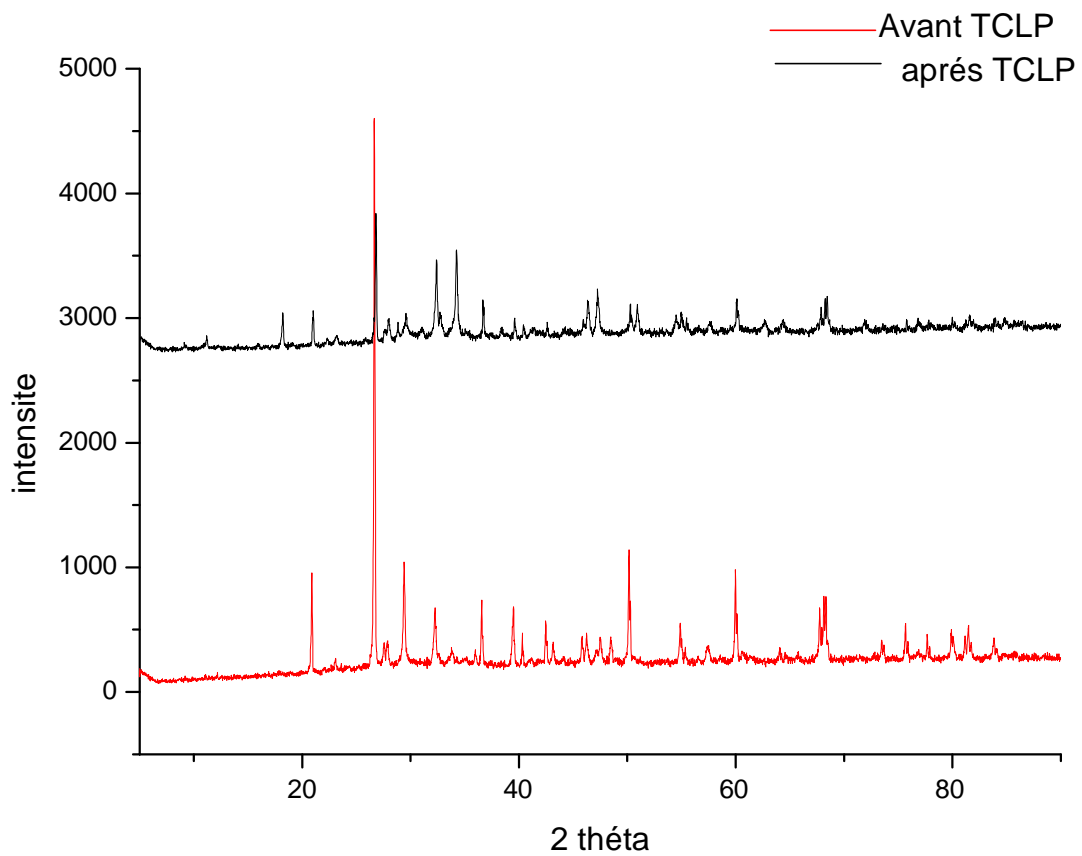


Figure IV.22 Diffractogramme des deux échantillons 0.25% avant et après TCLP à 7 jours.

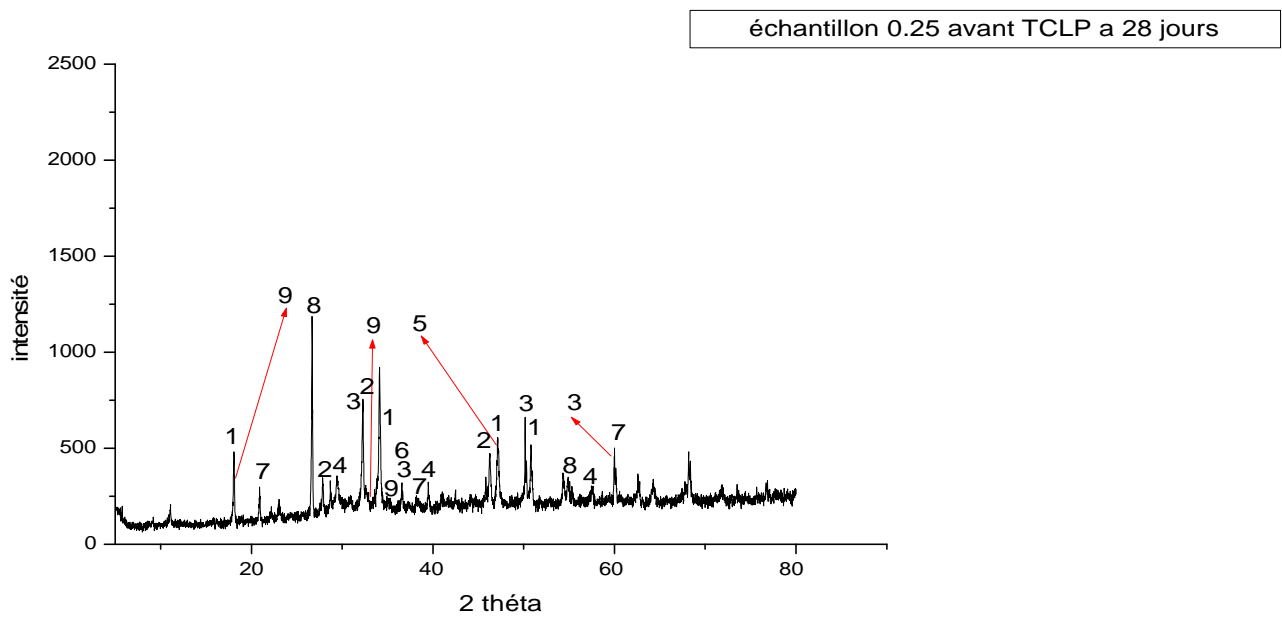


Figure IV .23 Diffractogramme de matériau S/S avant lixiviation à 28 jours

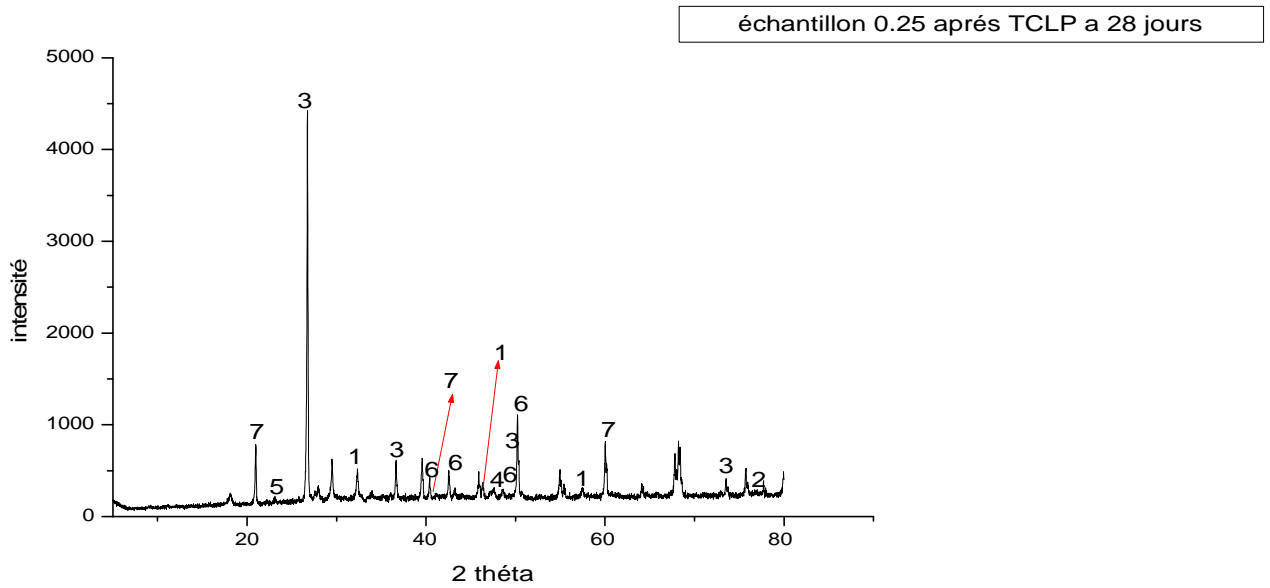


Figure IV.24 Diffractogramme de matériau S/S après lixiviation à 28 jours

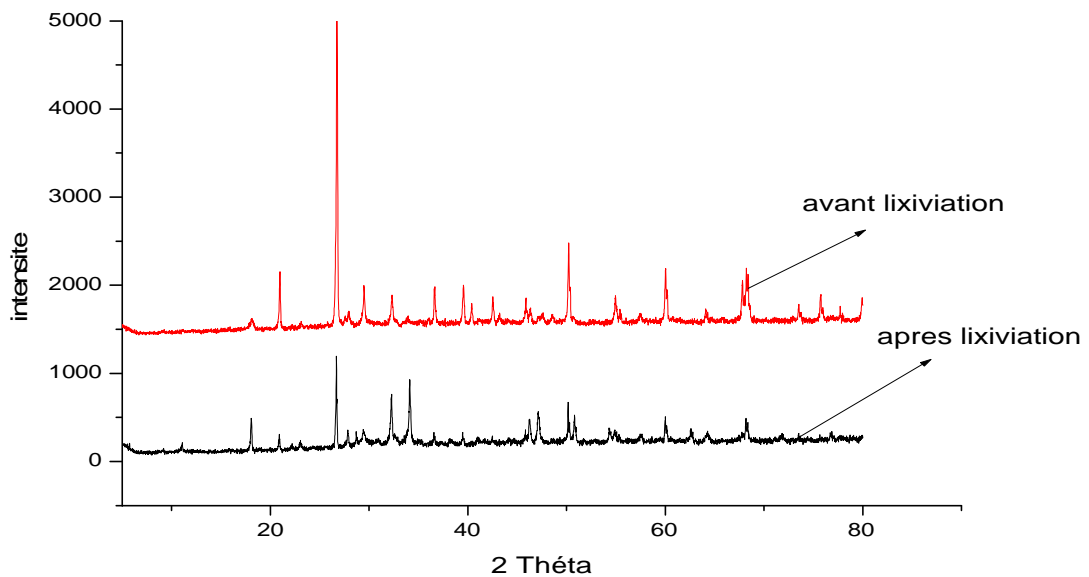


Figure IV.25 Diffractogramme de matériau S/S avant et après la lixiviation à 28 jours

- **Matériau S/S avant lixiviation**

Les phases détectées des matériaux à base du ciment CPA présentés dans les figures ci-dessus sont la Portlandite, chlorargyrite, Quartz. Ces phases sont majoritaires et proviennent de l'hydratation du ciment. Ces différentes phases sont regroupées dans les tableaux suivants :

Tableau IV.10 Les différentes phases minéralogiques obtenues pour le matériau S/S avant lixiviation à 7 jours

	Phases	2 Thêta (θ)
1	AgCl	57,559-54,937-76,809
2	Ca (OH) ₂	64,228-84,724-36,697-84,751-64,233
3	SiO ₂	36,650-67,861-40,416-42,61-54,937-84,107-68,425
4	PbO	32,902-85,017-50,978
5	PbO ₂	28,871-80,191-32,878-84,080
6	Pb (OH) ₂	29,258-27,594-32,412
7	C-S-H	21,035-54,937-31,027-41,207-46,334
8	CaCO ₃	29,555-47,306-84,107-55,559
9	Pb ₄ SO ₄ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	27,559-32,436
10	Zn (OH) ₂	27,947-36,650-81,506-76,809
11	Cr ₂ O ₃	54,865-76,824-50,197
12	Ca ₆ A ₁₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26 H ₂ O	81,589

Tableau IV.11 Les phases minéralogiques obtenues pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours

	Phases	2thêta (2 θ)
1	Ca (OH) ₂	18,089-34,089-47,124-50,795-54,337
2	AgCl	27,831-32,244-46,234
3	SiO ₂	26,644-36,627-59,983-50,167
4	CaCO ₃	29,400-39,409-57,398
5	Pb (OH) ₂	47,046
6	Zn O	36,496
7	C-S-H	38,269-60,026-20,885-20,935-46,284
8	3Pb CO ₃ (OH) ₂ H ₂ O	26,668-54,794
9	Ca ₆ A ₁₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26 H ₂ O	18,089-35,023-32,244

- **Matériau S/S après lixiviation**

Ces spectres de DRX représentés par les figures précédentes et les tableaux IV.11 et IV.12 indiquent comme phases majoritaires :

-Pour le matériau S/S, le quartz (SiO₂) provenant du sable ajouté.

-Pour le matériau à base de CPA, la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et des composés de type silicate de calcium hydraté ont été trouvés. Ces produits sont des composés majeurs provenant de l'hydratation du ciment.

Il faut noter que la diffraction des rayons X permet d'identifier seulement des phases cristallisées et dominantes des échantillons. Nous avons remarquer que les phases amorphes et les phases mineures, par exemple PbO , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 , ZnO et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou des composés dérivés apparaissent dans le spectre après lixiviation à des quantités très faibles.

Tableau IV.12 Les différentes phases obtenues pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours :

	éléments	2 Thêta(θ)
1	SiO_2	20,835-26,644-36,527-40,284-50,167-55,332-68,142-45,790
2	AgCl	27,831-46,234-76,736-
3	TiO_2	64,06
4	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	27,594
5	ZnO	36,496-47,569-81,506-76,809
6	$\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	27,507-81,506-39,492
7	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	64,179-81,506-64,263-77,699
8	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20,885-20,835-42,507-45,839
9	$3\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42,463-44,417
10	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	32,256

Tableau IV.13 Les phases obtenues pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours :

	phases	2 thêtas (θ)
1	AgCl	57,480-32,292-46,284
2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	77,699-77,654,
3	SiO_2	50,167-73,462-36,650
4	ZnO	47,569
5	$\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	23,089
6	ettringite	40,416-42,528-48,514-50,375
7	C-S-H	20,985-60,026-40,416

IV .3.3.2 Caractérisation des matériaux par Infra rouge (IR)

En premier lieu, on peut noter la différence entre les deux spectres d'IR obtenus pour le déchet réel et le matériau S/S. Cela est attendu du fait que le déchet est mélangé avec du sable, du ciment et de l'eau. Cette formulation donne naissance à d'autres groupements

fonctionnels ou bien change leurs positions à cause des interactions. Par suite, on ne constate aucune différence majeure dans la position et la forme des bandes pour les autres matériaux à 7 et 28 jours. Les différences d'intensités observées entre le matériau avant lixiviation et le matériau après sont dues à la nature du milieu étudié (figure IV.26, III.27, IV.28, IV.29). On illustre dans ce qui suit les différents spectres infrarouge obtenus pour le matériau S/S.

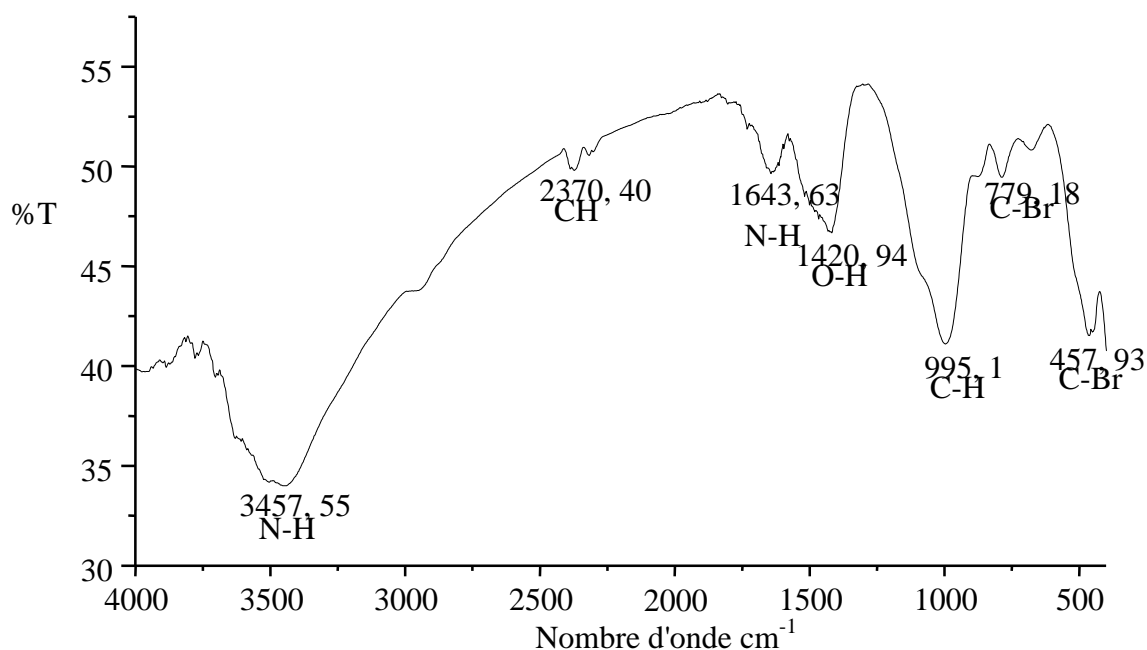


Figure IV.26 Spectre infrarouge de l'échantillon témoin

Tableau IV.14 les bandes identifiées pour l'échantillon témoin

fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	remarque
N-H	3457,55	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
	1643,63	vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H)
C-H	2370,4	Vibration d'élongation d'une bande faible (C-H)
	995,1	Vibration de déformation d'une bande faible (C-H)
C-Br	779,18	Vibration de déformation d'une bande moyenne (C-Br)
	457,93	Vibration de déformation d'une bande faible (C-Br)
O-H	1420,94	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)

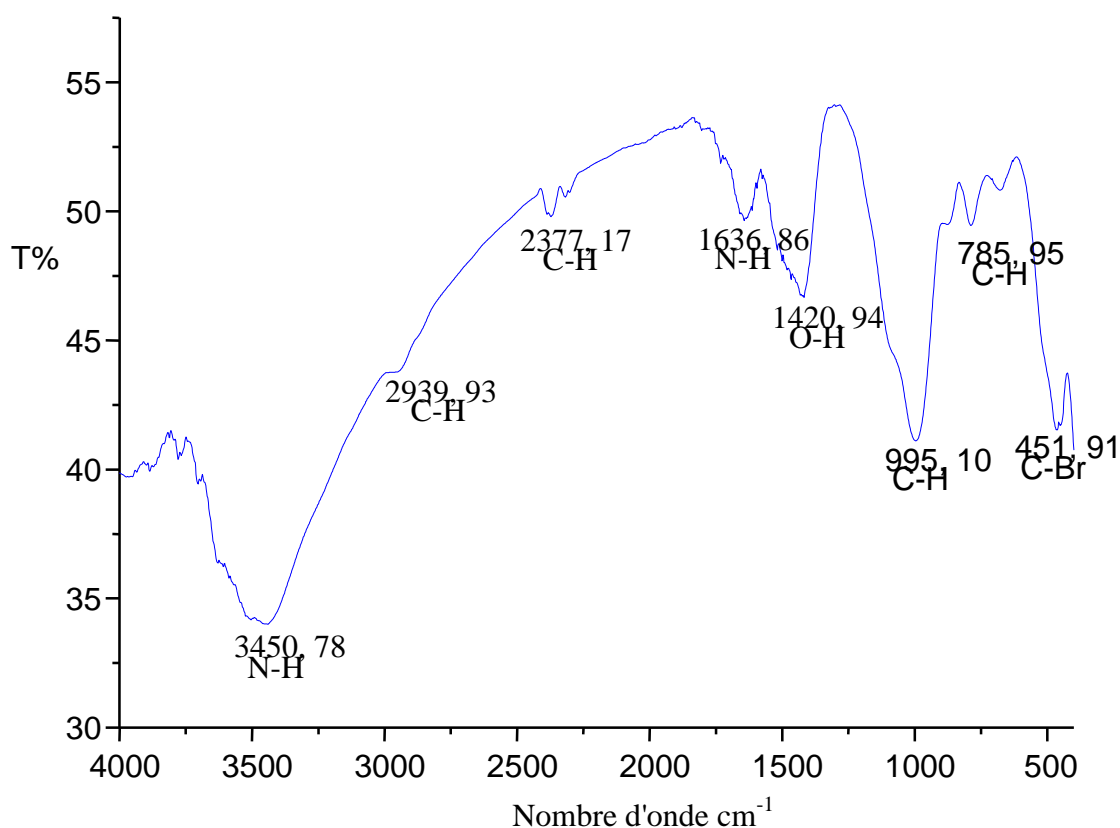


Figure IV.27 Spectre Infrarouge du matériau S/S avant lixiviation à 7 jours

Tableau IV.15 les bandes identifiées pour le matériau S/S avant lixiviation à 7 jours

Fonction	Bande d'absorption cm ⁻¹	Remarque
C-H	2939,93	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	2377,17	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	995,1	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H).
	785,95	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H).
N-H	3450,78	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
	1636,86	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
O-H	1420,94	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
C-Br	451,91	Vibration de déformation d'une bande faible (C-Br)

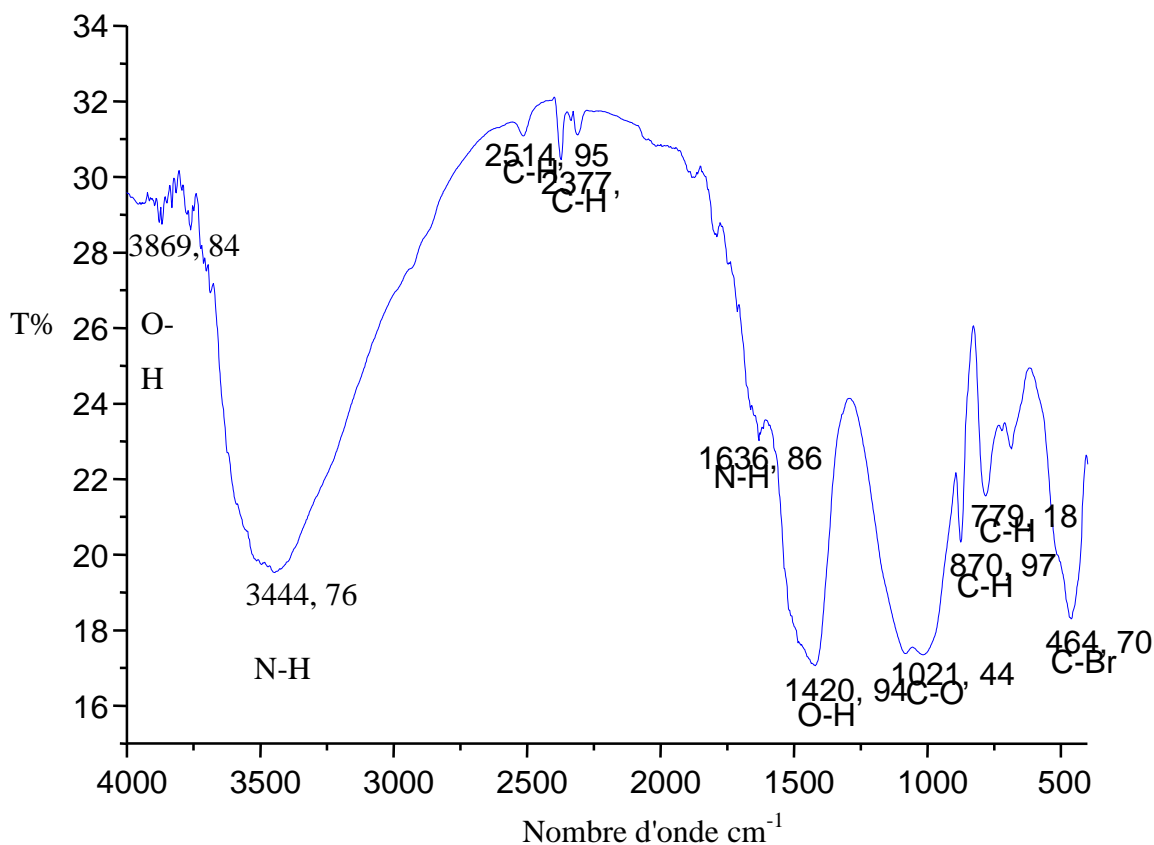


Figure IV.28 Spectre infrarouge pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours

Tableau IV.16 Les bandes identifiées pour le matériau S/S après lixiviation à 7 jours

Fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	Remarque
C-H	2514,95	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	2377,17	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	870,97	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H).
	779,18	Vibration de déformation d'une bande faible de (C-H).
N-H	3444,76	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H).
	1636,86	Vibration de déformation d'une bande moyenne (N-H).
O-H	3869,84	vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	1420,94	vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
C-O	1031,44	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (C-O)
C-Br	464,7	vibration de déformation d'une bande faible (C-Br)

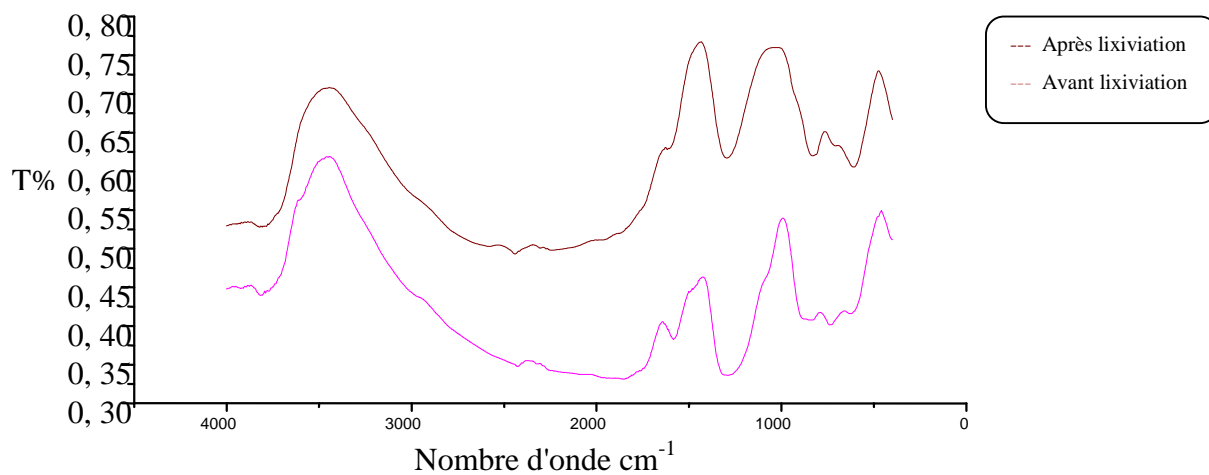


Figure 1V.29 Spectres infrarouge du matériau avant et après lixiviation.

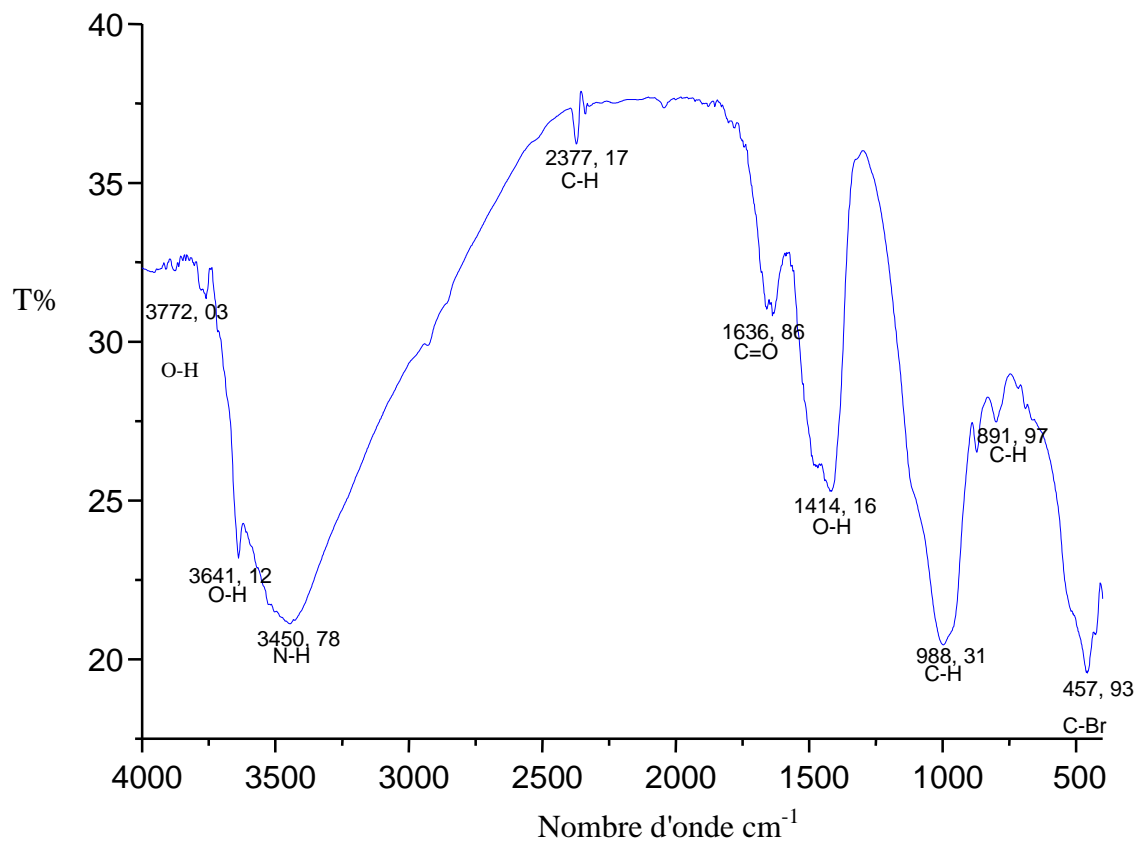


Figure IV.30 Spectre infrarouge pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours

Tableau IV.17 Les bandes identifiées pour le matériau S/S avant lixiviation à 28 jours

Fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	Remarque
C-H	2377,17	Vibration d'élongation d'une bande faible de (C-H).
	988,31	vibration de déformation d'une bande faible (C-H)
	891,97	vibration de déformation d'une bande moyenne (C-H)
N-H	3450,78	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H)
O-H	3772,03	vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	3641,12	vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	1414,16	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
C-Br	457,93	Vibration de déformation d'une bande faible (C-Br)
C=O	1636,86	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (C-O)

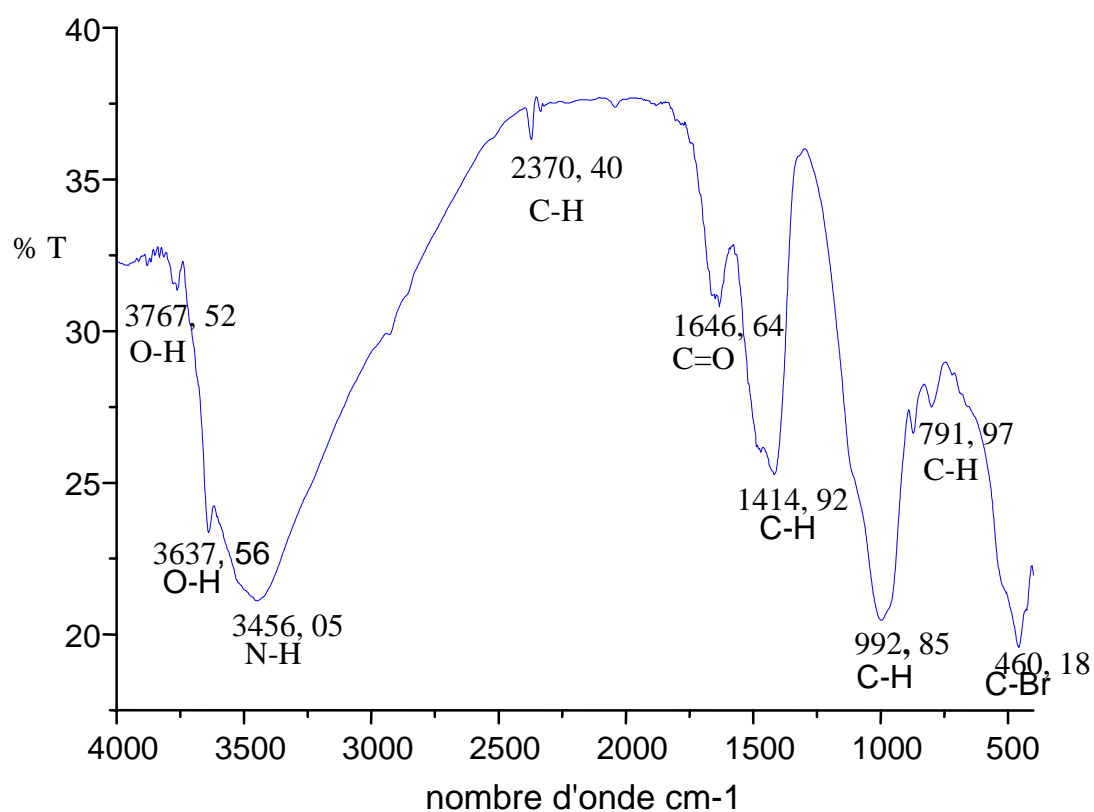
**Figure IV.31** Spectre infrarouge pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours

Tableau IV.18 Les bandes identifiées pour le matériau S/S après lixiviation à 28 jours

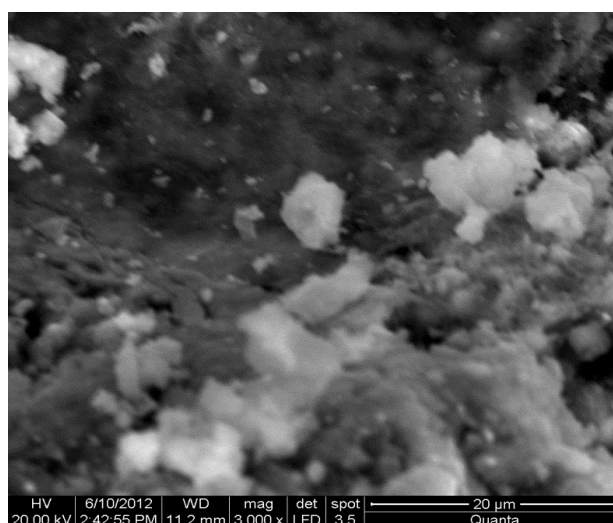
Fonction	Bande d'absorption cm^{-1}	Remarque
C-H	2370,40	Vibration d'élongation d'une bande faible (C-H)
	1414,92	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (C-H)
	791,97	Vibration d'élongation d'une bande faible (C-H)
	992,85	Vibration d'élongation d'une bande faible (C-H)
N-H	3456,05	Vibration de déformation d'une bande faible (N-H)
O-H	3767,52	Vibration d'élongation d'une bande moyenne (O-H)
	3637,56	Vibration d'élongation d'une bande faible (O-H)
C-Br	460,18	Vibration d'élongation d'une bande faible (C-Br)
C=O	1646,64	Vibration d'élongation d'une bande faible (C=O)

La spectrométrie infrarouge confirme l'existence de certaines phases qu'on a détectées auparavant dans nos matériaux par DRX, tel que : La portlandite; les silicates du calcium hydraté; le quartz; La silice et les hydroxydes.

IV.3.3.3 Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

- **Matériau S/S avant lixiviation**

La figure IV.32, Montre L'existence des fibres minérales entre les phases constituantes ce matériau. Les résultats de l'analyse chimique par EDX de ces fibres sont enregistrés dans le tableau IV.19 Il est à signaler que les pourcentages massiques du **Na**, **Ni**, **C** sont diminués et cela est dû aux phénomènes de lessivage et du relargage des éléments polluants vers le milieu extérieur.

**Figure IV.32** Micrographie d'une vue générale du matériau S/S

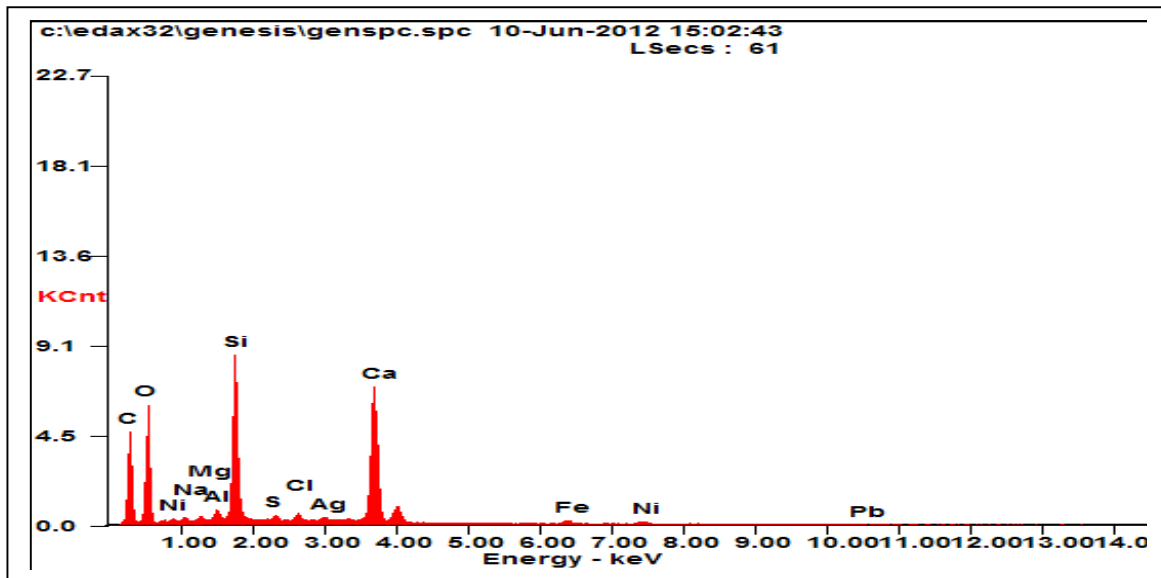


Figure IV.33 Spectre EDX du matériau S/S avant la lixiviation

Tableau IV.19 Analyse chimique par EDX du matériau S/S avant lixiviation

éléments	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
%massique	8,40	42,95	00,61	00,64	2,00	10,97	00,87	00,41	27,79
éléments	Ni	Fe	Cr	S					
%massique	01,30	03,26	00,13	00,66					

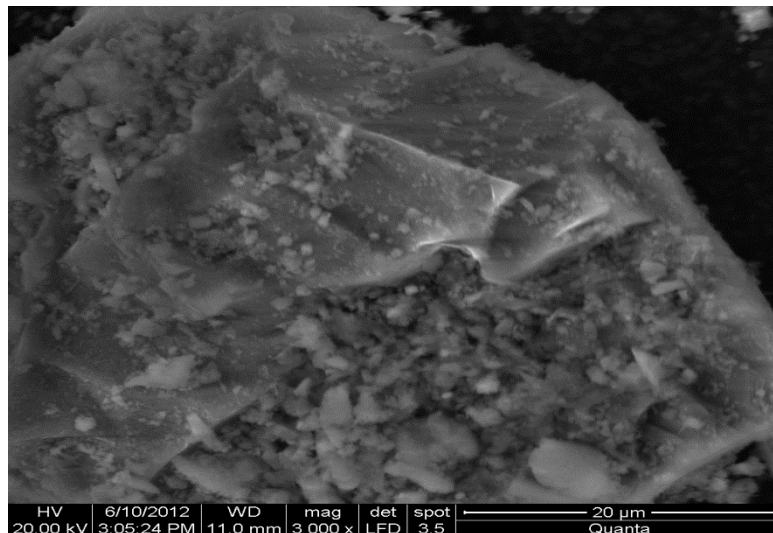


Figure IV.34 Micrographie d'une vue générale du matériau S/S après lixiviation

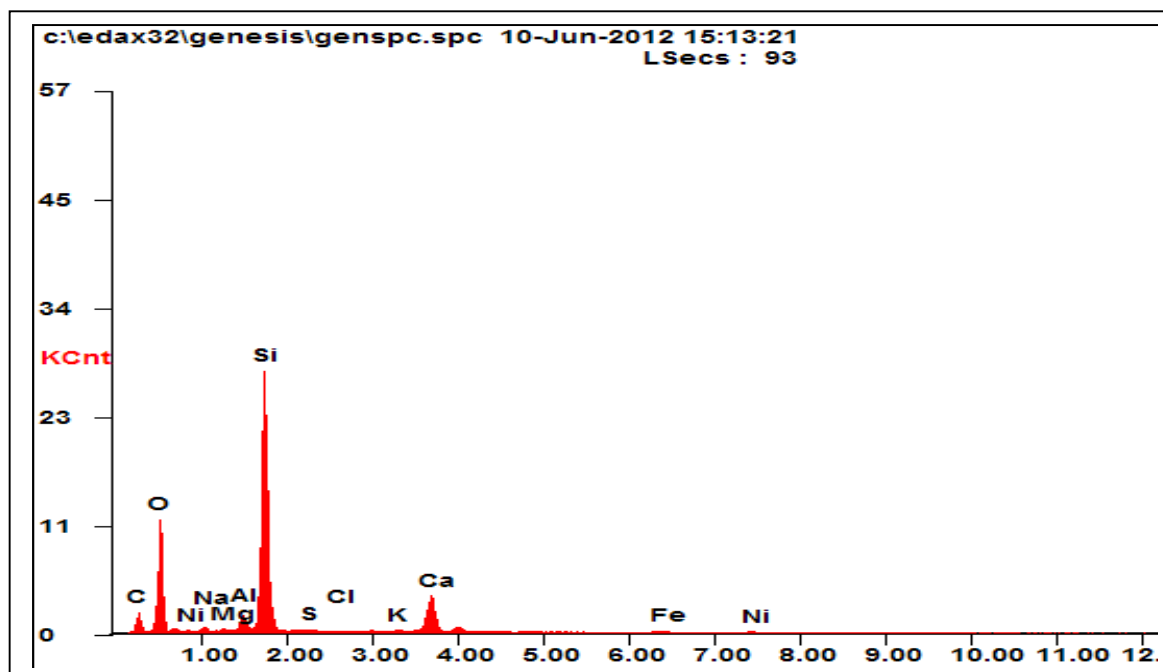


Figure IV.35 Spectre EDX pour le matériau S/S après la lixiviation

Tableau IV.20 Analyse chimique par EDX du matériau S/S après lixiviation

éléments	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
%massique	23,65	40,15	00,69	00,21	1,54	25,85	00,02	00,17	05,97
éléments	Ni	Fe							
%massique	00,71	00,93							

Etude comparative :

D'après la photographie du matériau S/S après lixiviation si on la compare par rapport à celle avant la lixiviation on remarque la disparition de la surface hétérogène, qui est sous forme de grains de nuance blanchâtres et grisâtres avec un pourcentage massique réduit en métaux lourds détecté par l'analyse EDX. Les résultats montrés par les spectres EDX et le tableau IV.19 montrent une diminution progressive des concentrations massiques plus précisément celle du nickel dans le matériau lixivié. Le pourcentage massique du nickel a diminué légèrement de 1,30 % à 00,71 % après lixiviation, et le chrome a disparu complètement et si on compare ces résultats à celle trouvée dans le déchet brut qui est de 16,63% qui est un pourcentage important on peut dire que le procédé de stabilisation /solidification est faible.

IV.3.3.4 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et différentielle réalisée pour le matériau avant et après lixiviation sont illustrés par les thermogrammes des figures IV.36 et IV. 37.

- Avant lixiviation

➤ La courbe ATD montre que le premier effet thermique se manifeste par un pic entre 50°C et 140 °C, le maximum de pic se trouve dans l'intervalle [50,140] et correspond principalement à la vaporisation de l'eau libre et de l'eau liée laquelle est entraînée par la rupture de liaison lors de décomposition des C-S-H (entre 50°C et 60°C) et de l'ettringite. ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$). Le second phénomène matérialisé par un pic large entre 380 et 450°C correspond à la décomposition des matières organiques.

Le troisième phénomène matérialisé par un pic large entre 540°C et 680 °C correspond à la déshydratation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dont la température théorique est de 540°C. L'observation de ce pic nous confirme que tous nos matériaux contiennent de la portlandite, ce qui a été déjà observé lors de l'analyse par DRX et IR.

➤ La courbe ATG du matériau synthétisé montre des pertes de masse continues entre la température ambiante et 900°C.

Cette analyse met en évidence une première perte de masse importante de 10.362% observée entre la température ambiante et 150°C correspond à la désorption physique de l'eau (l'humidité) contenue dans les pores. La seconde perte est de 3.102 %, située entre 150°C et 380°C est attribuable à la désorption de l'eau chimique de structure. Entre 380 °C et 600 °C, une perte de masse de 2.83 %, indiquant le départ de toutes les matières inorganiques emmagasinés dans le matériau. A températures élevées (> 600) peuvent correspondre à la décomposition des carbonates résiduelles, qui sont détectées par spectroscopie infrarouge. Les ions carbonates CO_3^{2-} peuvent substituer les ions hydroxyles OH. Une faible perte de masse est observée, due au départ des molécules d'eau lors des transformations structurales.

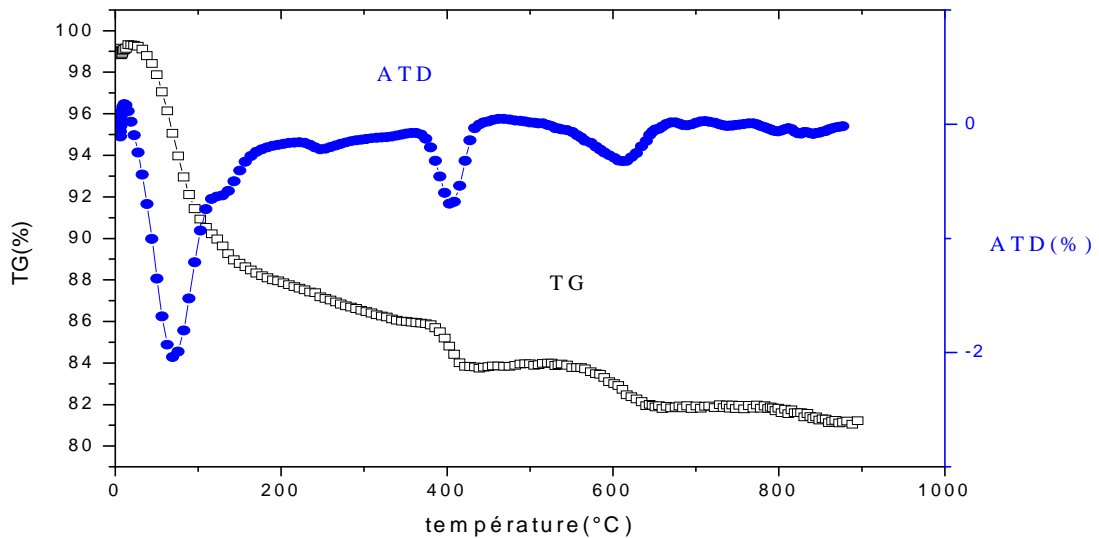


Figure IV.36 Spectre thermogravimétrique pour le matériau S/S avant lixiviation

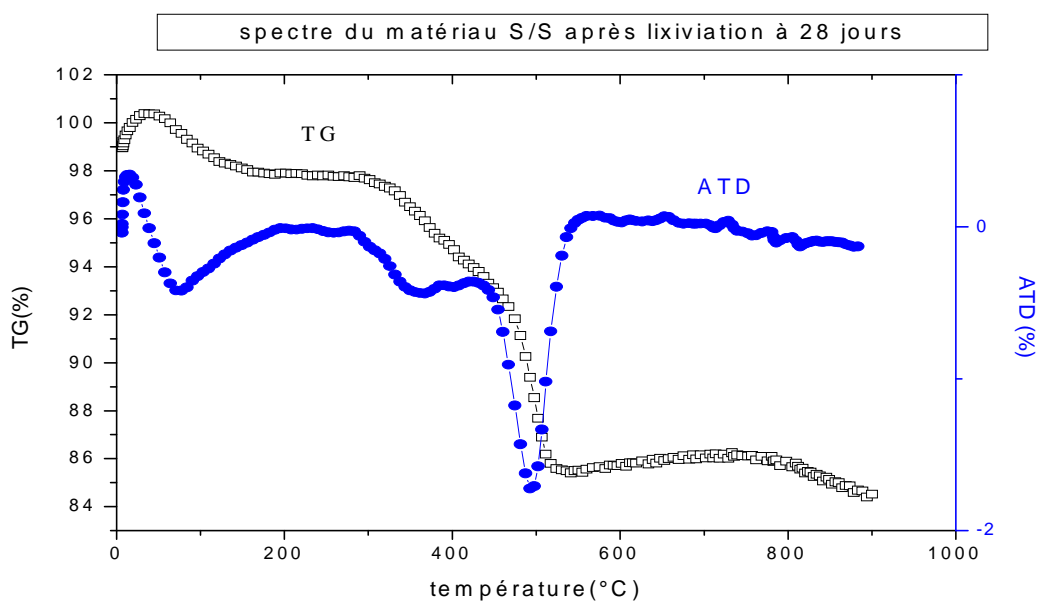


Figure IV.37 Spectre thermogravimétrique pour le matériau S/S après lixiviation

- **Après lixiviation**

➤ La courbe ATD montre que le premier effet thermique se manifeste par un pic entre 50°C et 200 °C, le maximum de pic se trouve dans l'intervalle [50,100] et correspond principalement à la vaporisation de l'eau libre et de l'eau liée laquelle est entraîné par la rupture de liaison lors de décomposition des C-S-H (entre 50°C et 60°C) et de l'ettringite. $(Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26 H_2O)$

Le second phénomène matérialisé par un pic large entre 300°C et 420°C correspond à la décomposition des matières organiques.

Le troisième phénomène matérialisé par un pic large entre 420 et 580 °C correspond à la déshydratation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dont la température théorique est de 540°C. L'observation de ce pic nous confirme que tous nos matériaux contiennent de la portlandite, ce qui a été déjà observé lors de l'analyse par DRX et IR.

La courbe ATG du matériau synthétisé : de même pour ce matériau sauf que pour celui-ci on remarque une première perte de 3.782 % observée entre la température 50 °C et 350°C correspond à la désorption physique de l'eau (l'humidité) contenue dans les pores. La seconde perte de masse est de 10.917 % située entre 350°C et 520°C est attribuable à la désorption de l'eau chimique de structure. Entre 520 °C et 720 °C, on remarque une stabilisation ; A températures élevées (>720°C) les pertes de masses sont de 1.494 %, qui peuvent correspondre à la décomposition des carbonates résiduelles.

IV.4 COMPORTEMENT DES MATERIAUX A LA LIXIVIATION

IV.4.1 Caractérisation par le test TCLP

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

Les résultats obtenus pour le test TCLP sont illustrés dans les figures IV.38 au IV.53 suivantes qui présentent l'évolution de pH et de la conductivité en fonction du rapport D/C et l'évolution des concentrations du Cr, Ni, Cu, Pb, Na, K en fonction du rapport D/C et en fonction du pourcentage retenu de ces métaux lourds.

IV.4.1.1 Evolution du pH en fonction du rapport D/C

D'après la figure IV.38, on observe la même allure des graphes à 7 et 28 jours pour les matériaux S/S ; il augmente avec l'augmentation du rapport L/S. Le niveau le plus bas observé est celui du E(0,45) à 7 jours et E (0, 3) à 28 jours qui dépasse à peine le pH =12, 37, PH=12,27 respectivement pour des valeurs élevées de L/S, on observe que l'échantillon témoin a toujours un pH élevé par rapport aux autres échantillons, donc on peut conclure que le déchet influe sur le pH des solutions

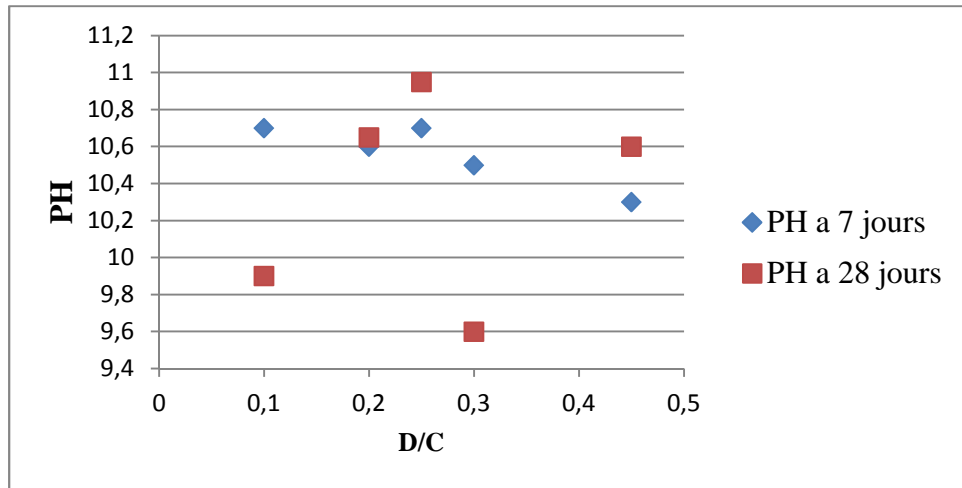


Figure IV.38 le pH en fonction du rapport D/C à 7 et 28 jours

IV.4.1.2 évolution de la conductivité en fonction du rapport D/C

On remarque qu'il n'y a pas une différence pour la conductivité à 7 et 28 jours, car elle diminue avec l'augmentation du rapport D/C

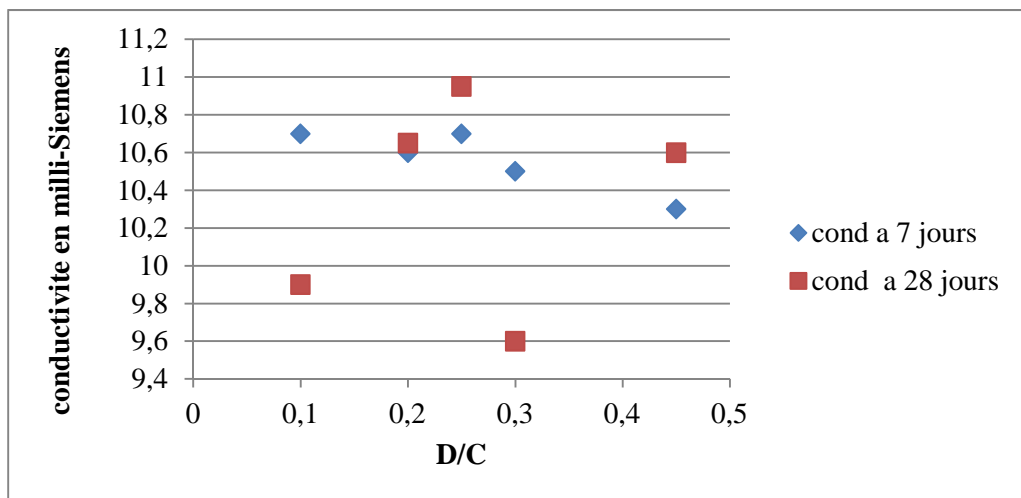


Figure IV.39 la conductivité en fonction du rapport D/C à 7 et 28 jours

➤ Le Nickel :

D'après les figures IV.40 ,IV.41 on enregistre des concentrations en nickel à 7 jours de 3180 mg/kg ,3580mg /kg,3020mg /kg, 3280mg /kg , 3440mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours 2840mg/kg, 2640mg/kg, 2320mg/kg,2820 mg/kg, 2700mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S ,M (10% déchet), M(20% déchet) , M(25% déchet) ,M(0,3% déchet) ,M(0,45% déchet) respectivement. La comparaison entre les

résultats à 7 et 28 jours donnent des concentrations à 28 jours moins élevées par rapport à celles déterminées à 7 jours et cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraîne la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées par la S/S. le pourcentage maximum relargué et de 22,05% à 7 jours est de 20,74% à 28 jours.

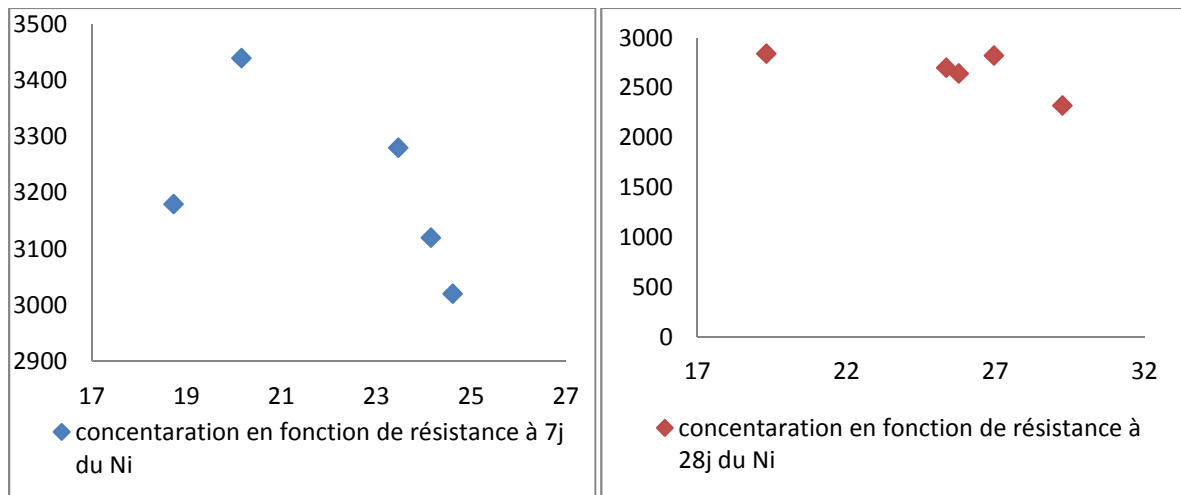


Figure IV.40 La concentration du nickel à 7 et 28 jours en fonction de la résistance à la compression

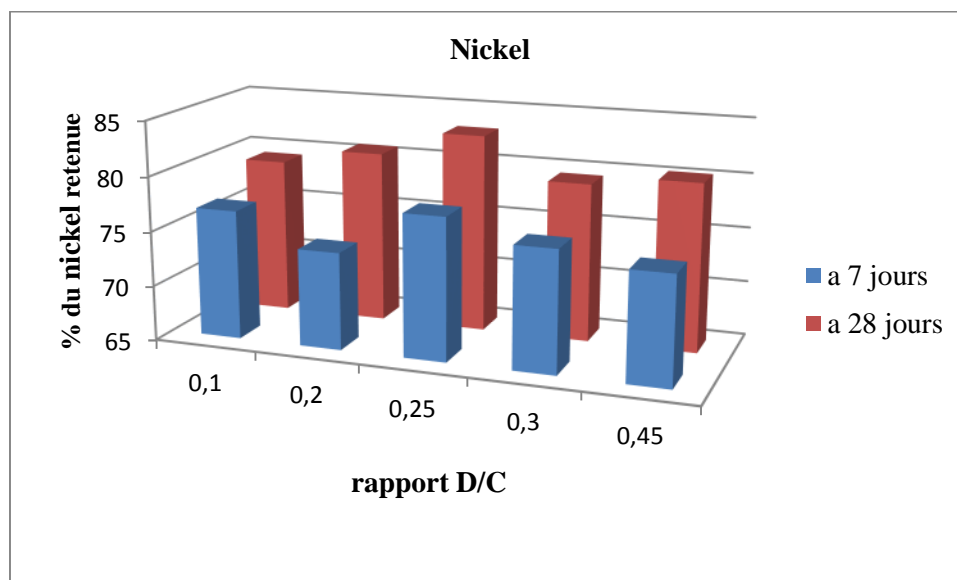


Figure IV.41 Le pourcentage du nickel retenu à 7 jours et 28 jours en fonction de D/C

➤ **Le chrome**

D’après la IV.42,IV.43 on enregistre des concentrations en chrome à 7 jours de 28,1 mg/kg ,29 mg /kg,26,86 mg /kg, 24,48 mg /kg , 28,66mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours 13,94mg/kg, 12,42mg/kg, 12,8mg/kg,13,5 mg/kg,14,28mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S, M (10% déchet), M(20% déchet), M(25% déchet) ,M(0,3% déchet), M(0,45% déchet) respectivement. La comparaison entre les résultats à 7 et 28 jours donne des concentrations à 28 jours moins élevé par rapport à celles déterminées a 7 jours et cela revient essentiellement a l’augmentation. De la résistance de ce fait l’augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l’augmentation des quantités piégées par la S/S. le pourcentage maximum relargué et de 0,26% à 7 jours est de 0,128 % à 28 jours.

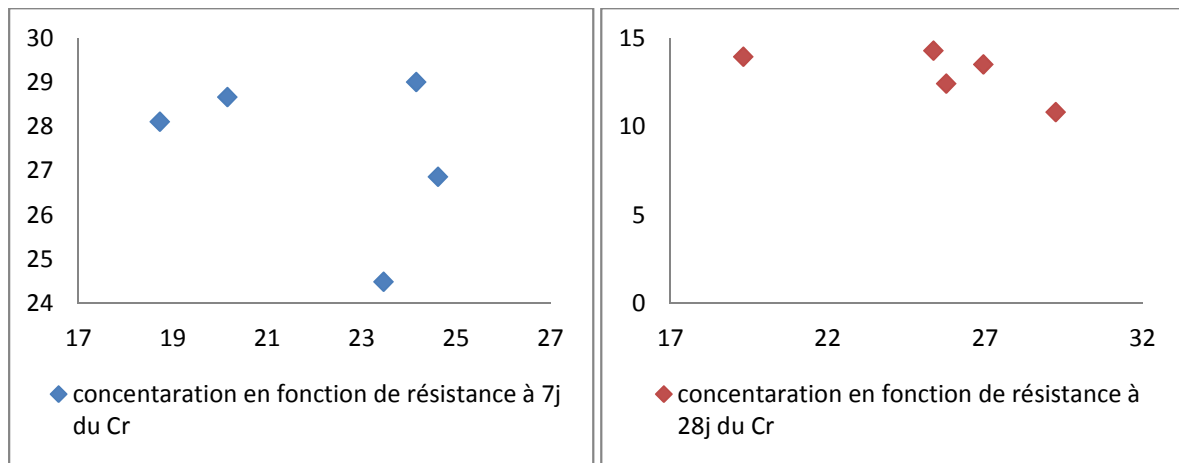


Figure IV.42 La concentration du chrome en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

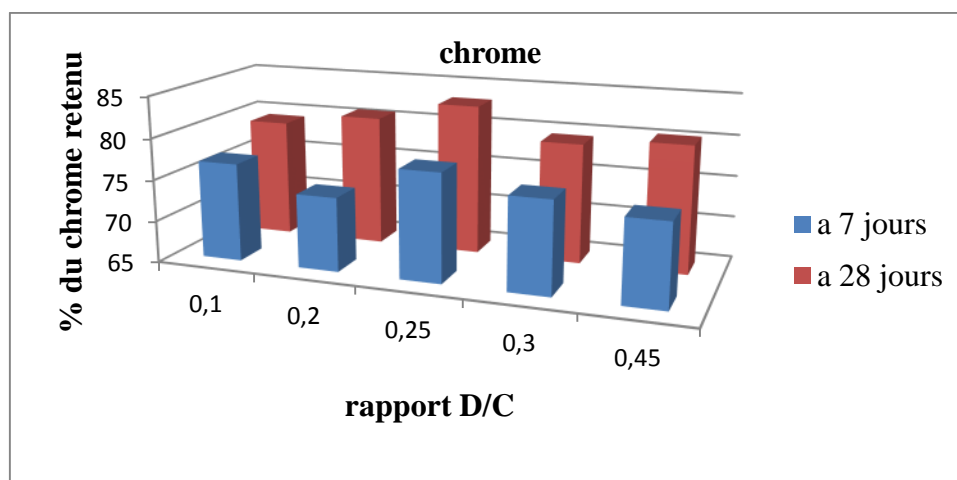


Figure IV.43 Le pourcentage du chrome retenu en fonction du rapport D/C

➤ **.Le plomb**

D’après la IV.44,IV.45 on enregistre des concentrations à 7 jours de 546,8 mg/kg ,562,7 mg /kg,533,4 mg /kg, 569,9 mg /kg , 631,8mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours 379,88 mg/kg, 382,14 mg/kg, 369,54mg/kg,396,08 mg/kg,404,1 mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S, M (10% déchet), M(20% déchet) , M(25% déchet), M(0,3% déchet), M(0,45% déchet) respectivement. La comparaison entre les résultats à 7 et 28 jours donne des concentrations à 28 jours moins élevées par rapport à celles déterminées à 7 jours et cela revient essentiellement à l’augmentation de la résistance de ce fait l’augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l’augmentation des quantités piégées par la S/S. le pourcentage maximum relargué et de à 8,24% 7 jours est de à 5,27 % 28 jours.

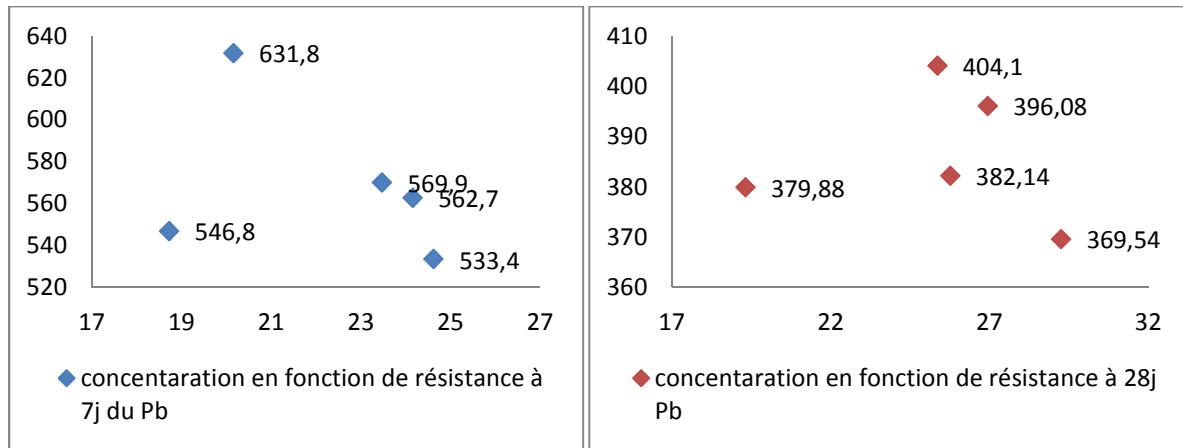


Figure IV.44 La concentration du plomb en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

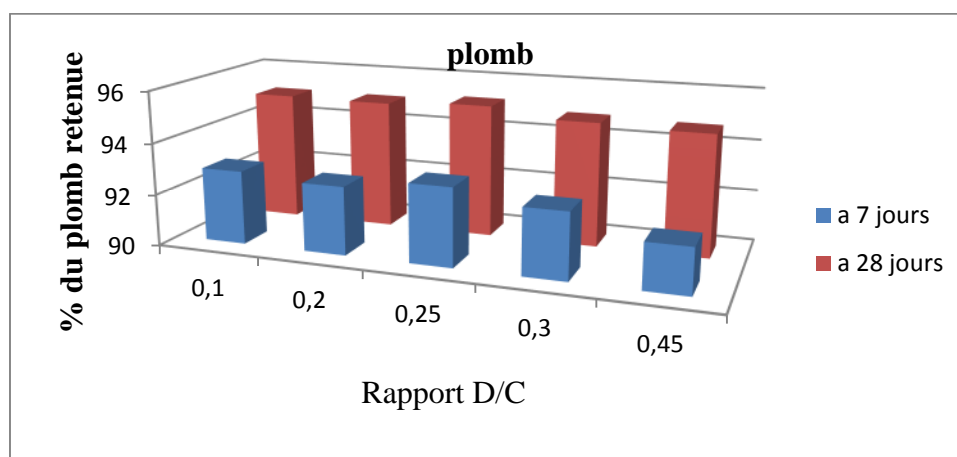


Figure IV.45 Le pourcentage du plomb retenu en fonction du rapport D/C

➤ **Le cuivre**

D'après la IV.46,IV.47 on enregistre des concentrations en cuivre à 7 jours de 1,168 mg/kg ,1,198 mg /kg,1,430 mg /kg, 1,196 mg /kg , 1,466mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours 0,856 mg/kg, 0,854 mg/kg, 0,778 mg/kg,0,870 mg/kg,0,976 mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S, M (10% déchet), M(20% déchet), M(25% déchet), M(0,3% déchet), M(0,45% déchet) respectivement. La comparaison entre les résultats à 7 et 28 jours donne des concentrations à 28 jours moins élevées par rapport à celle déterminé à 7 jours et cela revient essentiellement a l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées par la S/S. le pourcentage maximum relargué et de à 4,95% 7 jours est de 3,37% à 28 jours.

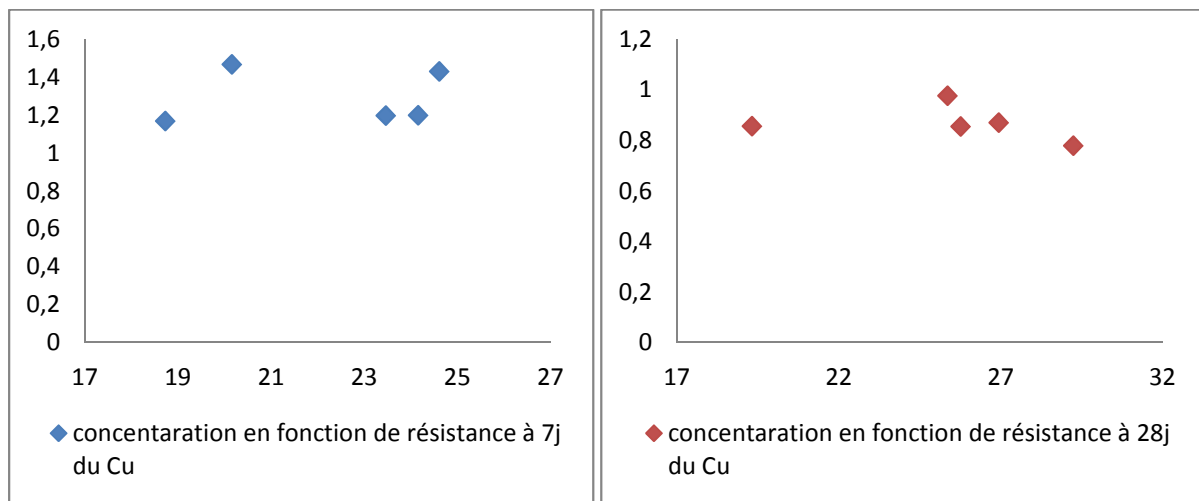


Figure IV.46 La concentration du cuivre en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

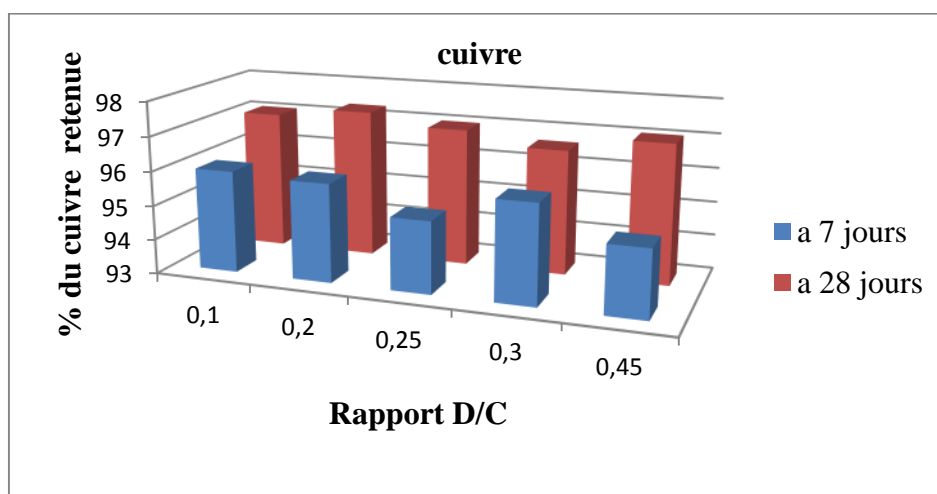


Figure IV.47 Le pourcentage du cuivre retenu à 7 et 28 jours en fonction du rapport D/C

➤ **Le chrome VI**

D'après la IV.48,IV.49 on enregistre des concentrations en chrome VI à 7 jours de 7,6 mg/kg ,11,52mg /kg,6,42 mg /kg, 13,28 mg /kg , 14,5 mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours 0,0167 mg/kg, 0,0156 mg/kg, 0,0138 mg/kg,0,0153 mg/kg,0,0283 mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S, M (10% déchet), M(20% déchet) , M(25% déchet), M(0,3% déchet), M(0,45% déchet) respectivement . La comparaison entre les résultats à 7 et 28 jours donne des concentrations à 28 jours moins élevées par rapport à celles déterminé à 7 jours et cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées par la S/S. le pourcentage maximum relargué et de 13,18% à 7 jours est de 0,54% à 28 jours

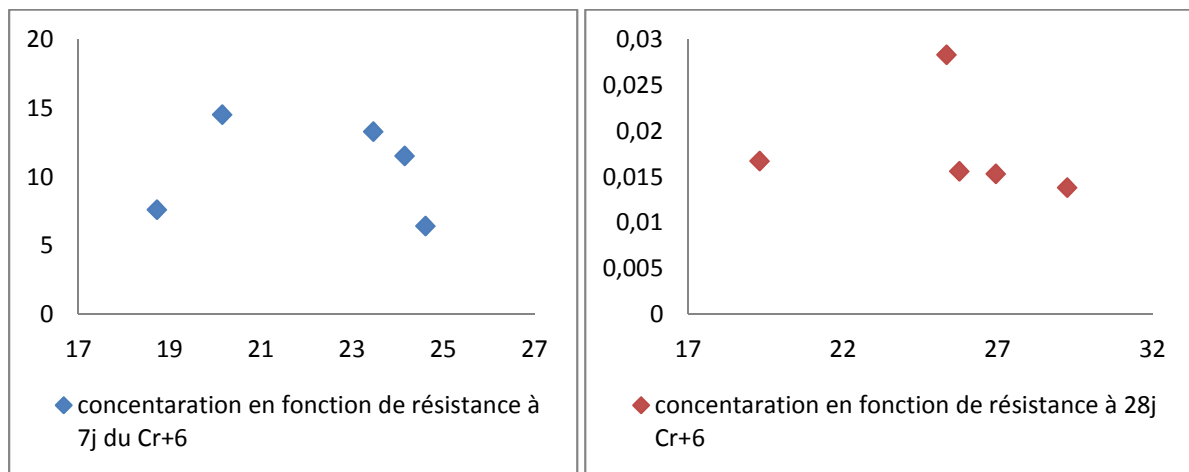


Figure IV.48 La concentration du chrome VI en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

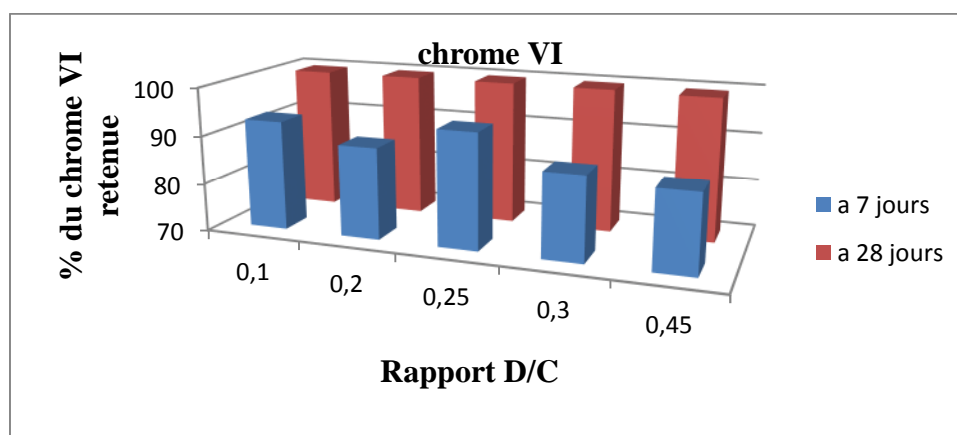


Figure IV.49 Le pourcentage du chrome VI retenu en fonction du rapport D/C

➤ **Le sodium**

D'après la figure IV.50 on enregistre des concentrations en chlore à 7 jours de 75,890 mg/kg ,39,360 mg /kg,48,493 mg /kg, 39,360 mg /kg , 30,228 mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours 39,360 mg/kg, 48,493 mg/kg, 130,684mg/kg,85,0228mg/kg, 121,552 mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S ,M (10% déchet), M(20% déchet) , M(25% déchet) ,M(0,3% déchet) ,M(0,45% déchet)

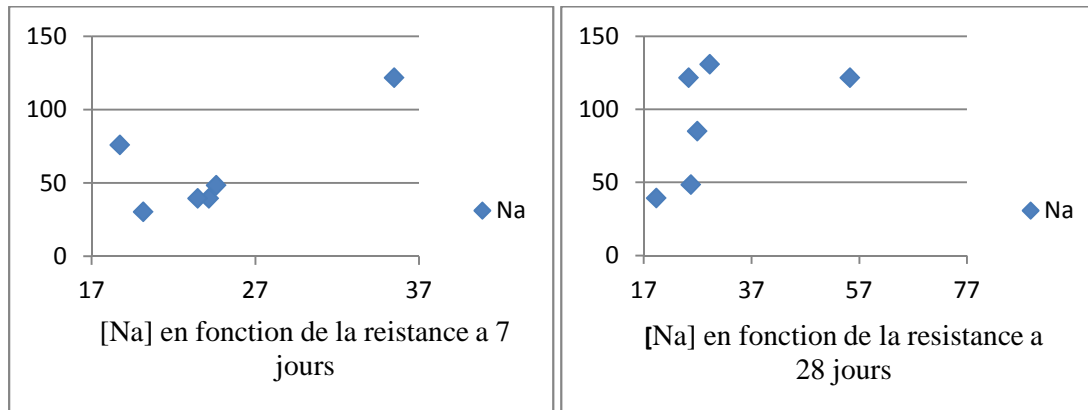


Figure IV.50 La concentration du sodium en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

➤ **Le chlore :**

D'après la IV.51 on enregistre des concentrations en chlore à 7 jours de 2840 mg/kg ,4260 mg /kg,4260 mg /kg, 3550 mg /kg , 3550 mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours 2840 mg/kg, 4970 mg/kg, 4260 mg/kg,3550 mg/kg, 3550 mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S, M (10% déchet), M(20% déchet), M(25% déchet), M(0,3% déchet), M(0,45% déchet) respectivement et celle du déchet et de 26980 mg/kg et la mise en solution par attaque acide du déchet et de 33540 mg/kg . La comparaison entre les résultats à 7 et 28 jours donne des concentrations à 28 jours moins élevées par rapport à celle déterminé à 7 jours et cela revient essentiellement à l'augmentation de la résistance de ce fait l'augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l'augmentation des quantités piégées par la S/S.

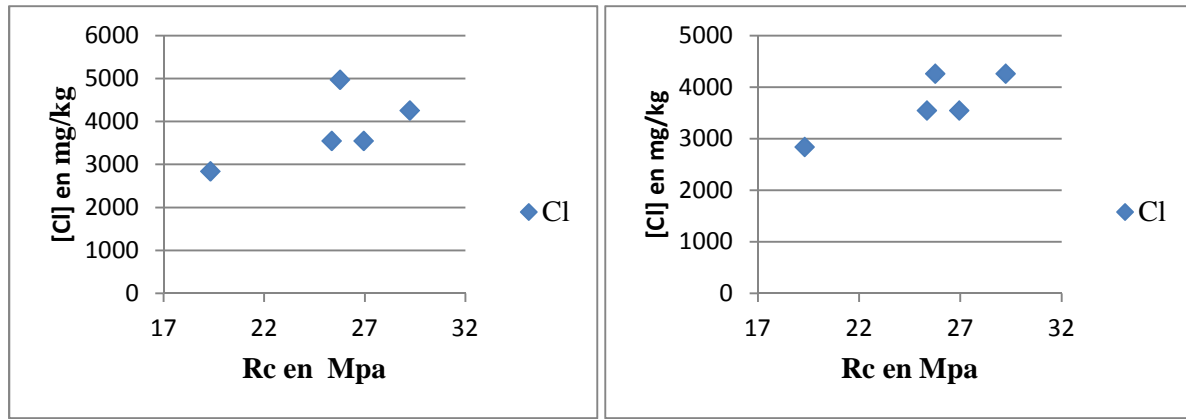


Figure IV.51 la concentration du chlore en fonction de la résistance à 7 et 28 jours

➤ **Le potassium**

D’après la figure IV.52,IV.53,IV54, on enregistre des concentrations en potassium à 7 jours de 5,84mg/kg ,5,68mg /kg,4,68 mg /kg, 5,8 mg /kg , 5,28 mg /kg ; de même on enregistre des concentration à 28 jours de 5,42 mg/kg, 5,28 mg/kg,5,32 mg/kg,5,28 mg/kg dans les extraits de TCLP des matériaux S/S, M (10% déchet), M(20% déchet), M(25% déchet), M(0,3% déchet), M(0,45% déchet) respectivement. La comparaison entre les résultats à 7 et 28 jours donne des concentrations à 28 jours moins élevées par apport à celle déterminé a 7 jours et cela revient essentiellement à l’augmentation de la résistance de ce fait l’augmentation de la résistance mécanique entraine la diminution des concentrations relarguées et l’augmentation des quantités piégées par la S/S. le pourcentage maximum relargué et de 35,396% est de 9,497% à 28 jours.

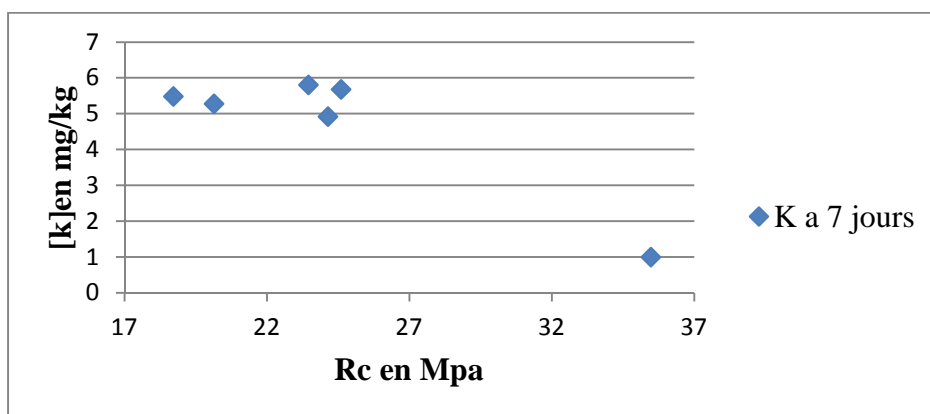


FIGURE IV.52 la concentration du potassium en fonction de la résistance à 7 jours

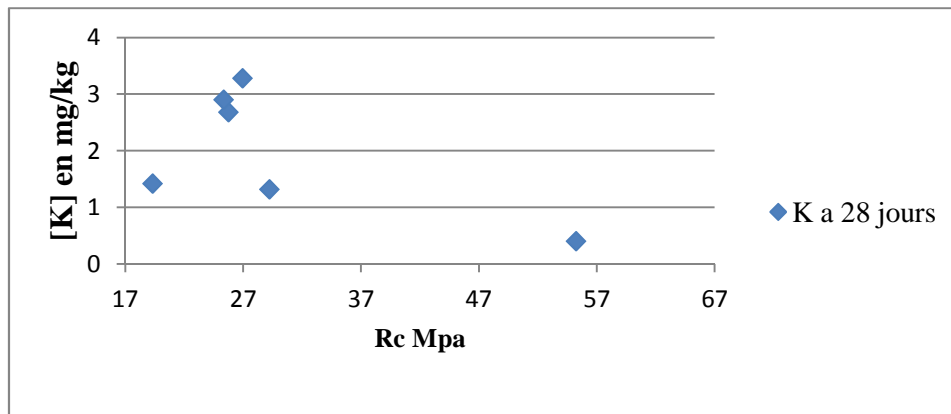


Figure IV.53 la concentration du potassium en fonction de la résistance à 28 jours

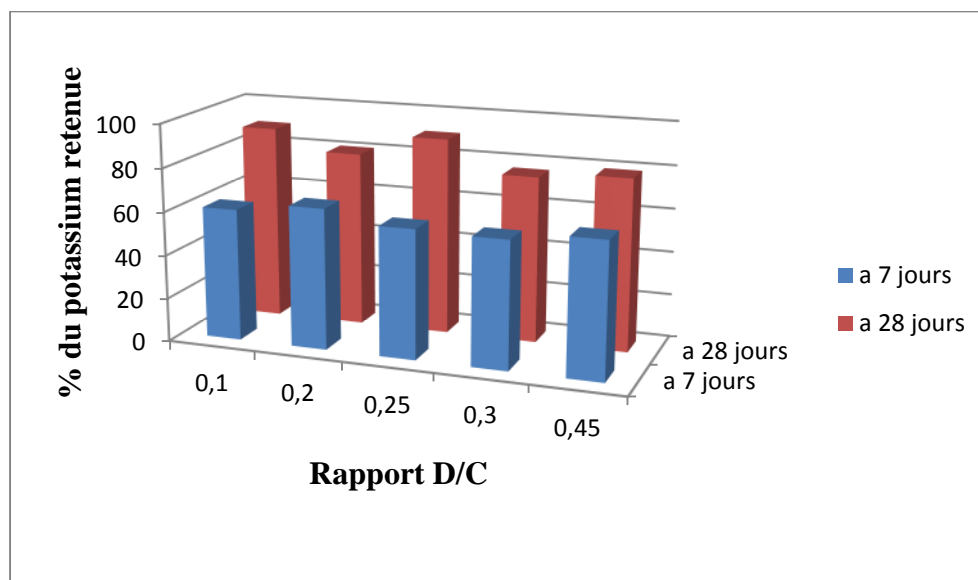


Figure IV.54 le pourcentage du potassium retenu en fonction du rapport D/C

En terme de quantité relarguée en utilisant le test TCLP, on conclut que le procédé S/S appliqué au déchet de l'unité BCR est efficace.

IV.4.2 Tests de l'eau des pores (EP) et fraction maximale mobilisable (FMM)

IV.4.2.1 Influence du rapport L/S sur le pH et la conductivité des solutions

Les résultats obtenus pour les tests EP et FMM sont illustrés dans les figures IV.55 et IV.56 qui présentent l'évolution de pH et de la conductivité en fonction du rapport L/S.

On enregistre une augmentation du pH et de la conductivité avec la diminution du rapport L/S. L'augmentation de la conductivité est indiquée par la diminution de la force ionique de la solution à analyser. Le test de l'eau des pores (EP) permet d'étudier l'évolution

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

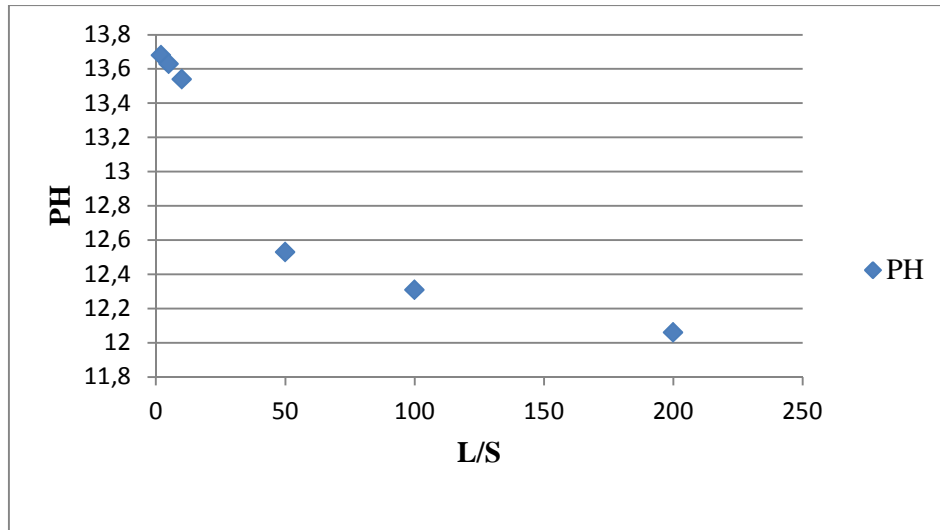


FIGURE IV. 55 .Evolution du pH des matériaux selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S

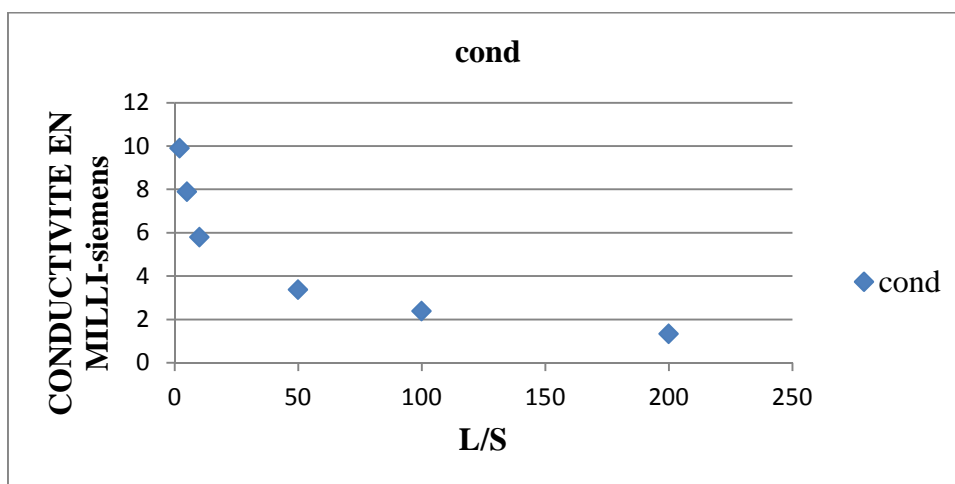


Figure IV.56 Evolution du pH et de la conductivité des matériaux selon les tests EP et FMM en fonction du rapport L/S.

IV.4.2.2 SOLUBILITE DES ESPECES CHIMIQUE

- **Chrome, Cuivre, Nickel et le Plomb**

- **Le plomb**

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

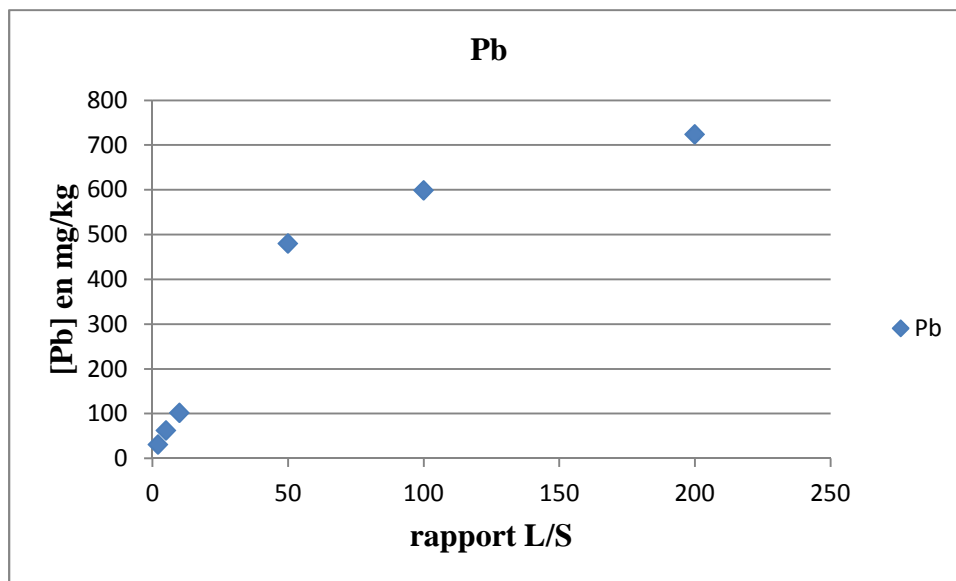


Figure IV.57 Evolution de la concentration du plomb en fonction du rapport L/S

- **Le chrome**

La solubilisation du chrome est presque constante pour les ratios L/S = 2, 5 et 10. Par contre, pour le ratio L/S = 200 la solubilisation est maximale, pour les ratios L/S=50 et 100 la concentration diminue.

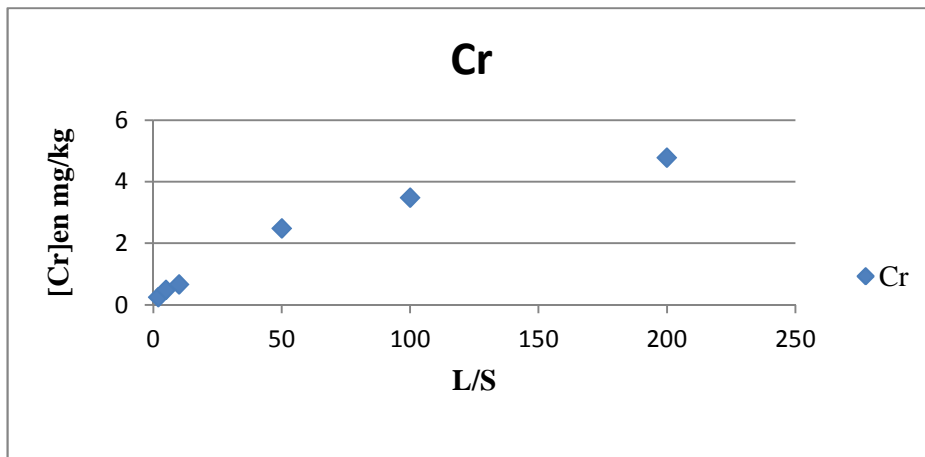


Figure IV.58 Evolution de la concentration du chrome en fonction du rapport L/S

➤ **Le cuivre :**

La figure IV.59 a la même allure que celle du chrome car la concentration augmente avec la diminution du rapport L/S, et les concentrations pour les faibles ratios (eau des ports) sont presque constantes

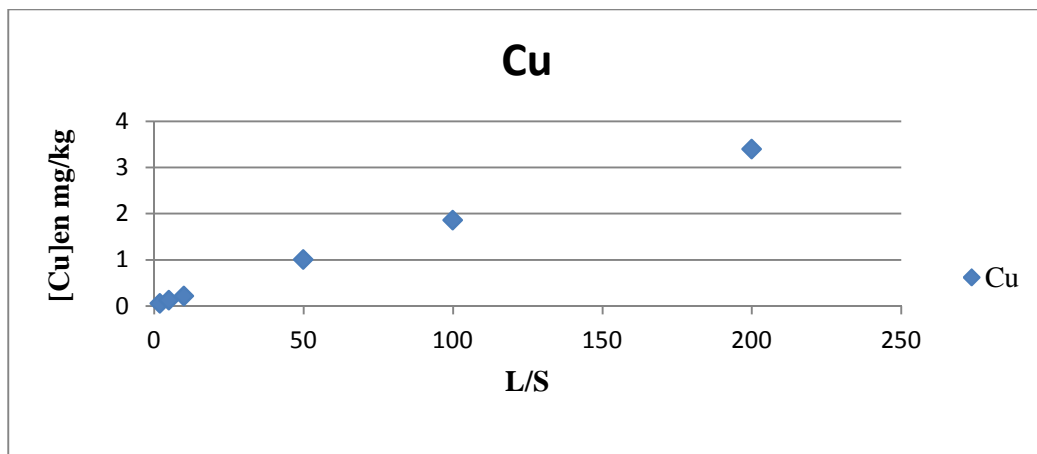


Figure IV.59 Evolution de la concentration du Cu en fonction du rapport L/S

➤ **Le nickel**

La solubilité du nickel augmente avec la diminution du rapport L/S et donc avec l'augmentation du pH.

D'après la figure IV.60, les valeurs de concentration du Nickel correspondantes à des valeurs de ratio L/S=2 ; 5 et 10 sont très élevées. Une concentration maximale mesurée est d'environ 1530 mg/kg pour le matériau qui est très élèvès

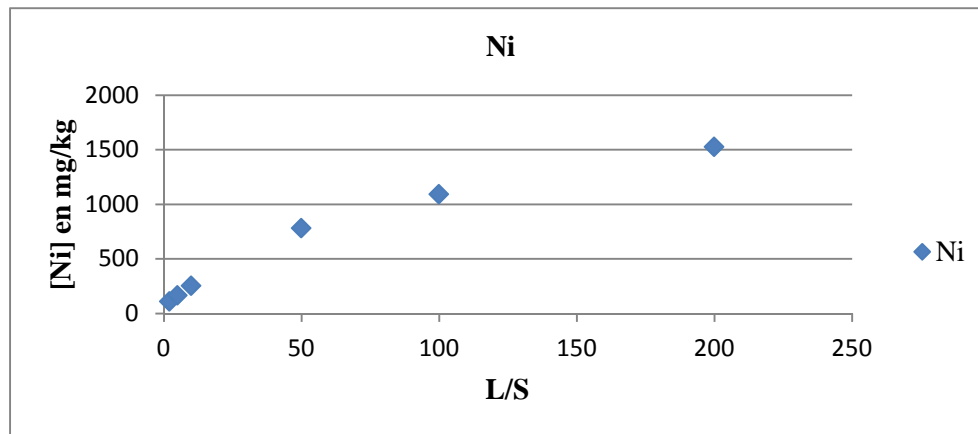


Figure IV.60 Evolution de la concentration du Ni en fonction du rapport L/S

➤ **Sodium, Potassium et chlorures**

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

Le comportement des chlorures est similaire à celui du Na et K, mais une saturation semble apparaître pour des grand ratios L/S.

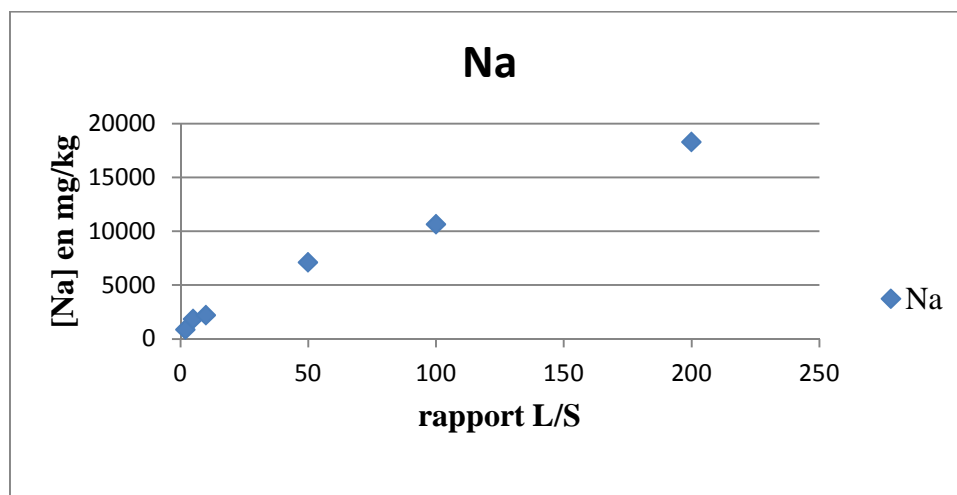


Figure IV.61 Les concentrations du Na en fonction du rapport L/S

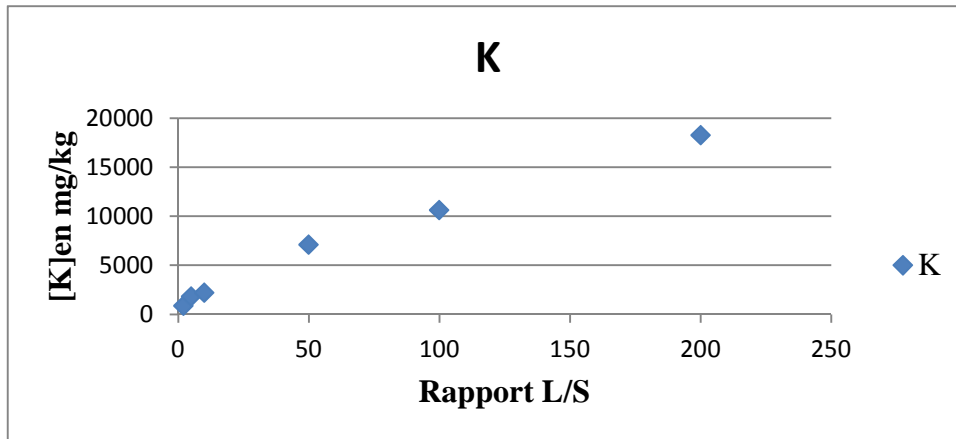


Figure IV.62 Les concentrations du K en fonction du rapport L/S

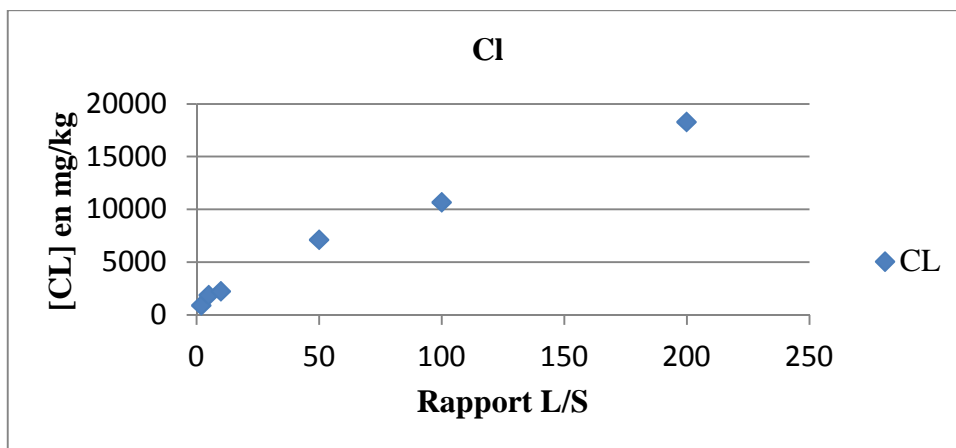


Figure IV.63 Les concentrations du Cl en fonction du rapport L/S

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

IV.4.3 TEST DE LIXIVIATION SUR MONOLITHE (TLM)

Les dynamiques de relargage ont été étudiées sur un matériau en effectuant des tests de lixiviation sur monolithe en utilisant l'eau déminéralisée pour un ratio $L/S = 10 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$. Ce test met en œuvre selon le protocole expérimental présenté dans le paragraphe dans la partie bibliographique. Les résultats du test TLM sont les paramètres chimiques de pH, conductivité,

les concentrations et les flux de relargage d'espèces chimiques suivies (Na, K, Ni, Cr, Pb et Cl^-). Ces résultats sont présentés graphiquement en fonction du temps du contact

IV.4.3.1 L'évolution du pH

L'évolution du PH en fonction du temps montre un niveau de basicité pour les différents matériaux S/S étudiés qui a un PH entre 11 et 12, cette basicité est due au relargage progressif et continu des espèces telles que le sodium et le potassium qui forment avec l'eau des bases alcalines de NaOH et KOH

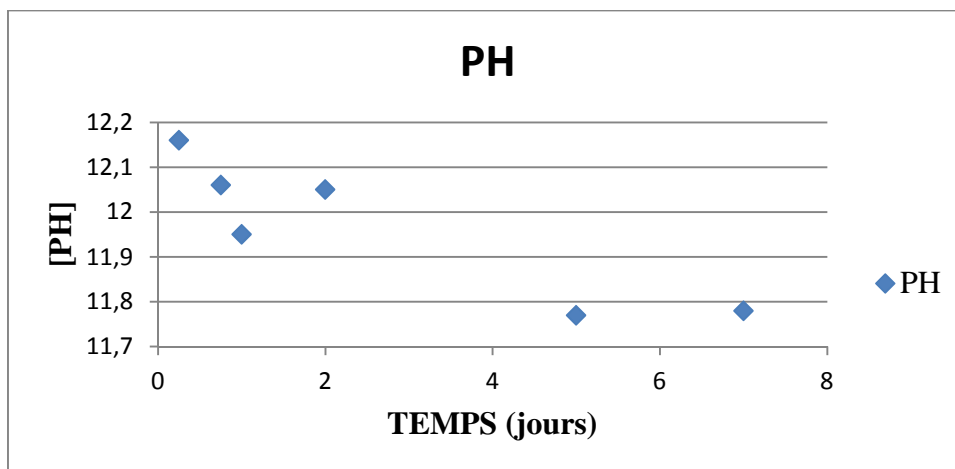


Figure IV.64 Evolution du pH des matériaux en fonction du temps de contact

IV.4.3.2 Evolution de la conductivité

On constate d'après la figure IV.65 l'évolution de la conductivité est presque identique à celle de pH. La contribution de phénomène de lessivage a augmenté la conductivité au début de la lixiviation, et à la 4^{ème} séquence diminuent car le phénomène de lessivage n'est pas significatif, donc cette force ionique est due seulement aux espèces chimiques relarguées.

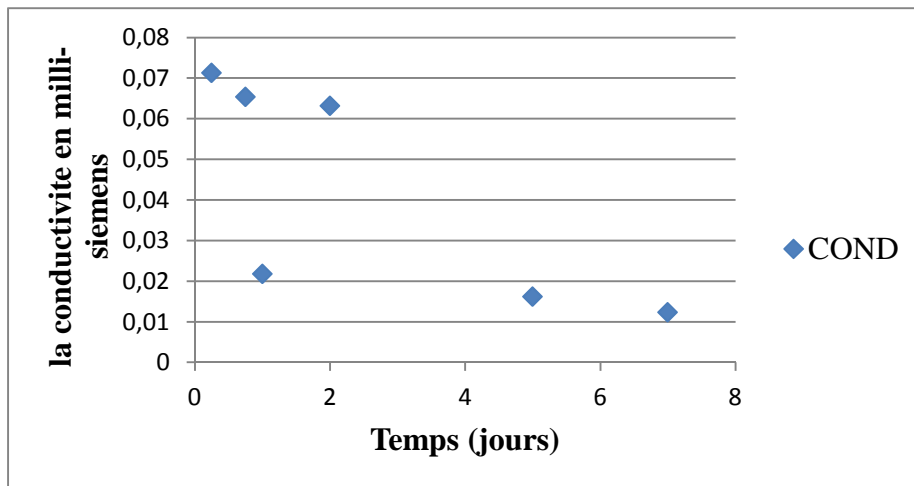


Figure IV.65 Evolution de La conductivité en fonction du temps

IV.4.3.3 Evolution des concentrations en métaux lourds

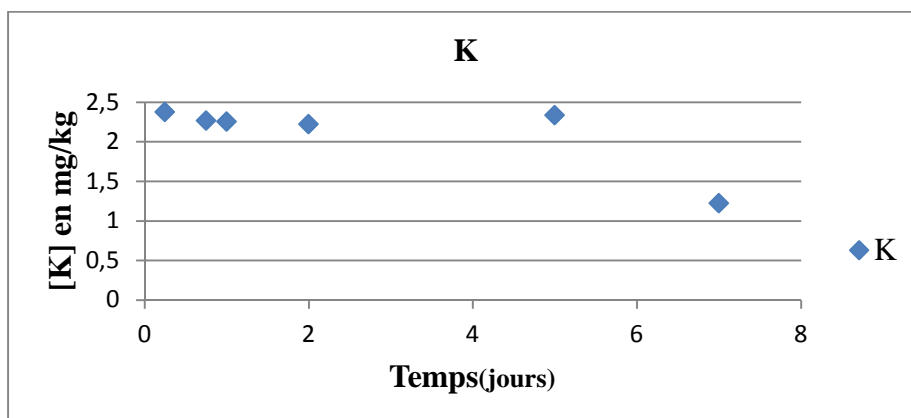


Figure IV.66 Evolution de la concentration du potassium en fonction du temps

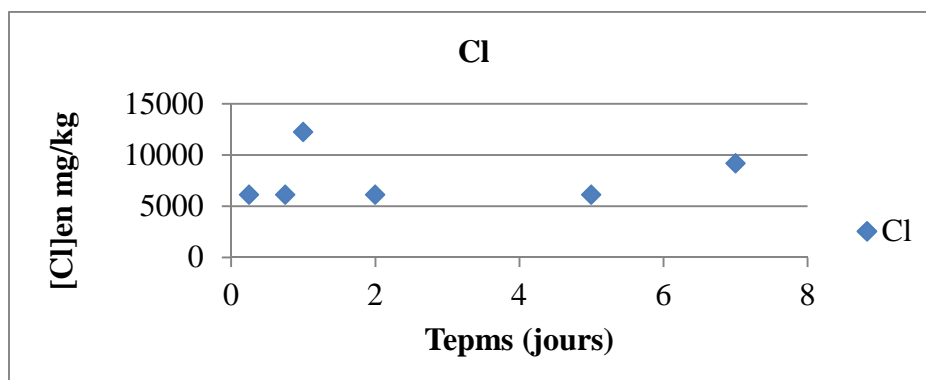


Figure IV.67 Evolution de la concentration du chlore en fonction du temps

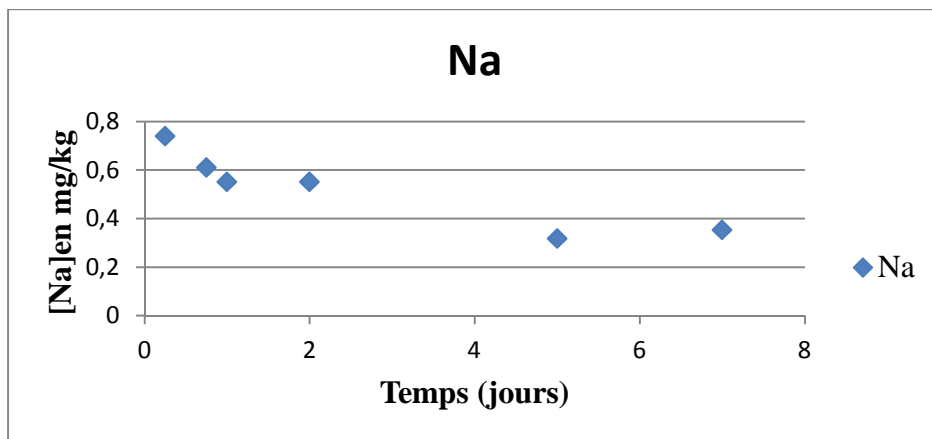


Figure IV.68 Evolution de la concentration du sodium en fonction du temps

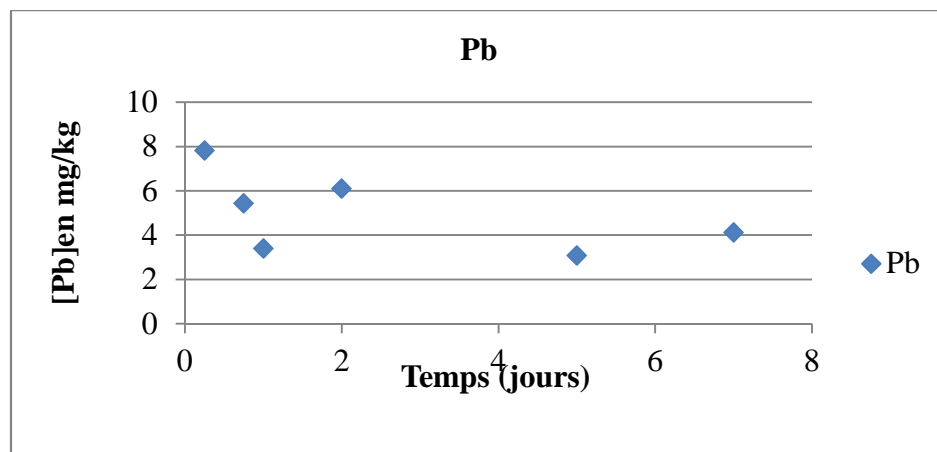


Figure IV.69 Evolution de la concentration du plomb en fonction du temps

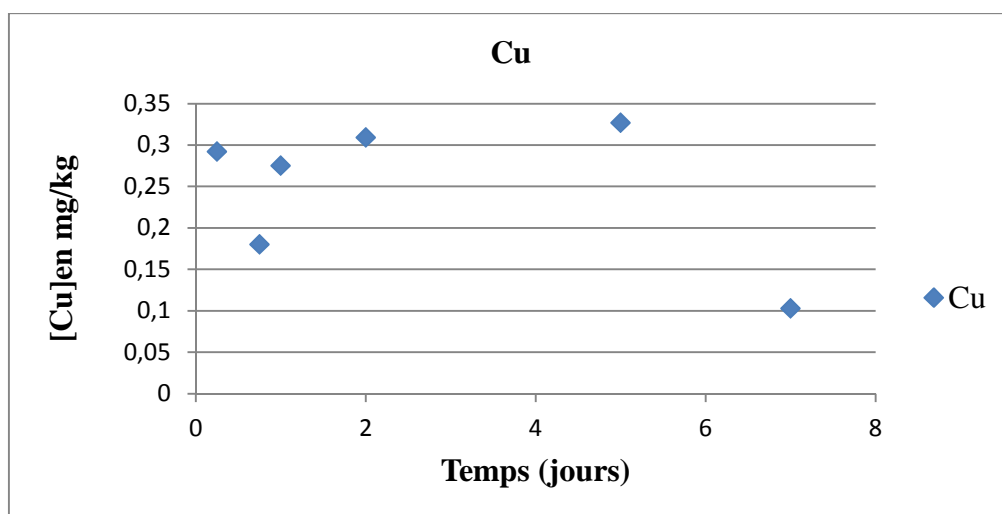


Figure IV.70 Evolution de la concentration du cuivre en fonction du temps

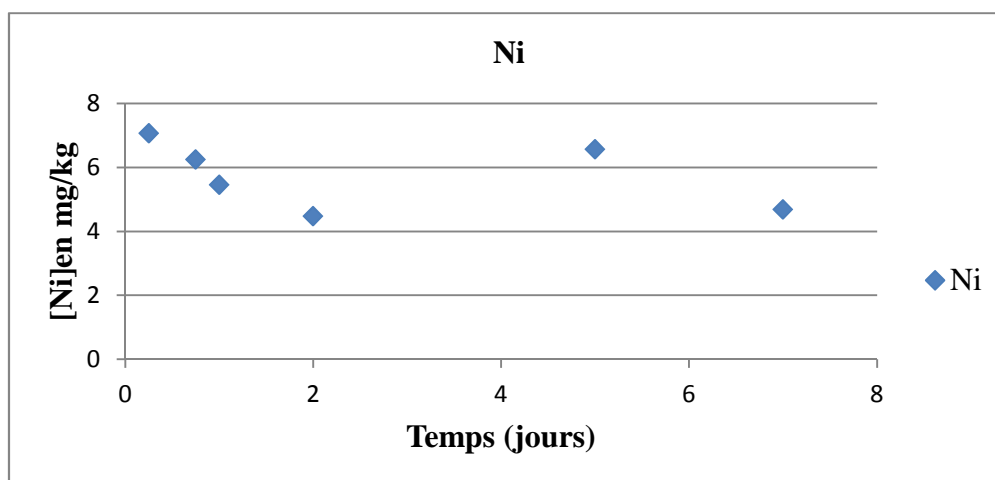


Figure IV.71 Evolution de la concentration du nickel en fonction du temps

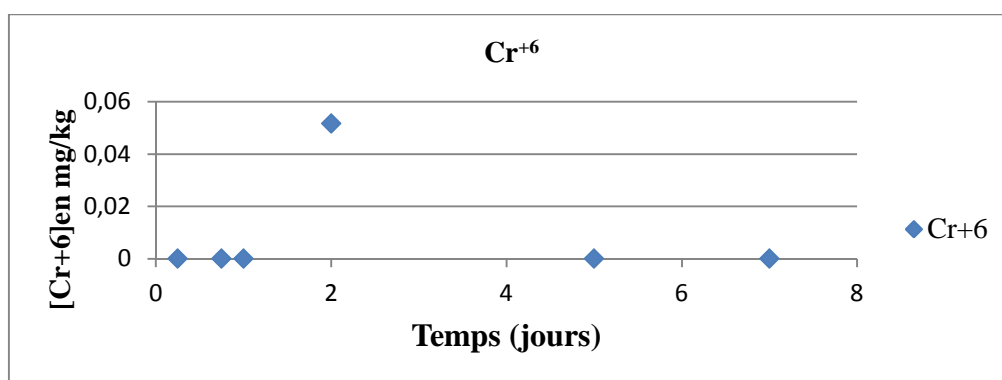


Figure IV.72 Evolution de la concentration du chrome VI en fonction du temps

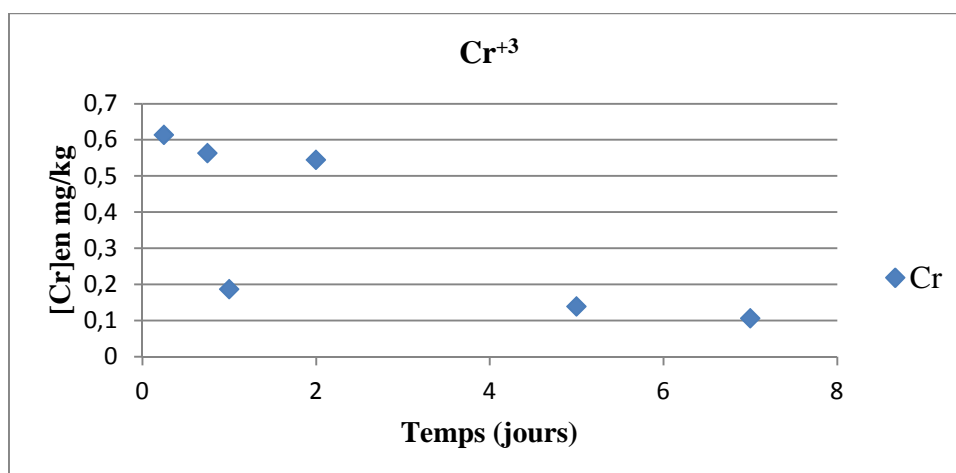


Figure IV.73 Evolution de la concentration du chrome en fonction du temps

On observe d'après les figures IV (66-73), en général, un début de relargage (les trois premiers points sur les graphiques) de type diffusionnel. Les flux diminuent ensuite à cause d'un phénomène d'épuisement de l'échantillon constaté dans le cas du Na, K, Cl. Dans le cas de ces éléments, le relargage est déterminé à la fois par la diffusion dans les pores et par les équilibres chimiques auxquels ils participent dans le système poreux.

On observe sur les premiers renouvellements (0,25 à 1 journée de lixiviation) que les concentrations de Na, Pb, Ni, K diminuent remarquablement

On résume, que les concentrations de plomb, nickel, cuivre, chrome IV et de chrome mesurées pour l'éluât de lixiviation de l'échantillon de référence sont très faibles à celles d'éluât des matériaux S/S. Néanmoins, les concentrations du plomb et le nickel sont considérable par rapport aux concentrations de chrome et du cuivre car le plomb est sous la forme d'oxydes PbO , $Pb(OH)_2$ comme il a été confirmé par la DRX qui favorise la formation du complexe le plus soluble dans l'eau qui est $Pb(OH)_3$ de faite que le plomb est relargué en grande quantité ainsi que le nickel. Par contre le chrome et le cuivre sont moins relargués par rapport au plomb et au nickel, car le chrome participe dans l'hydratation des ciments ; il est combiné avec des hydrates de liant hydraulique c'est-à-dire il est piégé dans des hydrates sous forme de $Ca(OH)_2$ et (C-S-H) ce qui a été confirmé et démontré par DRX .

IV .4.4 LE TEST INFLUENCE PH (IpH)

Ce test permet d'évaluer le pouvoir acido-basique des matériaux et d'appréhender la résistance potentielle des matériaux stabilisés/solidifiés aux agressions acides. Les figures qui suivent présentent les résultats obtenues pour les différents matériaux S/S.

IV.4.4.1 Solubilisation en fonction du pH

La solubilisation des espèces chimiques contenus dans les matériaux, en fonction du pH, est présentée dans les figures qui suivent. Selon le comportement en fonction du pH, nous pouvons classer les espèces en deux catégories :

- ✓ les espèces non dépendantes du pH (le sodium, le potassium et le chlorure).
- ✓ les espèces dépendantes du pH (le plomb, le nickel, le chrome et le cuivre).

➤ **Le chrome**

La figure IV.74 représente la solubilisation de chrome en fonction du pH. Dans ce cas le comportement de chrome est peut être identifié dans deux zones ;

La zone I : de $\text{pH} \leq 6$ caractéristique d'une zone de neutralisation acide, où les concentrations du chrome sont plus élevées car ils diminuent avec l'augmentation du pH.

La zone II : de $\text{pH} \geq 9$ caractéristique d'une zone de neutralisation basique, où la solubilisation du chrome est moins élevée car les concentrations diminuent avec l'augmentation du pH.

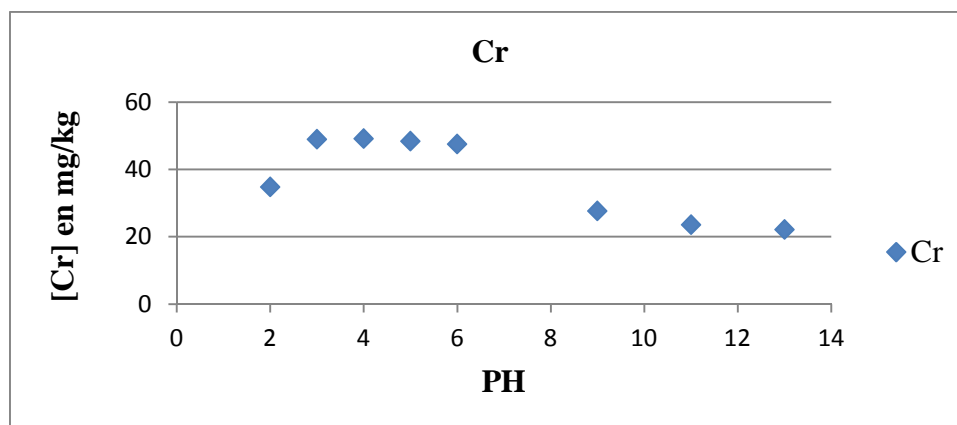


Figure IV.74 Evolution de la concentration du chrome en fonction du pH

➤ **Le cuivre**

D'après la figure IV.74 on remarque que le cuivre a un même comportement que le chrome du fait qu'on l'identifie dans deux zones :

La zone I : $\text{pH} \leq 7$ là où on remarque une augmentation de la concentration avec l'augmentation de pH.

La zone II : $\text{pH} \geq 9$ là où on remarque une chute de la concentration au $\text{pH}=9$ est au $\text{pH}=11$ et cela malgré l'augmentation de la concentration mais cette zone reste toujours à des concentrations faibles par rapport à la zone de neutralisation acide.

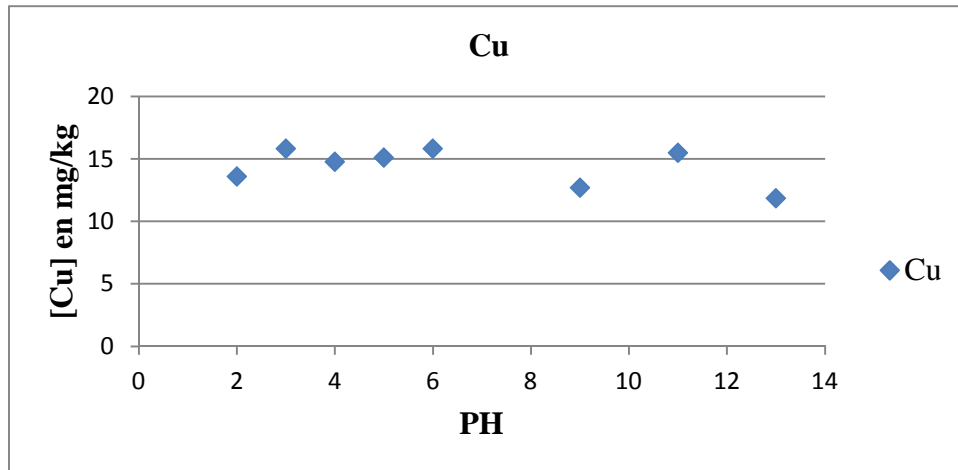


Figure IV.75 Evolution de la concentration du cuivre en fonction du pH

➤ Le plomb

La solubilisation du plomb dépend des caractéristiques des liants et du pH des solutions ; au milieu acide ($\text{pH} < 6$) les concentrations du plomb sont importantes. Le résultat présenté par la figure IV.75 est dû à la spéciation différente du Pb dans les différents matériaux. Le minimum de solubilisation du plomb semble situé aux alentours de $\text{pH} = 9$ à $\text{pH} = 13$.

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

En rappel, le plomb se présente en milieu basique sous forme de complexe $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 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.

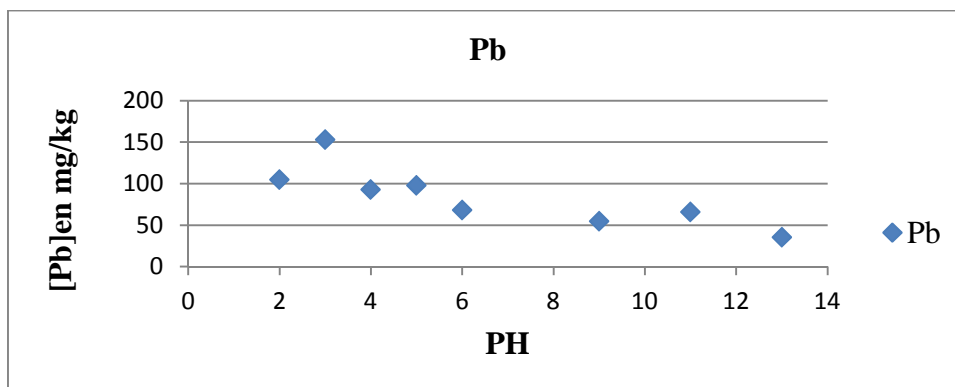


Figure IV.76 Evolution de la concentration du Plomb en fonction du PH

➤ **Le sodium et le potassium**

D'après les résultats de la figure IV.74 on remarque que les solutions contiennent du Na et du K contribuant à l'alcalinité des matériaux. La quantité extraite de Na et K concorde avec l'alcalinité totale des matériaux. La concentration de K solubilisé peut être considérée constante, indépendante du pH de l'éluât par contre on remarque que celle de Na montre deux niveaux de solubilisation de la région acide (pH=2 à pH= 5) qui donne des concentrations très élevées qu'à celle de la région basique qui sont moins élevées entre le pH=6 et le pH=13.

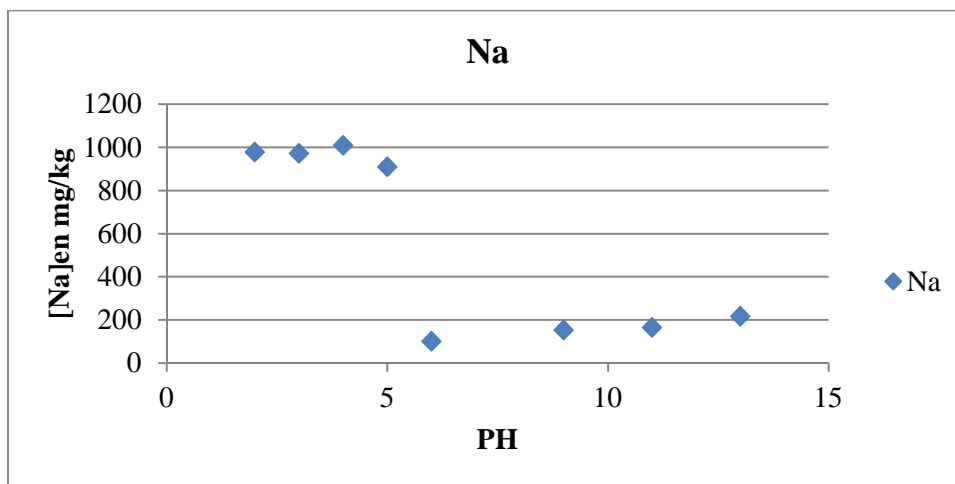


Figure IV.77 Evolutions de la concentration du sodium en fonction du pH

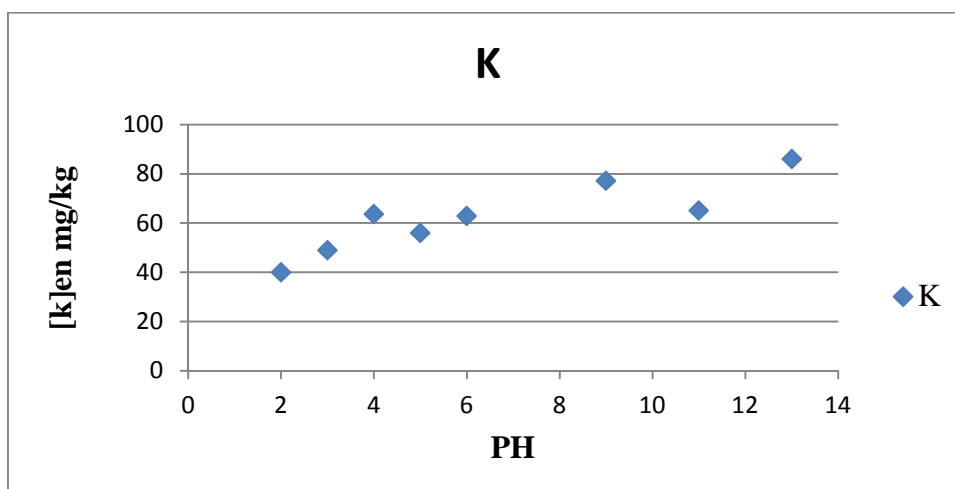


Figure IV.78 Evolutions de la concentration du potassium en fonction du pH

➤ **Le nickel**

D'après la figure IV.76 on constate qu'à des pH faible (pH=2 et pH=3) la concentration de nickel est très élevées (≥ 900 mg/kg) malgré sa diminution à pH=4 est à pH=6. Pour la neutralisation acide la concentration reste toujours élevée par rapport à la norme et pour la zone de neutralisation basique à $\text{pH} \geq 9$ la concentration diminue progressivement avec la diminution du pH.

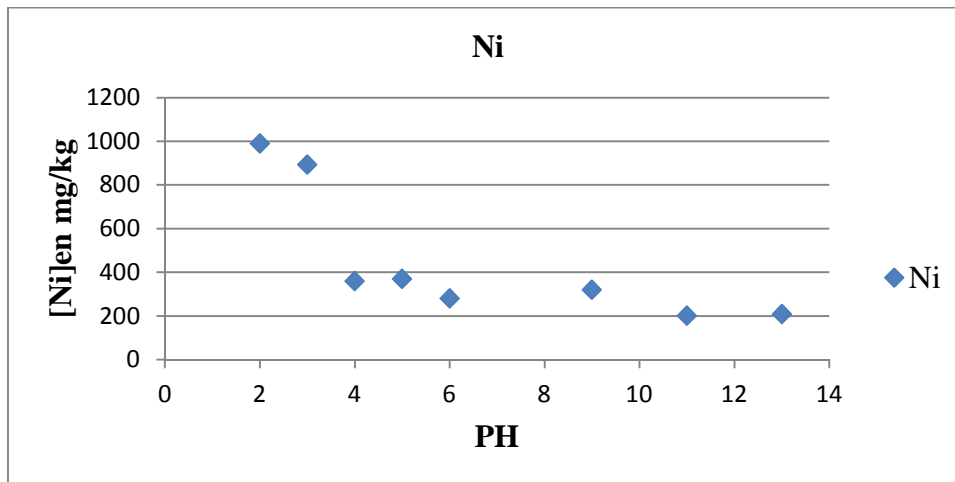


Figure IV.79 Evolution de la concentration du Nickel en fonction du pH

➤ **Le chlore**

Les différents constituants des matériaux contiennent des traces de chlorures. Cela explique les niveaux de concentration obtenus pour les différents matériaux. Le comportement du chlorure peut être considéré indépendant du pH.

On observe deux niveaux de solubilisation :

- ✓ Le plus bas ($< 73,5$ mg/L de Cl^-) dont la quantité de chlorures est trop réduite pour que l'on puisse dégager une tendance comportementale dans ce cas. Les matériaux à base de CPA relarguent quantitativement les chlorures exogènes. L'influence du pH reste faible pour les solutions avec ajout d'acide ($\text{pH} < 11$), cependant on atteint un minimum de solubilisation dans la zone du pH naturel (autour de 13.03).
- ✓ Pour la région basique, la solubilité augmente légèrement à nouveau, mais son niveau reste bien inférieur à celui de la région acide.

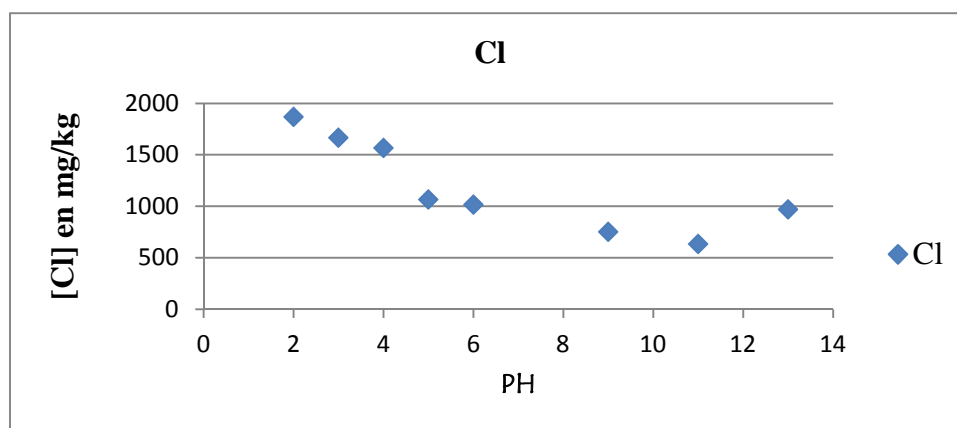


Figure IV.80 Evolution de la concentration du chlore en fonction du PH

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

Conclusion

Notre travail s'inscrit dans une perspective d'évaluation des risques environnementaux. Son objectif est l'application d'une méthodologie simple permettant de caractériser à moyen et à long terme le comportement à la lixiviation des matériaux poreux qui contiennent des matières inorganiques (essentiellement les métaux lourds).

À travers le tas de tests réalisés dans cette étude il convient que le déchet de l'unité BCR est un déchet *ultime*.

Le procédé sélectionné pour le traitement du déchet étudié est la stabilisation/solidification. Ce dernier a été appliqué sur le déchet granulaire relativement homogène à base de liant hydraulique (ciment CPA). Après 7 et 28 jours de cure, les matériaux synthétisés ont subi un ensemble de tests qui nous ont fournis un maximum de renseignements sur les caractéristiques physico-chimiques et le comportement de ces derniers dans différents milieux à savoir : milieu acide, basique et déminéralisé. Ces tests sont le test TCLP, le test de l'influence de pH sur la solubilisation des polluants (IpH), le test de l'eau des pores (EP), le test de fraction maximale mobilisable (FMM), et le test de lixiviation sur monolithe (TLM). La réalisation de ces tests a permis d'appréhender les mécanismes de relargage dans différents milieux et de confirmer l'efficacité du procédé utilisé dans la stabilisation des polluants inorganique.

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

- Les résultats obtenus par DRX et IR de nos matériaux montrent la présence des phases qui contiennent des métaux lourds, qui peuvent se dissoudre plus ou moins rapidement donc être disponible ou non lors de la lixiviation.
- Les résultats de la thermogravimétrie (ATG), ont montré la présence dans les matériaux synthétisés des phases minéralogiques d'hydratation à savoir : la portlandite, les silicates de calcium, et de l'eterngite.
- D'après les résultats de résistances mécaniques obtenus, on constate que les matériaux stockés pour une même durée, possèdent des résistances mécaniques différentes car

leurs propriétés mécaniques sont influencées par la présence des polluants inorganiques.

Enfin, on peut conclure que cette méthode stabilisation/solidification, nous a permis d'étudier le relargage des polluants inorganiques dans des conditions bien définies, en prenant en compte certains facteurs par exemple le rapport liquide/solide, composition et pH. En général, les résultats obtenus confirment l'efficacité de la procédure de Stabilisation / Solidification.

REFERENCE BIBLIOGRAPHYQUES

- [1] : MEHU, J. ET PERRODIN, Y. Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés. 128p, Villeurbanne (Fr) 1991.
- [2] : FNADE : Muriel Morcet (mmocet @ cgea.Fr). Éco- profil du stockage des déchets dangereux en sites collectifs en France.
- [3] : Gwenaëlle Brons-Laot thèse en sciences et technique de l'ingénieur, institut national des sciences appliquées de Lyon 2002.
- [4] : Journal officiel de la république algérienne n°27 :4 rabie el aoul 1426 13 avril 2005.
- [5] : copyright © 1998-2008, Lenntech : traitement de l'eau et de l'air. info@lenntech.com
- [6] : Catherine Fantozzi-Merk, Thèse en sciences et Technique du déchet, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [7] : Dahir n ° 1-06-153 du 30 chaoual 1427 portant promu légation de la loi n ° 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination. (B.O. n ° 5480 du 7 décembre 2006).
- [8] : Ahmed ADDOU traitement des déchets valorisation, élimination. Ouvrage édition
- [9] : ESABLLE MARTIN et LAURENT CHATEAU Stabilisation /Solidification –Stockage de déchet dangereux, décembre 2006
- [10]: Taylor, H.F .W. cement chemistry,475p, Academic press: London.2 sd edition 1992.
- [11] : A Jean-Emmanuel Aubert LMDC. INSA/UPS. 135, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex.
- [12] : Arrêtés du 18 février 1994. Journal officiel de la République Française, 26 avril 1994, NOR : ENVP9430072A et 3A, p. 6117-24.)
- [13] : Alunno et Medici, 1995 ; Conner et Hoeffner, 1998 ; Malviya et Chaudhary, 2006).
- [14]: Article history: Cement and Concrete Research 41,p 666–678 ,2011.
- [15] : AFNOR. Liants Hydrauliques: Définition, Classification et Spécifications des Ciments, NF P 15-301, Paris: 1981.
- [16] : AFNOR. Liants Hydrauliques, Définition, Classification et Spécification des Ciments.

[17] : Normalisation française. P 15-301. Paris: AFNOR, 1994, pp. 1-11.)

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

[19] : Guillon, E, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux et durabilité des matériaux cimentaires, p 41-48,1982.

[20]: Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications. Fiches Techniques. Le Ciment et ses Applications. Collection Technique Ciment- béton ,p 1,11 et 14. Paris, 1997

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

[22]:(Jolicoeur,C.and Simard, M.A.ChemicalAdmixtureCement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. Cement and Concrete Research,p 87-101, 1998.

[23]: Murat, M., Sadok, E.H,Role of foreign Cations in solution on the hydratation Kinetics of high alumina cement. In: R. Mangabhai (Ed), p. 155-166. Spon, London,1990.

[24]: Conner, J.R.,Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. p692, Van Nostrand Reinhold, New York,1990.

[25]: Cocke, D.L., the binding chemistry and leaching mechanism of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems. Journal of hazardous matériels, p 24,1990.

[26]: revue, Q.Y. Chen a, *, M. Tyrer b, collines c, X.M. Yang a, P. Carey c de C.D. Immobilisation de métal lourd dans ciment-cément-based solidification/stabilisation, gestion des déchet (2009) 390-403,2008.

[27] : Alunno et Medici, 1995 ; Conner et Hoeffner, 1998 ; Malviya et Chaudhary, 2006).

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

[29] : Mehmet Erdem , Arzu Özverdi, Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue.p 271-272,département of Environmental Engineering,Firat University,Turkey,2010.

- [30]: Q.Y. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang, P. Carey. immobilization of heavy metal in cement-based solidification / stabilization : a review. Waste Management, p14 ,ELSEVIER, 2008.
- [31]: M.A. Trezza. A.N. Scian. Waste with chrome in the Portland cement clinker production. Journal of Hazardous Materials p9, 147 (2007) 188–196, 2007.
- [32]: S.Wang. C. Cipulanandan. Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement leachability and XRD analyses. Cement and Concrete Research, p5, 1999,
- [33]: Saeedi , M.and Ami,I , H.R. Chemical , Physical , Mineralogical, Morphology And Leaching Characteristics of a Thermal Power Plant Air Heater Washing Waste. International Journal of Environmental Research, p6, 2006,
- [34]: Maria A.C. Gollmanna, Márcia M. da Silvaa, Ângela B. Masuerob, João Henrique Z. dos Santos.Stabilization and solidification of Pb in cement matricesJournal of Hazardous Materials. p8, ELSEVIER, 2010.
- [35]: Fowler, G.D., Asavapisit , S et al. A study of the chemical effect of metal hydroxides upon cement hydration reaction , In proceeding of the international congress on wastes solidification- stabilization processes Nancy, France, Edited by J.M. Cases and F. Thomas, Grenoble: société Alpine de publication , p.40-45, 1995.
- [36]: Q.Y. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang, P. Carey. immobilization of heavy metal in cement-based solidification / stabilization : a review. Waste Management, p14, ELSEVIER, 2008.
- [37] : PAPADAKIS, M. and VENUAT, M. Réaction d'hydratation. In : Fabrication et utilisation des liants hydrauliques, 2ème Edition, chapitre 9, 1966, pp.187-205.
- [38] : Dr .MOUSSACEB KARIM , optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, application aux cimenteries Algériennes, laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés Thèse Doctorat, université de Bejaia 2007.
- [39] : J.RODIER, Analyses des eaux naturelles eaux résiduaires eaux de mer, 7^{ème} EDITION, DUNOD ,1984

- [40]: EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION CEN/TC292/WG6. Basic characterization tests for leaching behaviour – influence of pH under steady state conditions – Draft European pre standard N 137. NNI, p17, 1998.
- [41]: ROUESSAC, F. and ROUESAC, A. Analyse chimique: Méthodes et techniques Instrumentales Modernes, 4^{ème} Edition, p 403, DUNOD, 1998.
- [42]: Emmanuel FLOTTARD, Mehdi MAHJOUR et al.... (Dossier technique – axe procédés).
- [43]: C.Le Gressus, « Microscopie électronique a balayage », technique de l'ingénieur p 865.
- [44]: M.Hess, H. Meier, B.Zeeh, « méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Ed.Masson 1997.
- [45]: E.Bourguet, C.Auge, « les techniques de laboratoire ; purification et analyse des composés organiques », Ed.Ellipses 2008.
- [46]: AFNOR. Méthodes d'essais des ciments – partie 1 : Détermination des résistances mécaniques n° NF. EN 196-1, p 25, 1995.
- [47]: Apichat IMYIM, Méthodologie d'évaluation en environnementale des déchet stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques . Thèse en science et techniques du déchet, p 32,63 et 65.institut national des sciences appliquées, Lyon, 2000.

COURBES D'ETALONNAGES

La technique utilisée UV pour l'analyse des différentes espèces étudiées se basent sur les données expérimentales présentées dans les tableaux 1, 2, 3, 4, 5 et 6 elles sont illustrées dans les figures 1, 2, 3, 4, 5 et 6

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

Absorbance $\lambda=324,8$ nm	0,019	0,045	0,074	0,116	0,144	0,184	0,267
Concentration en (mg /l)	0,2	0,6	1	1,6	2	2,6	4

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

Absorbance $\lambda=357,9$ nm	0,0902	0,1163	0,1403	0,1998	0,2365
Concentration en (mg/l)	1,741	2,430	3,279	4,098	5,164

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

Absorbance= $283,3$ nm	0	0,013	0,025	0,037	0,061
Concentration (mg/l)	1	2	3	4	6

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

Absorbance $\lambda=589$ nm	0,0015	0,0035	0,0054	0,0078
Concentration (mg/l)	1	4	6	8

Tableau 5 : Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Nickel

Absorbance $\lambda=232$ nm	0,1764	0,3513	0,4955	0,6520
Concentration (mg/l)	1,10	2,193	3,054	4,006

Tableau 6: Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Potassium

Absorbance $\lambda=766,5$ nm	0,0632	0,0733	0,079	0,0839	0,0948
Concentration (mg/l)	1	2	3	4	6

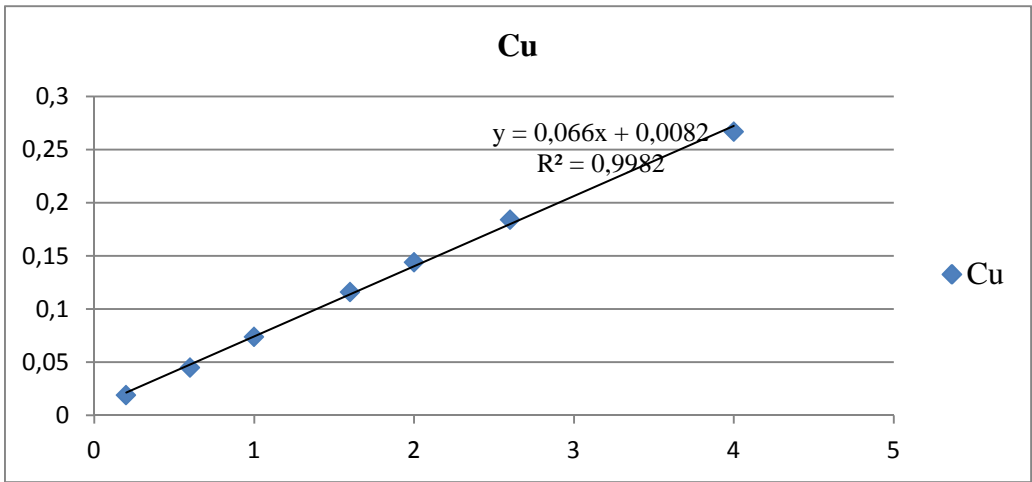


Figure I- la courbe d'étalonnage du cuivre

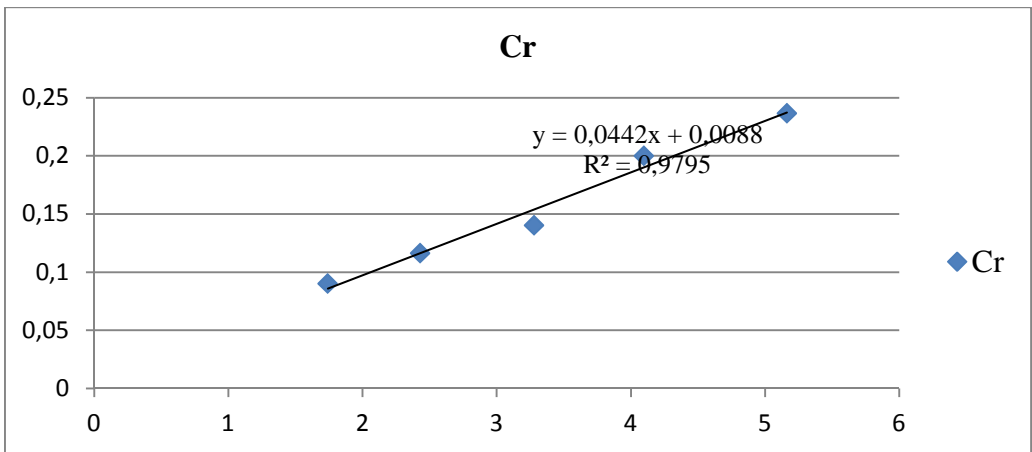


Figure II-courbe d'étalonnage du chrome

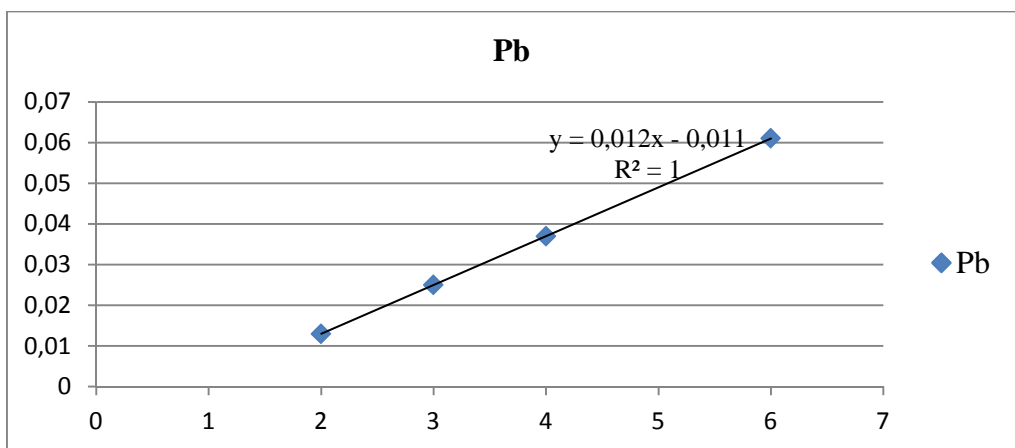


Figure III-courbe d'étalonnage du plomb

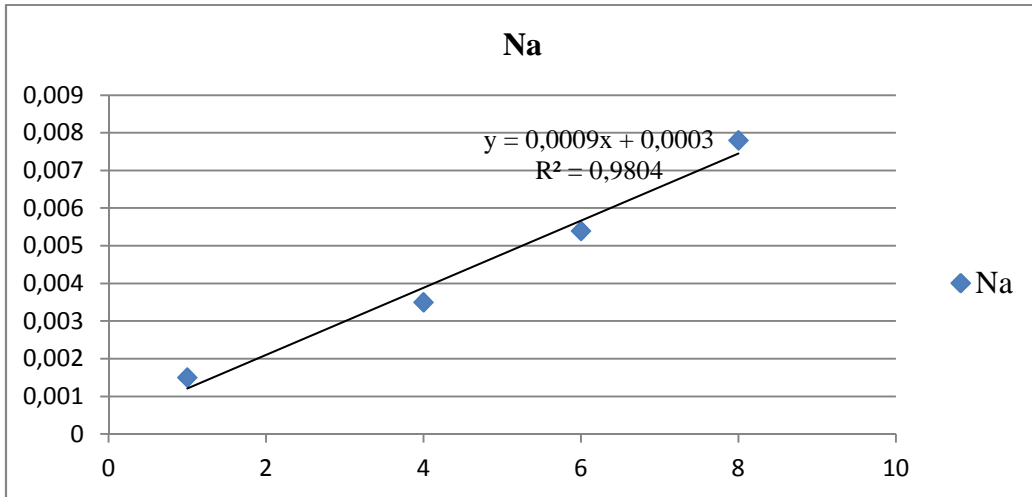


Figure IV- courbe d'étalonnage du sodium

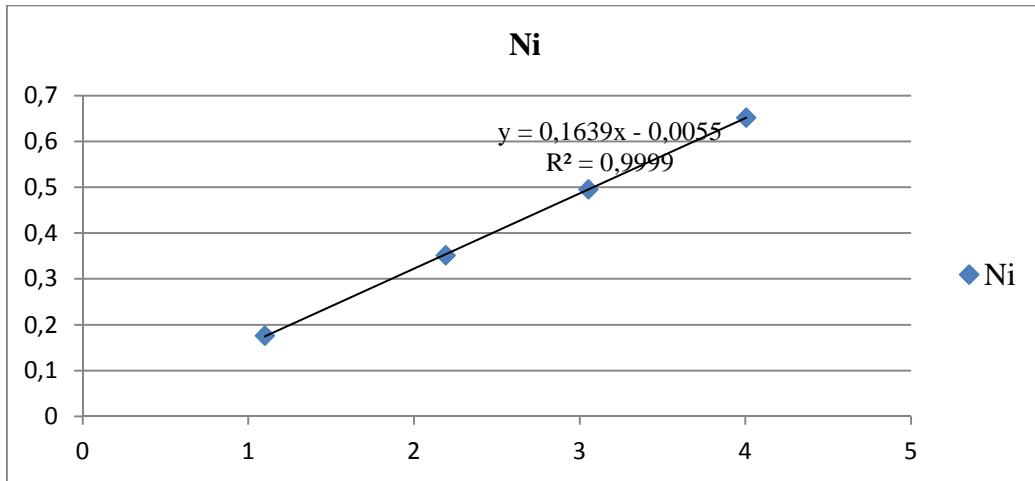


Figure V – la courbe d'étalonnage du nickel

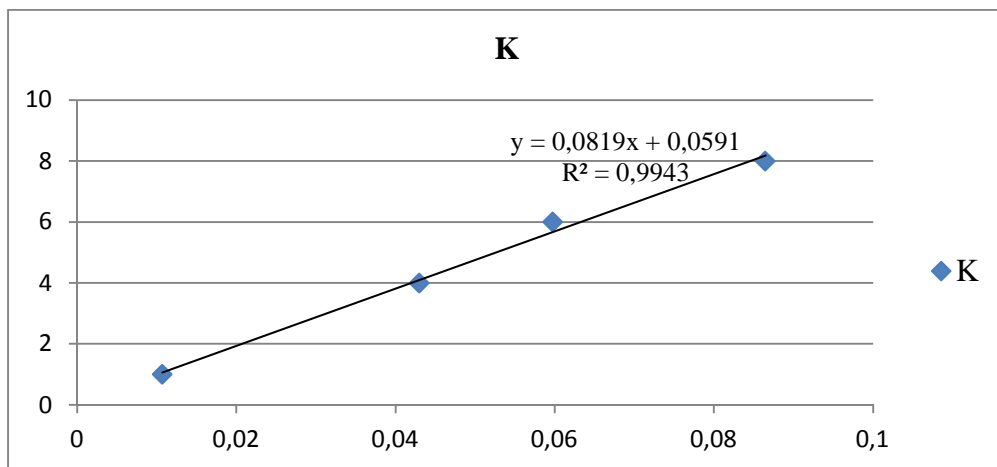


Figure VI- la courbe d'étalonnage du potassium

Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Abd arahmane mira de Bejaia

Faculté de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Résumé

Notre étude s'inscrit dans la perspective d'étendre l'application du procédé de Stabilisation/Solidification au traitement de déchet contenant des métaux lourds en trace.

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

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

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

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

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

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

Nom : Kaci -Amokrane

Prénom : El Akri – Hanane

Promoteur : Mr : MOUSSACEB