

# Programme de recherche commun RECORD/HSMRC sur les problèmes de Stabilisation/Solidification des déchets

*Comportement à la lixiviation à long terme  
Etude expérimentale et modélisation du phénomène*





ETUDE N° 96-0319/2A

**PROGRAMME DE RECHERCHE COMMUN  
RECORD/HSMRC SUR LES PROBLEMES DE  
STABILISATION / SOLIDIFICATION DES DECHETS**

**COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION A LONG TERME  
ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DU PHENOMENE**

**RAPPORT FINAL**

juin 1998

**J. MÉHU** - COOPERATION HSMRC (RUTGER'S UNIVERSITY)  
/ RECORD (POLDEN)

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégialement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :

**RECORD**, Programme de recherche commun RECORD/HSMRC sur les problèmes de Stabilisation/Solidification des déchets. Comportement à la lixiviation à long terme. Etude expérimentale et modélisation du phénomène, 1998, 211 p, n°96-0319/2A.

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)



## **A**

Rappel du contexte et des objectifs du programme  
Rappel du programme de la deuxième année

## **B**

Étude des conditions de solubilisation des polluants :  
Application d'un logiciel de géochimie à l'étude  
des équilibres en phase aqueuse

## **C**

Étude du comportement à la lixiviation  
au sein d'une matrice poreuse reconstituée

## **D**

Application et validation de la démarche expérimentale  
de la première année à l'étude de solidifiats de déchets réels

## **E**

Application de la démarche expérimentale de la première année et  
modélisation des résultats de la lixiviation d'un sol pollué solidifié par  
liant hydraulique



**Rappel du contexte et  
des objectifs du programme**

**Rappel du programme  
de la deuxième année**



# **Rappel du contexte et des objectifs du programme**

En juillet 1993, le HSMRC et l'Association RECORD ont décidé d'initier une collaboration scientifique dans le domaine de la solidification/stabilisation des déchets.

Après un échange de propositions entre Teresa et David Kosson (de Rutgers University, au nom du HSMRC) d'une part, et POLDEN (mandaté par l'association RECORD), d'autre part, un programme a été établi en avril 1994. Une concertation avec les responsables de l'équipe américaine a eu lieu, puis il été soumis à la Direction Scientifique de l'association RECORD. Le lancement effectif de la première année de ce programme a eu lieu fin 1994.

Les principaux objectifs scientifiques retenus pour sa définition ont été :

- une caractérisation physique et chimique approfondie des matériaux solidifiés,
- l'identification des paramètres physiques et chimiques du comportement à la lixiviation,
- le développement de modèles permettant d'intégrer ces paramètres et d'améliorer les modèles existants.

A l'issue de la première année, les tuteurs industriels et la Direction Scientifique de l'Association RECORD ont manifesté leur souhait de poursuivre le programme avec une collaboration et des échanges scientifiques plus effectifs.

C'est l'objet de la deuxième année du programme. Le présent rapport rend compte des résultats de ces travaux. Il a été discuté lors de la réunion des tuteurs qui s'est tenue le 29 avril 1998 dans la salle de réunion de l'Association RECORD du bâtiment CEI à l'INSA de Lyon, de 10 h à 15 h.

# **Rappel du programme de la deuxième année**

## **1 HSMRC (Rutgers University)**

Le programme qui a été soumis à l'approbation du HSMRC par Rutgers University (équipe de David Kosson) est centré sur les principaux objectifs suivants :

- Observation du comportement à la lixiviation de déchets et de sols pollués stabilisés exposés à différents scénarios environnementaux (solution de lixiviation en équilibre avec l'eau des pores, alternance humidification/séchage, carbonatation,...) ;
- Validation d'une batterie de tests de lixiviation issus de la démarche commune avec Hans van der Sloot (ECN, aux Pays-Bas). La plupart de ces tests sont la base des propositions des pays de l'Europe du Nord dans le cadre de la normalisation du comportement à long terme. Un des objectifs de cette démarche est le développement de tests courts.

Le programme américain est moins spécifiquement orienté vers la compréhension et la modélisation des phénomènes de relargage que le programme français, et c'est justement sur ce point que Rutgers University a exprimé sa volonté de collaboration avec l'INSA de Lyon.

Le projet a été accepté par le HSMRC et fait l'objet d'un financement pour les deux années de 83 345 US\$ pour 96/97 et de 85 920 US\$ pour 97/98.

## **2 RECORD/INSA (POLDEN/LAEPSI)**

Le programme de la deuxième année s'articule autour de deux objectifs :

- l'approfondissement de la connaissance concernant la solubilisation des polluants au sein de la matrice et à l'interface solide/liquide,
- la validation de la démarche scientifique de la première année (procédures expérimentales et modélisation) sur des déchets réels, des sols pollués et des matrices artificielles.

Pour cela, le programme de recherche a été le suivant :

- **Étude des conditions de solubilisation des polluants : application d'un logiciel de géochimie à l'étude des équilibres en phase aqueuse (partie B du rapport)**

Une des voies de recherche en développement actuellement dans le domaine des équilibres liquide/solide est l'étude des solubilités dans des milieux aqueux complexes (typiquement dans des lixiviats de déchets) par analogie comportementale simulée d'espèces chimiques dont on connaît les constantes d'équilibre répertoriées dans des bases de données. Des logiciels permettant de calculer les niveaux de solubilité théoriques de telle ou telle espèce dans un milieu aqueux expérimentalement caractérisé sont proposés sur le marché (Geochem Workbench, MINTEQA2, EQ3/6NR,...). Cela permet théoriquement de dresser des hypothèses quant aux paramètres contrôlant la dissolution des différentes phases solides (présentes dans le solide ou se formant dans le milieu aqueux).

Après étude des conditions d'utilisation du logiciel (validation des bases de données, calibrage, prise en main des différentes fonctions), cette approche a été appliquée à des solutions synthétiques contenant les principaux constituants des déchets solidifiés par des liants hydrauliques faisant l'objet du programme.

- **Étude du comportement à la lixiviation au sein d'une matrice poreuse reconstituée (partie C du rapport)**

Des travaux réalisés au sein du LAEPSI depuis deux ans ont abouti à la mise au point d'une démarche expérimentale originale. Celle-ci permet l'étude des paramètres chimiques du relargage de polluants purs ou en mélange dans des contextes chimiques connus obtenus par lixiviation de composés basiques introduits en quantité donnée dans une matrice poreuse artificielle et inerte obtenue par frittage d'une poudre de verre. Cette démarche permet d'explorer et de prédire les tendances comportementales des polluants et de valider et calibrer le modèle couplant dissolution/diffusion. Cette approche a été mise en œuvre pour les objectifs suivants :

- valider les paramètres du modèle dans un système simplifié où l'on maîtrise bien les espèces chimiques en présence,
- balayer un domaine de variation du pH à l'interface plus large sans que cela remette en cause l'hypothèse de base du modèle, à savoir la pérennité de la matrice poreuse,
- étudier plusieurs métaux de comportement analogues mais décalés quant aux différentes valeurs de pH de plus faible solubilité et à différents niveaux de solubilité (plomb, cadmium, zinc).



- **Application et validation de la démarche expérimentale et de la modélisation issue de la première année à l'étude de solidifiats de déchets réels (partie D du rapport) et d'un sol pollué en plomb (partie E du rapport)**

Cette partie du programme concerne :

- d'une part un solidifiat réalisé au laboratoire avec environ 30 % de CPA CEMI (comme la première année), 15 % d'eau (E/C = 0,5) et 55 % d'un mélange à parts égales de cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères et d'un résidu de neutralisation à la chaux d'effluents arséniés dopé avec 10 % de la masse de déchets en PbO.
- d'autre part des sols pollués contenant du plomb dans le cadre du programme américain.

Lors de la réunion des tuteurs industriels (septembre 1997) il a été convenu que le même sol, en provenance de Rutgers University, serait étudié également à l'INSA après solidification à l'aide d'un ciment CPA. L'interprétation des résultats de lixiviation et la démarche de modélisation appliquée a été réalisée en collaboration INSA-Rutgers.

Les procédures expérimentales appliquées sont les suivantes :

- CNA (Capacité de Neutralisation Acide) permettant d'apprécier le pouvoir basique des solidifiats et la solubilité des polluants à l'équilibre aux différents niveaux de pH atteints. Ce test est en cours de normalisation au niveau européen dans le cadre du WG6 du CEN TC 292 sous le nom de "test d'influence du pH en conditions stationnaires".
- EP (Eau des Pores) : étude de macération des solidifiats à l'abri de l'air permettant d'approcher la composition de l'eau des pores.
- Lix E (lixiviation séquentielle d'éprouvettes monolithiques à l'eau déminéralisée) : étude de la dynamique du relargage des polluants dans le contexte chimique évolutif résultant de la lixiviation de la matrice au contact de l'eau (relargage des composés basiques générant un profil de pH à l'interface).
- Lix MA (lixiviation séquentielle d'éprouvettes monolithiques dans un milieu alcalin artificiel) : étude de la dynamique du relargage des polluants dans un contexte chimique imposé par la matrice en quasi-équilibre avec l'eau (pH peu évolutif à l'interface).

### **3 Collaboration scientifique directe INSA/Rutgers**

L'objectif commun aux deux entités scientifiques (INSA et Rutgers) est ici l'application et la validation de la démarche scientifique française (modèle couplant dissolution et diffusion) sur les résultats expérimentaux des programmes français et américain. En effet Rutgers University et l'INSA ont fait un effort d'harmonisation des procédures et, de ce fait, les résultats ont été exploités sur la même base scientifique que ceux du programme RECORD de la première année. Ceci présente l'intérêt d'étendre le domaine d'application du modèle INSA à d'autres matrices que celles étudiées dans le cadre de la première année (en particulier les sols pollués). De plus, cela a permis une bien meilleure communication entre les différentes équipes (et donc de concrétiser l'intérêt des deux organismes financeurs pour de tels programmes de recherche conjoints). Un état d'avancement de ces travaux a été présenté dans le cadre du séminaire RECORD des 2 et 3 juin 1997 à Vernon et un rapport intermédiaire des travaux de Rutgers a été diffusé auprès de l'Association RE.CO.R.D. en janvier 1998.

Les moyens mis en œuvre pour cela ont été, tout d'abord, la prise en charge pour moitié de la présence pendant 6 mois d'un chercheur de l'INSA de Lyon (Florence Sanchez) au sein de l'équipe de David Kosson (de février à juillet 97), ensuite une mission de courte durée dans le courant du déroulement du programme, et enfin un travail d'exploitation et de modélisation des données RUTGERS et INSA pour intégration dans le rapport final de la deuxième année RECORD. Ce travail a été réalisé pendant la mission de Radu Barna à Rutgers en février 1998. Florence Sanchez continue pendant deux années son activité post-doctorale à Rutgers.

Le rapport final de Rutgers University concernant l'étude du sol pollué va être présenté en juillet 1998 à HSMRC et sera également transmis en juillet 1998 à RECORD.



# **Étude des conditions de solubilisation des polluants**

**Application d'un logiciel de géochimie  
à l'étude des équilibres en phase aqueuse**



# Sommaire

<b>1</b>	<b><u>Introduction</u></b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b><u>Présentation du logiciel</u></b>	<b>4</b>
	2.1 Un logiciel en cinq modules	4
	2.2 Les différents aspects de chaque module, présentés sur l'étude du gypse	4
	2.2.1 Rxn	4
	2.2.2 Act2	5
	2.2.3 Tact	6
	2.2.4 React	7
	2.3 Les problèmes de la base de données	9
	2.4 Le cœur du logiciel	9
	2.4.1 Les choix de l'auteur	9
	2.4.2 La modélisation	10
<b>3</b>	<b><u>Interprétations des diagrammes réalisés par Act2</u></b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b><u>Étude de la portlandite et de quelques autres composés</u></b>	<b>15</b>
	4.1 Étude de la solubilité de la portlandite en fonction de la température	15
	4.2 Étude de la solubilité de la portlandite dans des solutions enrichies en NaOH ou en KOH	17
	4.3 Étude de la solubilité de la portlandite dans des solutions enrichies en NaCl ou en KCl	20
	4.4 Solubilité et dioxyde de carbone	20
<b>5</b>	<b><u>Essais de mélanges de produits se rapprochant des déchets étudiés</u></b>	<b>23</b>
	5.1 Première série d'essais	23
	5.2 Deuxième série d'essais	27
	5.3 Confrontation des deux modèles de calcul lors de l'ajout de CO <sub>2(aq)</sub> aux solutions étudiées	30
	5.4 Conclusion	30
<b>6</b>	<b><u>Conclusions</u></b>	<b>31</b>
<b>7</b>	<b><u>Références bibliographiques</u></b>	<b>32</b>

# **1 Introduction**

Les mécanismes qui gouvernent le relargage des espèces solubles sont extrêmement complexes. Ils nécessitent de longues études pour pouvoir être rapprochés par un modèle. Les études menées ces dernières années concernent surtout les phénomènes de transport. Les phénomènes de dissolution-précipitation peuvent être des processus limitatifs et par conséquent leur étude s'impose. L'approche physico-chimique du relargage couplée avec des modèles de transport appropriés est l'objectif visé actuellement par les chercheurs. De nouvelles perspectives s'ouvrent avec l'utilisation d'outils informatiques spécialisés tels que des logiciels de modélisation des équilibres physico-chimiques.

Notre choix s'est porté sur "Geochemist's Workbench <sup>TM</sup>" (GWb).

Le travail présenté ci-après comporte deux volets :

- la "découverte" du logiciel de modélisation géochimique,
- la validation du logiciel : comparaison des données expérimentales concernant des cas simples d'équilibres solide ; solution avec des résultats de simulation.

## 2 Présentation du logiciel

### 2.1 Un logiciel en cinq modules

Le code "Geochemist's Workbench™" (GWb) est un logiciel de modélisation géochimique divisé en cinq sous-programmes : (Rxn, Act2, Tact, React, Gtplot). On s'attachera donc à montrer brièvement quelles sont les applications de chaque module. La suite de l'exposé comprendra quelques exemples d'utilisation de ces différentes parties. Le fil conducteur de cette démonstration est le gypse ( $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ). Ce produit naturel permet d'utiliser les différentes ressources du code.

### 2.2 Les différents aspects de chaque module, présentés sur l'étude du gypse

#### 2.2.1 Rxn

Ce programme d'écriture automatique des réactions calcule aussi les constantes d'équilibre à différentes températures. Ce programme n'a pas de sortie graphique. Cette présentation donne simplement quelques éléments au lecteur pour comprendre la richesse, la diversité et la complexité des instructions utilisées et des résultats obtenus.

Nous présentons ci-dessous les résultats affichés par l'ordinateur; pour la réaction de dissolution du gypse dans l'eau, tels qu'ils sont visibles par l'utilisateur du programme.

```
Gypsum = Ca++ + SO4-- + 2*H2O
Log K's :
      0 C: -4.5331      150 C: -5.4299
      25 C: -4.4823     200 C: -6.1266
      60 C: -4.6094     250 C: -7.0386
      100 C: -4.9035    300 C: -8.3003

Polynomial fit :
log K = -4.529 + .003863*T - .0001039*T^2 + 3.413e-7*T^3 - 5.924e-10*T^4

Equilibrium equation :
log K
= log a[Ca++] + log a[SO4--] + 2*log a[H2O]

Gypsum = Anhydrite + 2*H2O

Log K's :
      0 C: -0.4288      150 C: 0.8442
      25 C: -0.1759     200 C: 1.1563
      60 C: 0.1493      250 C: 1.4258
      100 C: 0.4816     300 C: 1.6595
```

Polynomial fit :

$$\log K = -.429 + .01051*T - 1.518e-5*T^2 + 1.182e-8*T^3 - 2.021e-12*T^4$$

Assumptions implicit in equilibrium equation :

$$\text{activity of H}_2\text{O} = 10^0$$

Equilibrium equation :

$$\log K = 0$$

Reaction is in equilibrium at 43.51 C

Products favored above this temperature

Cette page montre d'abord la réaction de dissolution, puis les valeurs de la constante d'équilibre qui sont en mémoire. Pour les températures qui ne sont pas indiquées, le logiciel approche la constante d'équilibre par la fonction présentée sous le nom de "Polynomial fit". L'équation d'équilibre mettant en jeu les minéraux est ensuite présentée. On peut l'affiner en donnant une valeur de l'activité de l'eau et en demandant d'intégrer le pH, si celui-ci intervient dans l'équation.

On obtient les réactions équilibrées, soit par éléments, soit par composés qui nous intéressent. Cette partie, la plus simple en apparence, permet de préciser les zones graphiques obtenues avec les autres modules, en apportant des informations chiffrées.

### 2.2.2 Act2

Grâce à sa partie graphique, ce logiciel permet de tracer des diagrammes activité/activité, ou des chemins réactionnels. Il peut notamment donner des diagrammes de types Pourbaix (Eh-pH).

La figure 1 montre le cas du gypse. Le logiciel donne les zones de prédominance des différentes espèces suivant l'activité (c'est-à-dire, par approximation, suivant la concentration) des ions calcium et des ions sulfates dans l'eau.

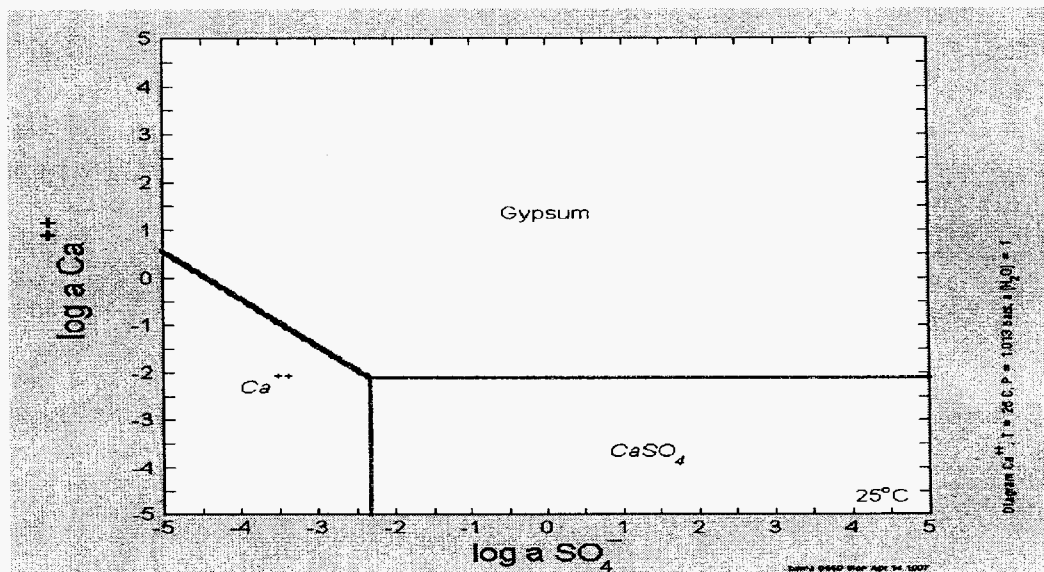


Figure 1

### Zones de prédominance des espèces suivant les activités en calcium et en sulfate

La répartition des espèces peut être étudiée en fonction de différents paramètres tels que le pH, les pressions partielles de l'oxygène ou du dioxyde de carbone, ou tout autre concentration d'une espèce solide. Une sortie alphanumérique est également possible.

#### 2.2.3 Tact

Cette partie calcule et trace des graphiques température/activité. La gamme de température s'étend de 0 à 300 °C. Cette Température n'est malheureusement pas assez élevée pour suivre la transformation des matériaux lors de la fabrication des ciments à 1450 °C.

Ainsi, pour l'étude du gypse, on obtient le diagramme présenté dans la figure 2. Il montre l'influence de la température sur la stabilité des espèces. Il faut préciser que la pression suit l'évolution de la courbe liquide-vapeur de l'eau. Une sortie alphanumérique semblable à celle de Act2 est également disponible. Elle permet d'avoir plus de précision que celle apportée par une simple lecture du graphique.

Selon les mêmes principes que dans Act2, les sorties graphiques peuvent intégrer plusieurs paramètres, que l'on peut modifier, ajouter ou supprimer (ajout d'espèces en solution, influence des pressions partielles de certains gaz).

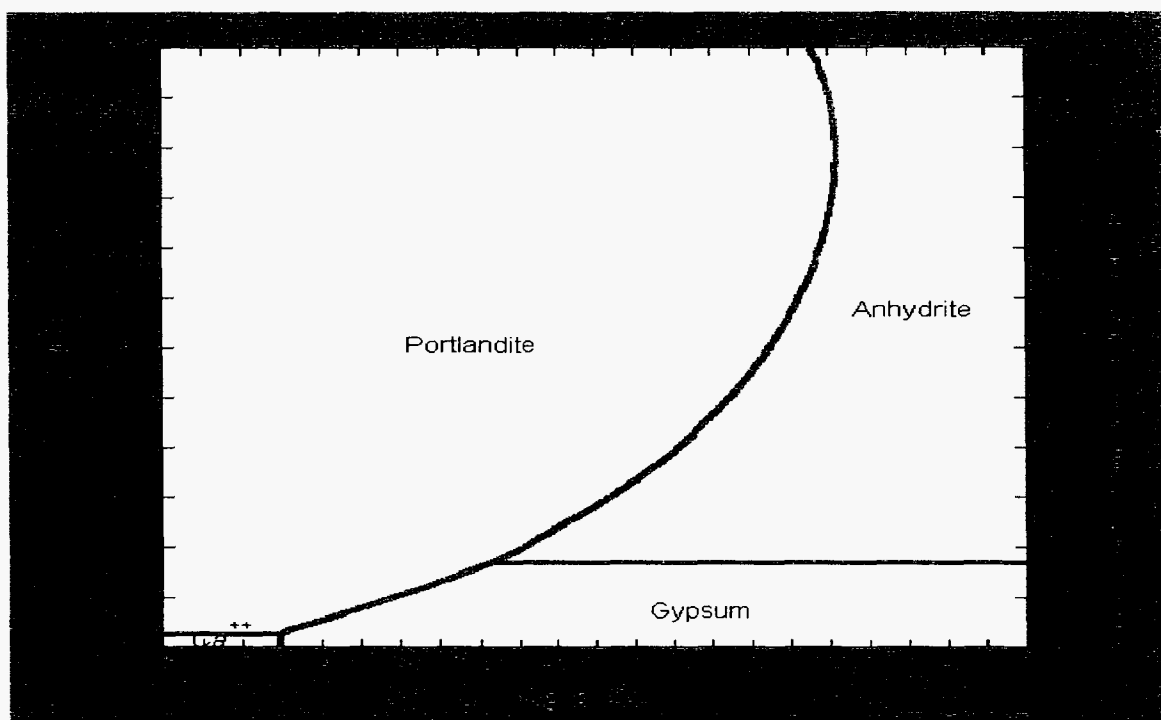


Figure 2  
Zones de prédominance des espèces sous l'influence de la température

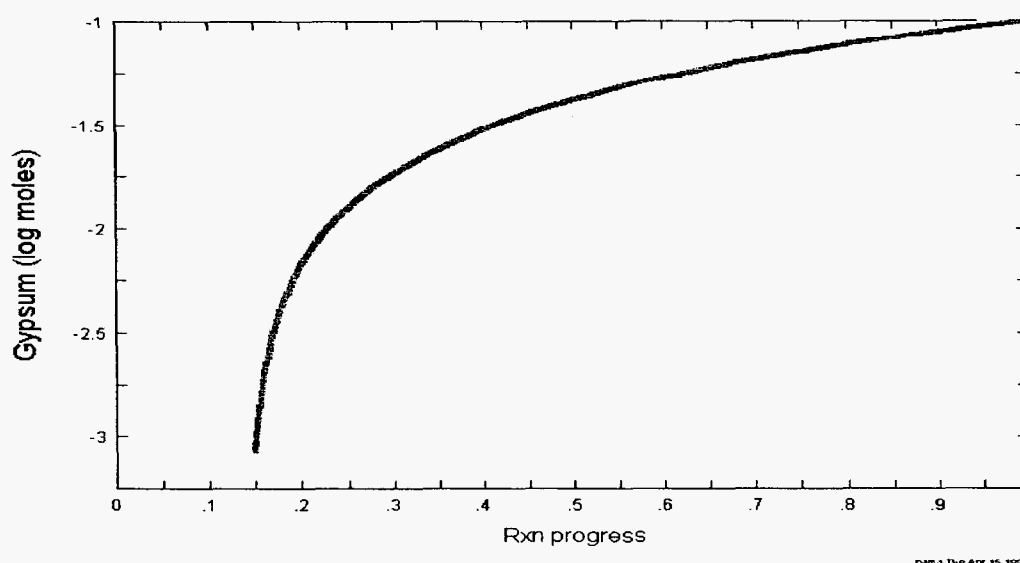


## 2.2.4 React

Ce module calcule la spéciation des solutions, des chemins réactionnels pour les systèmes composés de fluides, de minéraux, et de gaz.

Les possibilités de ce code sont énormes, mais très complexes à utiliser. Les instructions à donner sont compliquées pour obtenir un résultat précis.

La figure 3 montre le cas du gypse.



**Figure 3**  
**Evolution de la quantité de gypse présent sous forme de précipité dans la solution au cours de la réaction (Figure obtenue grâce à Gtplot)**

Sur l'axe des abscisses "Rxn progress" indique le pas d'avancement de la réaction. Dans le cas présent, le programme simule l'ajout de 20 g de gypse dans un litre d'eau. Donc, "0,1 Rxn", correspond à l'ajout de 2 g de gypse dans l'eau. Ainsi, ce graphique permet de dire que la solubilité du gypse est de 3 g/l environ. En effet, le précipité de gypse apparaît à "0,15 Rxn". A l'aide de ce genre de représentation, on peut suivre au cours de la réaction l'évolution du pH, des concentrations des espèces en solution, des fugacités, de l'indice de saturation des minéraux.

Afin de compléter les informations, une page de la sortie alphanumérique (Rxn = 1) est donnée ci-dessous. Les commentaires écrits en italique ont été ajoutés afin d'expliquer les résultats. L'étude de la page qui correspond à l'apparition du précipité de gypse permet d'affiner les observations faites sur le graphe. La précipitation est en fait obtenue pour l'ajout de 2,92 g de gypse.

Step # 100 Xi = 1.0000Xi est le pas de calcul, un calcul est fait de 0.01 en 0.01 Xi  
Xi = 1 = fin du calcul

Temperature = 25.0 C Pressure = 1.013 bars

pH = 7.064

Ionic strength = .049259 Force ionique définie par l'équation du rapport

Activity of water = 1.000000

Solvent mass = 1.000597 kg

Solution mass = 1.002860 kg

Solution density = 1.013 g/cm3

Chlorinity = .000000 molal Concentration en ion chlorure

Dissolved solids = 2256. mg/kg sol'n Masse de solide dissous en mg par kg de solution

Reactants	moles remaining	moles reacted	grams reacted	cm3 reacted	
Gypsum	.1581E-15	.1162	20.00	8.676	Partie indiquant les quantités de ce qui a été ajouté dans la solution

Minerals in system	moles	log moles	grams	volume (cm3)	Indique le poids des précipités
Gypsum	.9958E-01	-1.002	17.15	7.438	
(total)			17.15	7.438	

Aqueous species	molality	mg/kg sol'n	act. coef.	log act.	
Ca++	.1231E-01	492.4	.4856	-2.2233	
SO4--	.1231E-01	1180.	.4473	-2.2590	
CaSO4(aq)	.4254E-02	577.8	1.0000	-2.3712	
OH-	.1437E-06	2439E-02	.8158	-6.9308	
H+	.1005E-06	.1011E-03	.8580	-7.0643	
HSO4-	.5517E-07	.5343E-02	.8207	-7.3442	
CaOH+	.1193E-07	.6798E-03	.8207	-8.0090	
(only species > 1e-8 molal listed)					Par défaut le logiciel liste les ions dont la concentration dépasse 1.10 <sup>8</sup> molal

Mineral saturation states	log Q/	log Q/K	Explication de cet indice plus loin
Gypsum	.0000 sat	Bassanite	- .8208
Ice	-.1387	CaSO4:0.5H2O(bet	- .9889
Anhydrite	-.1759		
(only minerals with log Q/K > -3 listed)			

Gases	fugacity	log fug
H2O(g)	.2598E-01	-1.585

Original basis	In fluid total moles	moles	mg/kg	Sorbed moles	mg/kg
- <i>Cette partie est peu évidente à lire tout de suite. Bien que le titre de ce paragraphe soit "in fluid", la première colonne exprime la quantité totale de moles (en solution et sous forme solide). Les autres colonnes se rapportent aux ions dissous (l'indication mg/kg correspond en fait à mg/kg de solution).</i>					
Ca <sup>++</sup>	.1162	.1658E-01	662.5		
H <sup>+</sup>	.0000	.1059E-21	.1065E-18		
H <sub>2</sub> O	55.74	55.54	.9977E+06		
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	.1162	.1658E-01	1588.		
Elemental composition					
	total moles	In fluid moles	mg/kg	Sorbed moles	mg/kg
Calcium	.1162	.1658E-01	662.5		
Hydrogen	111.5	111.1	.1116E+06		
Oxygen	56.21	55.61	.8872E+06		
Sulfur	.1162	.1658E-01	530.1		

## 2.3 Les problèmes de la base de données

Le logiciel repose sur des bases de données thermodynamiques en partie vérifiables par comparaison des diagrammes Eh-pH calculés, avec les diagrammes Pourbaix. La première base livrée avec le logiciel contenait 646 espèces en solution, 624 minéraux et 10 gaz. Une nouvelle base récupérée par Internet compte 1440 espèces en solution, 1122 minéraux et 93 gaz.

En vérifiant la nouvelle base, de très légères différences pour la solubilité de certains produits ont été observées. La nouvelle base n'est donc pas faite par ajout d'informations à l'ancienne. Elle a été complètement renouvelée.

## 2.4 Le cœur du logiciel

### 2.4.1 Les choix de l'auteur

Après la présentation des différents modules du logiciel GWb, il est nécessaire de s'intéresser à la philosophie du logiciel et aux modèles mathématiques employés pour rendre compte d'une réalité très complexe.

L'auteur s'est donné trois règles pour établir la base de calcul :

- La base de calcul doit permettre de former par combinaisons tous les composants considérés par le logiciel ;
- Le nombre de composants doit être minimum pour satisfaire la première règle ;

- Les composants doivent être linéairement indépendants.

La base de calcul est donc plus restreinte que la base de donnée.

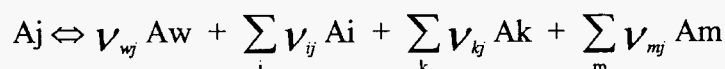
Les choix faits par l'auteur peuvent aboutir à des paradoxes, si on ne les connaît pas tous. Ainsi, des masses négatives peuvent apparaître pour les ions  $H^+$ , dans le cas de solutions alcalines. En effet, le logiciel considère la réaction :  $H_2O - H^+ \Leftrightarrow OH^-$ .

Une fois ces bases de données préparées, il faut les manipuler suivant les règles des réactions chimiques, dont on rappelle ici les fondements.

### 2.4.2 La modélisation

Pour écrire les réactions chimiques, C. Bethke utilise (Cf. [2] dans les références bibliographiques) la nomenclature suivante :

$A_w$	Activité de l'eau
$A_i$	Activité des espèces de la base de calcul
$A_j$	Activité des espèces de la base de donnée
$A_k$	Activité des minéraux
$A_m$	Activité des gaz
$v_{wj}$	Nombre de mole d'eau entrant dans la réaction pour former $A_j$
$v_{ij}$	Nombre de mole des espèces de la base de calcul entrant dans la réaction pour former $A_j$
$v_{kj}$	Nombre de mole de minéraux entrant dans la réaction pour former $A_j$
$v_{mj}$	Nombre de mole de gaz entrant dans la réaction pour former $A_j$
$f$	Fugacité des gaz
$m_j$	Molalité des espèces de la base
$m_i$	Molalité des espèces de la base de calcul



Équation 1

Pour chaque espèce, on considère la réaction précédente avec une constante d'équilibre  $K_j$ . On peut donc écrire la loi d'action de masse sous la forme :

$$m_j = \frac{1}{k_j \gamma_j} \left[ a_w^{v_{wj}} \cdot \prod_i (\gamma_i m_i)^{v_{ij}} \cdot \prod_k a_k^{v_{kj}} \cdot \prod_m f_m^{v_{mj}} \right]$$

Équation 2

Pour chaque calcul, on essaie d'obtenir l'électroneutralité de la solution. Pour remplir cette condition, le logiciel ajuste la concentration en ion  $Cl^-$ . C'est l'ion choisi par défaut par le programme.

Le code travail en molalité (moles/kg de solvant) et donne les résultats en utilisant l'activité :

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i$$

Équation 3

Où :

$a_i$  : activité

$\gamma_i$  : coefficient d'activité

$m_i$  : molalité

Dans les solutions diluées, on peut faire l'approximation suivante :  $\gamma \approx 1$  d'où  $a_i = m_i$ . Dans certains cas étudiés, cette condition n'était pas remplie.

La méthode de modélisation des réactions chimiques employée par défaut est celle de Debye-Huckel (D-H). Cette méthode assigne des coefficients à chaque espèce en solution. L'activité des espèces est calculée en utilisant la force ionique.

Deux autres théories semblables à celle de Debye-Huckel sont disponibles dans le logiciel. (Pitzer et Harvie\_Möller\_Wear).

En fait, le code utilise le modèle B-dot, basé sur une extension de la formule de Debye-Huckel :

$$\log \gamma_i = -\frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + b_i B \sqrt{I}} + C I$$

Équation 4

Où :

I est la force Ionique définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Équation 5

$C_i$  : est la concentration de l'espèce i

$z_i$  : est la charge de l'espèce considérée

A, b, B sont des paramètres variables avec la température.

Le programme utilise aussi un index de saturation  $S_i = \text{Log } Q/K$

Où :

Q est le produit des activités

K est la constante d'équilibre.

Quand  $Q = K$ , on observe la précipitation. C'est-à-dire  $S_i = 0$ .

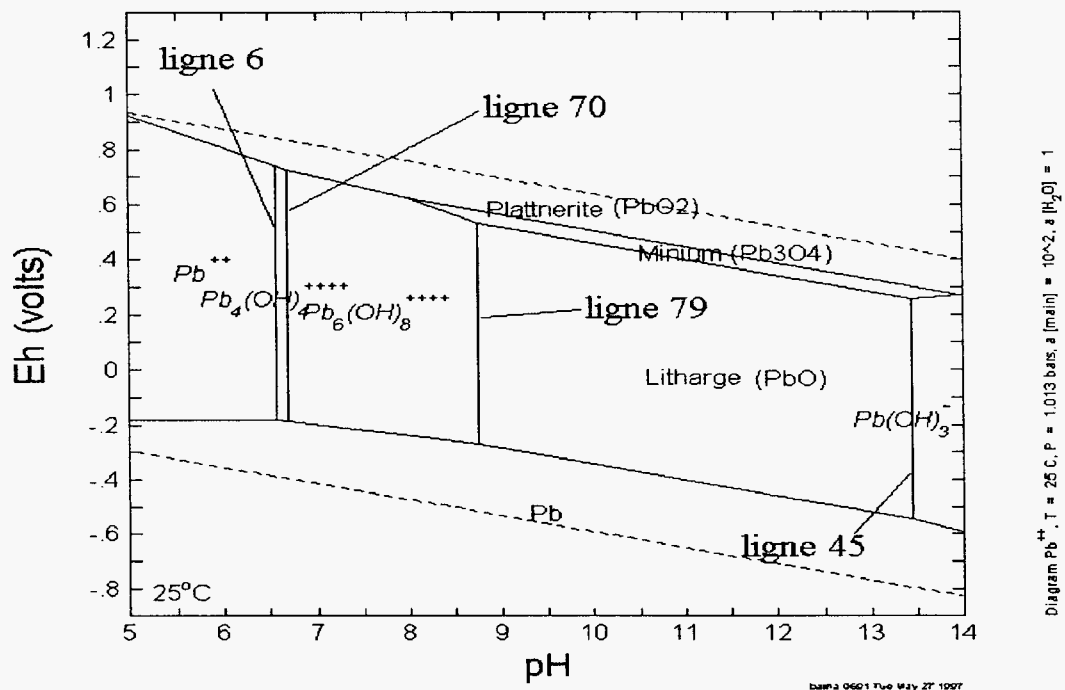
Si le minéral considéré est sous-saturé, il ne précipite pas encore,  $S_i < 0$ . En cas de sur-saturation,  $S_i > 0$ .

### 3 Interprétations des diagrammes réalisés par Act2

#### Étude du plomb

La figure 4 et le fichier alphanumérique joint montrent le diagramme de type Pourbaix pour le plomb (concentration en  $Pb^{++} = 0,01 \text{ mol/l}$ ).

Les espèces considérées pour le calcul sont peu communes. Quelques exemples de calculs sont illustrés ci-après.



**Figure 4**  
**Diagramme Pourbaix du Pb**

--Act2, Run number 0765-- (Act2 (c) 1989-95 Craig M. Bethke, all rights reserved)  
Temperature is 25 C; Pressure is 1.013 bars  
pH plotted on the X axis from 0 to 14  
Eh (volts) (swapped for O2(aq)) plotted on the Y axis from - .8 to 1.2  
Stability limits of water

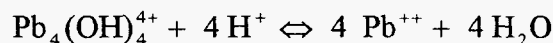
Reaction	Log K	Equation
$H_2(g) = 2e^- + 2H^+$	-0.000351	$Y = -.05916 * X - .0001556$
$O_2(g) + 4e^- + 4H^+ = 2H_2O$	83.11	$Y = -.05916 * X + 1.229$

Calculating diagram for  $Pb^{++}$

Basis species	Activity/Fugacity
$Pb^{++}$	.01 (main species)
$H_2O$	1 (solvent)
$e^-$	-on Y-axis-
$H^+$	-on X-axis-

Species and minerals in main system		Reaction	Log K
	Activity		
(1) Pb <sup>++</sup>	.01	Pb <sup>++</sup> = Pb <sup>++</sup>	0.0000
(2) Pb <sup>++++</sup>	.01	Pb <sup>++++</sup> + 2*e <sup>-</sup> = Pb <sup>++</sup>	57.1821
(3) Pb(OH) <sub>2</sub> (aq)	.01	Pb(OH) <sub>2</sub> (aq) + 2*H <sup>+</sup> = Pb <sup>++</sup> + 2*H <sub>2</sub> O	17.0902
(4) Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	.01	Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 3*H <sup>+</sup> = Pb <sup>++</sup> + 3*H <sub>2</sub> O	28.0852
(5) Pb <sub>2</sub> OH <sup>+++</sup>	.005	Pb <sub>2</sub> OH <sup>+++</sup> + H <sup>+</sup> = 2*Pb <sup>++</sup> + H <sub>2</sub> O	6.3951
(6) Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>+++</sup>	.003333	Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>+++</sup> + 4*H <sup>+</sup> = 3*Pb <sup>++</sup> + 4*H <sub>2</sub> O	23.8803
(7) Pb <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>++++</sup>	.0025	Pb <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>++++</sup> + 4*H <sup>+</sup> = 4*Pb <sup>++</sup> + 4*H <sub>2</sub> O	20.8803
(8) Pb <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>++++</sup>	.001667	Pb <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>++++</sup> + 8*H <sup>+</sup> = 6*Pb <sup>++</sup> + 8*H <sub>2</sub> O	43.5606
(9) PbOH <sup>+</sup>	.01	PbOH <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> = Pb <sup>++</sup> + H <sub>2</sub> O	7.6951
(10) Litharge	1	Litharge + 2*H <sup>+</sup> = Pb <sup>++</sup> + H <sub>2</sub> O	12.6388
(11) Massicot	1	Massicot + 2*H <sup>+</sup> = Pb <sup>++</sup> + H <sub>2</sub> O	12.8210
(12) Minium	1	Minium + 2*e <sup>-</sup> + 8*H <sup>+</sup> = 3*Pb <sup>++</sup> + 4*H <sub>2</sub> O	73.4406
(13) Pb	1	Pb = Pb <sup>++</sup> + 2*e <sup>-</sup>	4.1852
(14) Plattnerite	1	Plattnerite + 2*e <sup>-</sup> + 4*H <sup>+</sup> = Pb <sup>++</sup> + 2*H <sub>2</sub> O	49.2160
(15) Pb(g)	1.013	Pb(g) = Pb <sup>++</sup> + 2*e <sup>-</sup>	32.6071

Solid-Aqueous Diagram						
	pH(1)	Eh (1)	pH(2)	Eh (2)	Equation	Type
Pb <sup>++</sup>	4.830	0.944	6.570	0.738	13	Upper
	3.090	-0.183	6.570	-0.183	12	Lower
	6.570	-0.183	6.570	0.738	6	Right
Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	13.446	0.255	13.973	0.271	47	Upper
	13.973	0.271	14.000	0.270	49	Upper
	13.446	-0.545	14.000	-0.595	48	Lower
	13.446	-0.545	13.446	0.255	45	Left
	6.570	0.738	6.683	0.728	76	Upper
Pb <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>++++</sup>	6.570	-0.183	6.683	-0.186	75	Lower
	6.570	-0.183	6.570	0.738	6	Left
	6.683	-0.186	6.683	0.728	70	Right
	6.683	0.728	7.973	0.626	83	Upper
	7.973	0.626	8.763	0.532	81	Upper
Pb <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>++++</sup>	6.683	-0.186	8.763	-0.268	82	Lower
	6.683	-0.186	6.683	0.728	70	Left
	8.763	-0.268	8.763	0.532	79	Right
	8.763	0.532	13.446	0.255	92	Upper
	8.763	-0.268	13.446	-0.545	93	Lower
Litharge	8.763	-0.268	8.763	0.532	79	Left
	13.446	-0.545	13.446	0.255	45	Right
	7.973	0.626	13.973	0.271	101	Upper
Minium	7.973	0.626	8.763	0.532	81	Lower
	8.763	0.532	13.446	0.255	92	Lower
	13.446	0.255	13.973	0.271	47	Lower
Pb	3.090	-0.183	6.570	-0.183	12	Upper
	6.570	-0.183	6.683	-0.186	75	Upper
	6.683	-0.186	8.763	-0.268	82	Upper
	8.763	-0.268	13.446	-0.545	93	Upper
	13.446	-0.545	14.000	-0.595	48	Upper
Plattnerite	4.830	0.944	6.570	0.738	13	Lower
	6.570	0.738	6.683	0.728	76	Lower
	6.683	0.728	7.973	0.626	83	Lower
	7.973	0.626	13.973	0.271	101	Lower
	13.973	0.271	14.000	0.270	49	Lower



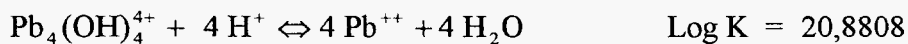
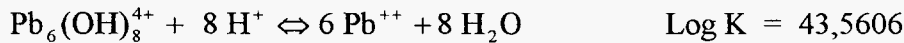
$$K = \frac{(\text{Pb}^{++})^4}{[\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+} (\text{H}^+)^4]} = 10^{20,8803}$$

ligne 6

Si [Pb<sup>++</sup>] = 0,01 mol/l, et [Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>] = 0,0025 mol/l et que l'on reporte ces valeurs dans l'équation de la ligne 6, on obtient : pH = 6,57 qui est aussi la valeur donnée par le logiciel.

Ainsi, il faut noter que lorsque l'on impose une activité de 0,01 mol/l en ion plombeux (Pb<sup>++</sup>), pour l'équilibre de Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>, l'activité retenue est 0,01 / 4 = 0,0025, soit une activité totale en plomb de 0,01, idem pour [Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup>] = 0,01/6 = 0,0017. Pour les autres espèces solides, le calcul retrouve bien le minium (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) mais considère aussi la plattnerite (PbO<sub>2</sub>), non pris en compte par Pourbaix, faute de données.

Pour la ligne 70, on considère les réactions (g) et (h).



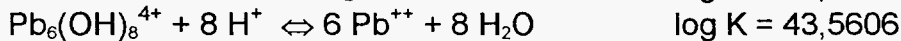
Par différence de 2 × (h) - 3 × (g) pour éliminer Pb<sup>++</sup>, on obtient:



$$K = \frac{[\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}]^3}{[\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}]^2 (\text{H}^+)^4} \quad \text{ligne 70}$$

en prenant [Pb<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>] = 0,0025 mol/l et [Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup>] = 0,01 / 6 = 0,00167 mol/l, on obtient conformément au logiciel : pH = 6,683.

Pour la limite suivante, on utilise les réactions (j) et (h) :

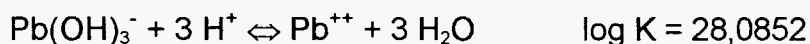


Par différence de (h) - 6 × (j) pour éliminer Pb<sup>++</sup>, on obtient :

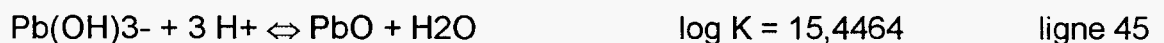


en prenant [Pb<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub><sup>4+</sup>] = 0,01 / 6 = 0,00167 mol/l, on obtient conformément au logiciel : pH = 8,763

Pour le dernier équilibre en milieu basique, on considère les réactions (d) et (j)



Par différence de (d) - (j) pour éliminer Pb<sup>++</sup>, on obtient :



en prenant [Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 0,01 / 3 = 0,00333 mol/l, on obtient conformément au logiciel : pH = 13,446

Ce résultat est très proche de 13,36 donné par Pourbaix. Ce léger écart vient des différences dans les données utilisées par chaque calcul. Pour les autres limites, les écarts observés peuvent avoir une explication supplémentaire, comme une différence des espèces prises en compte d'un diagramme à l'autre. Ces quelques remarques poussent à la prudence sur l'utilisation des diagrammes Eh-pH calculés.



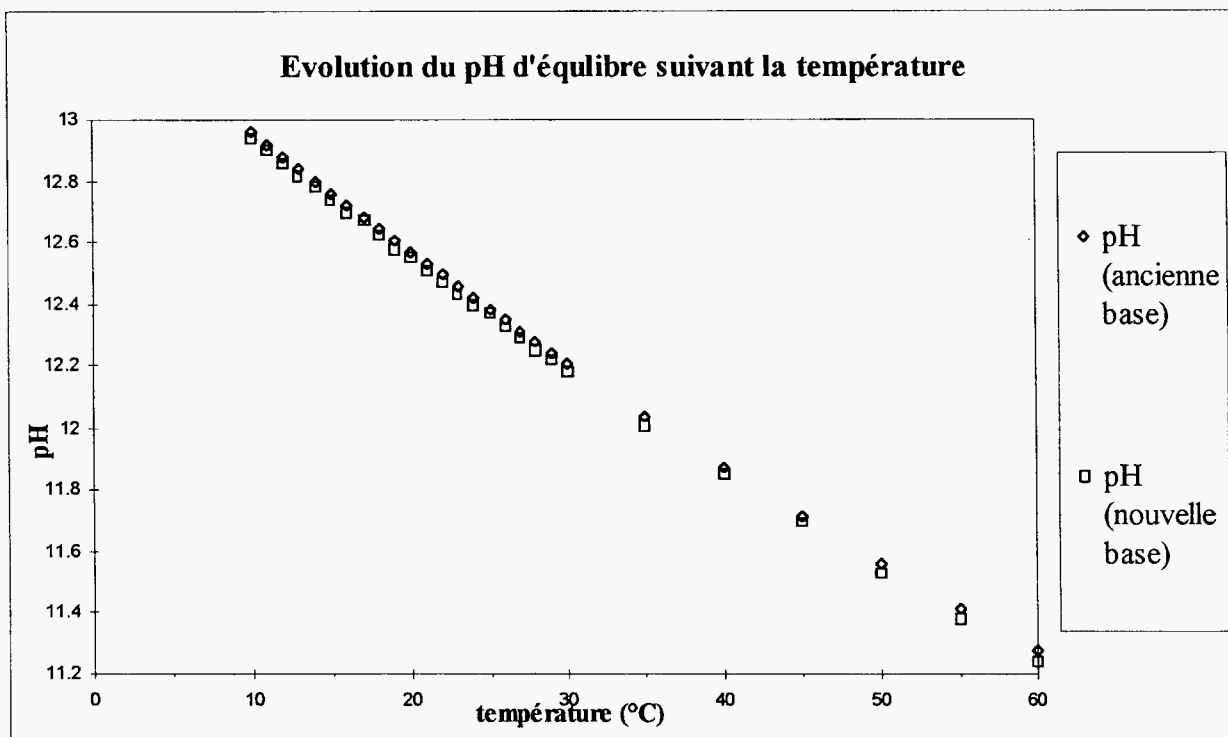
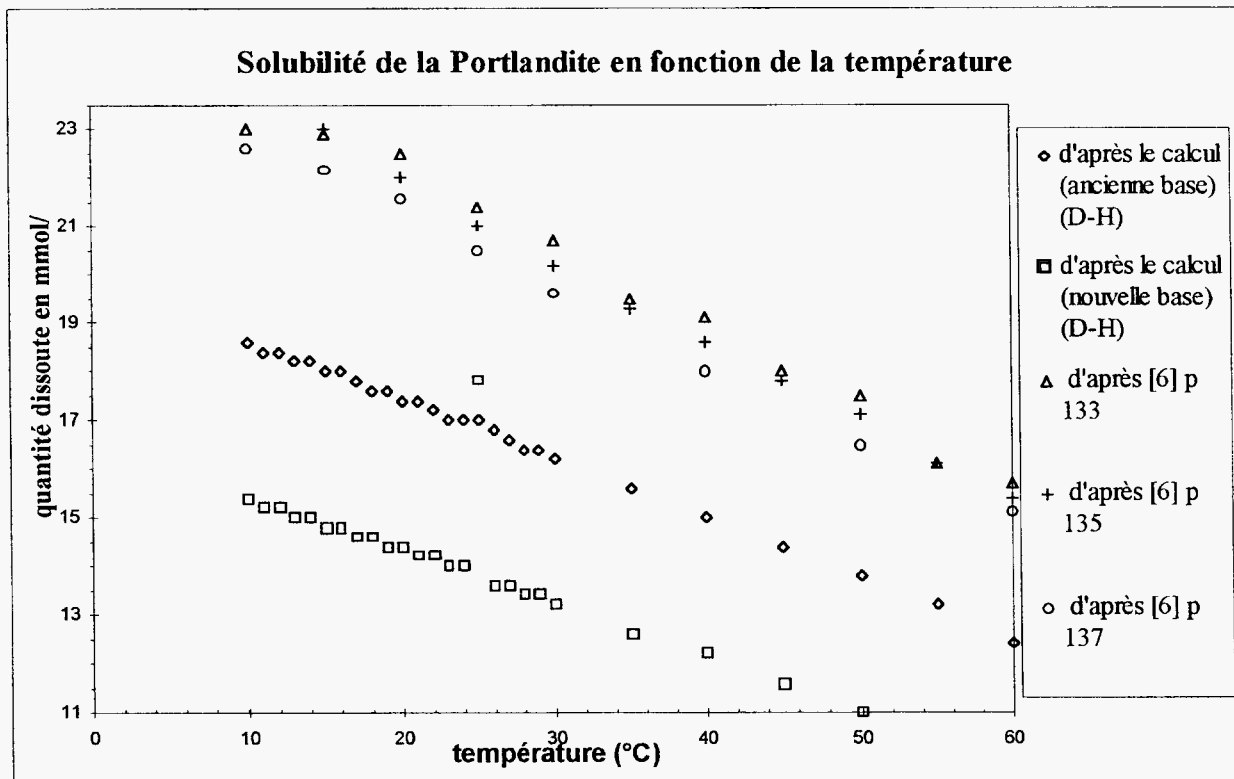
## **4 Étude de la portlandite et de quelques autres composés**

### **4.1 Étude de la solubilité de la portlandite en fonction de la température**

Le premier travail sur ce logiciel a porté sur la solubilité de la portlandite en fonction de la température. La figure 5 synthétise le résultat de ces modélisations.

Dans la nouvelle base, la solubilité de la portlandite est un peu moins grande. Mais dans les deux cas, la solubilité de la portlandite augmente avec la baisse de la température. Cette augmentation est à rapprocher de la baisse du pH à la saturation avec la hausse de la température. Les deux évolutions (pH et solubilité) sont quasiment linéaires. Les calculs sont proches des résultats de manipulations réelles trouvés dans la littérature. On remarque déjà une différence entre les bases de données exploitées par l'ordinateur. L'écart avec les sources bibliographiques (référence [6]) est inférieur à 20 %. Dans les deux cas, la solubilité de la portlandite est meilleure à basse température.

Les résultats de la littérature sont issus du livre [6] de la liste des références bibliographiques.



**Figure 5**  
**Étude de la solubilité de la portlandite en fonction de la température**

## **4.2 Étude de la solubilité de la portlandite dans des solutions enrichies en NaOH ou en KOH**

Le graphique de la figure 6 montre un bon accord entre les données de la littérature et les valeurs calculées pour les solutions enrichies en KOH ou NaOH. Ceci est vrai pour des solutions diluées. Quand la quantité d'ions dissous augmente les résultats sont moins fiables.

Ainsi pour la solution enrichie en sodium on a avec le modèle (D-H) :

$$0,76 \leq \frac{Ca^{++} \text{ calculé}}{Ca^{++} \text{ bibliographie}} \leq 1,41$$

C'est le rapport de la quantité de calcium ajouté pour obtenir la précipitation de la portlandite par calcul sur la quantité de calcium ajouté vue dans la littérature pour obtenir la précipitation de la portlandite.

Pour retrouver les essais de la littérature, se reporter au livre [6].

Pour la solution enrichie en potassium, (toujours avec D-H), on a :

$$0,43 \leq \frac{Ca^{++} \text{ calculé}}{Ca^{++} \text{ bibliographie}} \leq 0,76$$

avec le modèle H-M-W, les résultats sont respectivement :

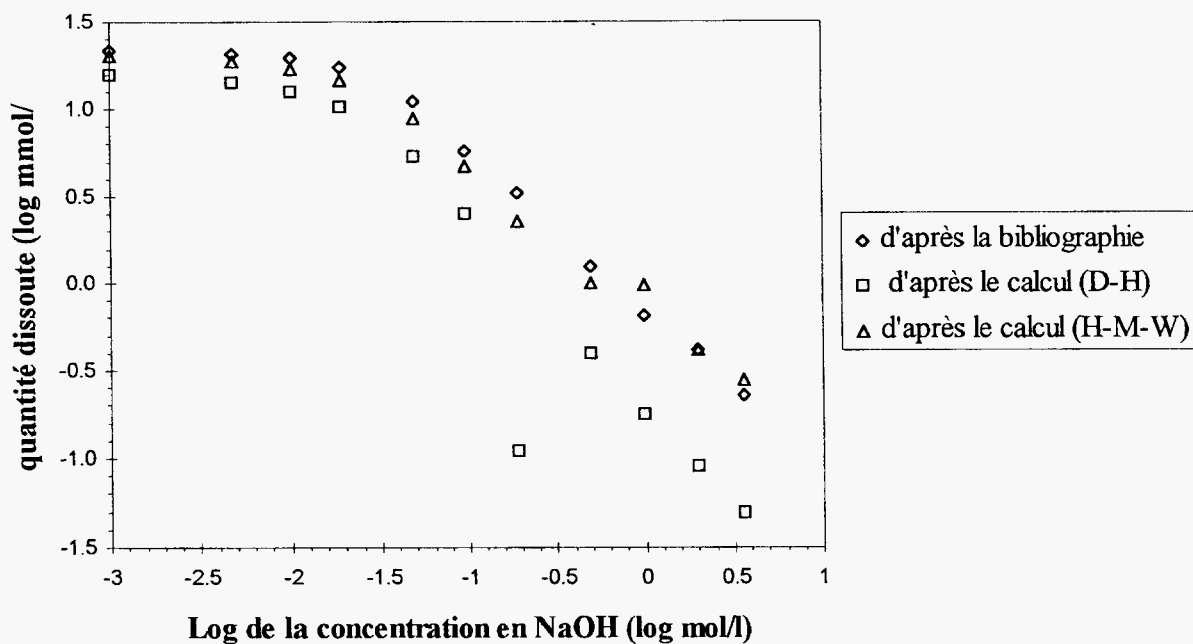
$$0,70 \leq \frac{Ca^{++} \text{ calculé}}{Ca^{++} \text{ bibliographie}} \leq 1,51 \quad \text{pour la solution enrichie en sodium}$$

$$0,72 \leq \frac{Ca^{++} \text{ calculé}}{Ca^{++} \text{ bibliographie}} \leq 1,17 \quad \text{pour la solution enrichie en potassium}$$

Quand l'erreur devient trop importante pour les solutions riches en ions, il faudrait utiliser le modèle de H-M-W. Malheureusement, les bases de données disponibles pour ce modèle ne sont pas les mêmes que pour (D-H). La base plus complète téléchargée n'est donc pas utilisable. Le nombre d'espèces reconnues par le modèle H-M-W est très faible (16 espèces en solution, 51 solides, 1 gaz).

Aucune base de données plus importante n'est disponible pour le moment sur Internet pour le modèle H-M-W. Les comparaisons entre les deux méthodes sont donc délicates. Il est difficile de faire la part des choses entre les différences portant sur les données thermodynamiques utilisées et les différences de calcul. Pour le cas présent, la modélisation par H-M-W donne des résultats plus proches de la littérature pour la solubilité (ou semble mieux suivre l'évolution de ce paramètre suivant la teneur en KOH, ou NaOH dans la solution), mais le pH est surévalué.

### Solubilité de la portlandite dans une solution enrichie en NaOH



### Solubilité de la portlandite dans une solution enrichie en KOH

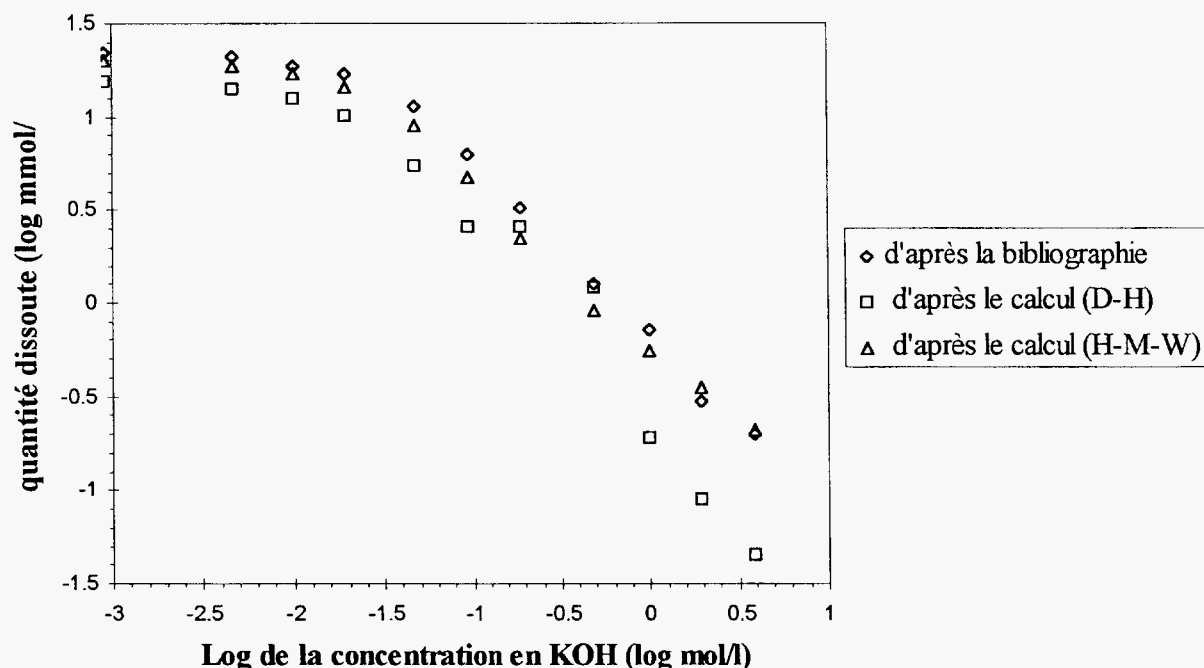
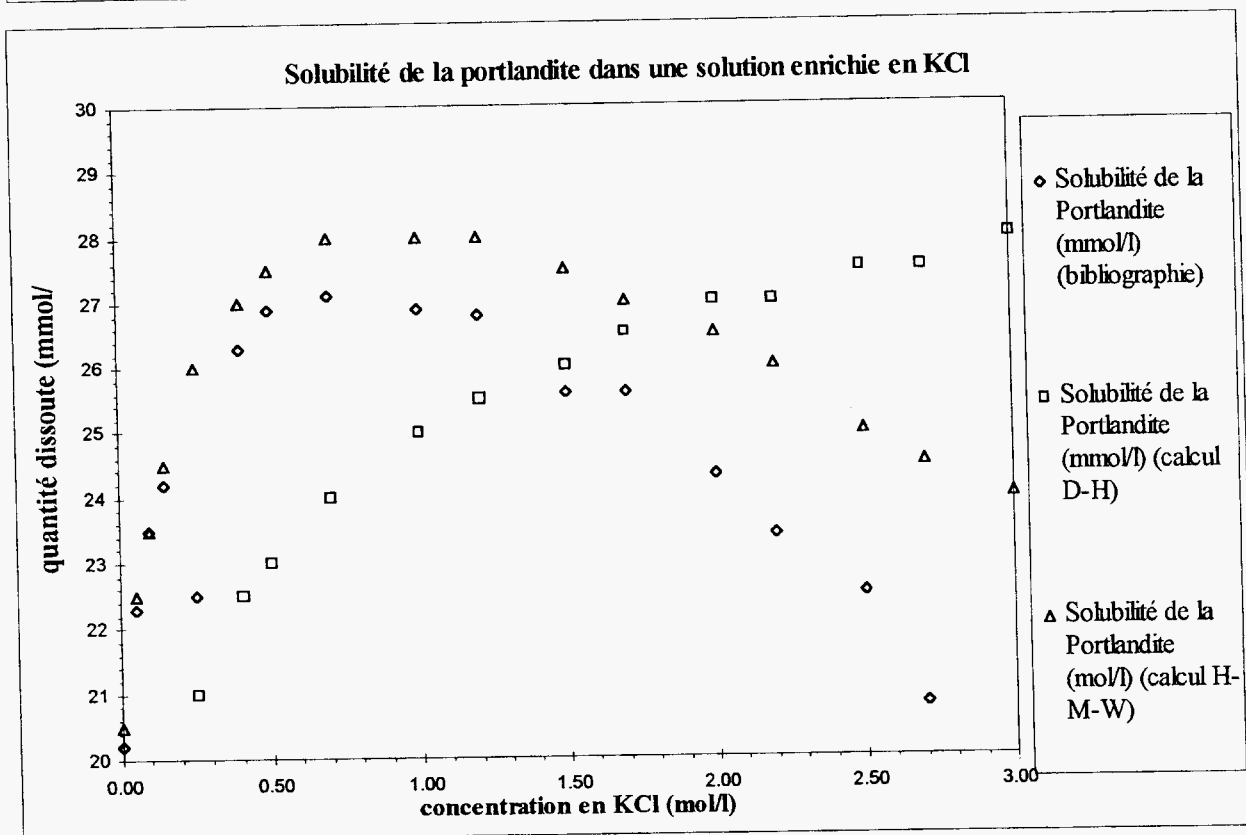
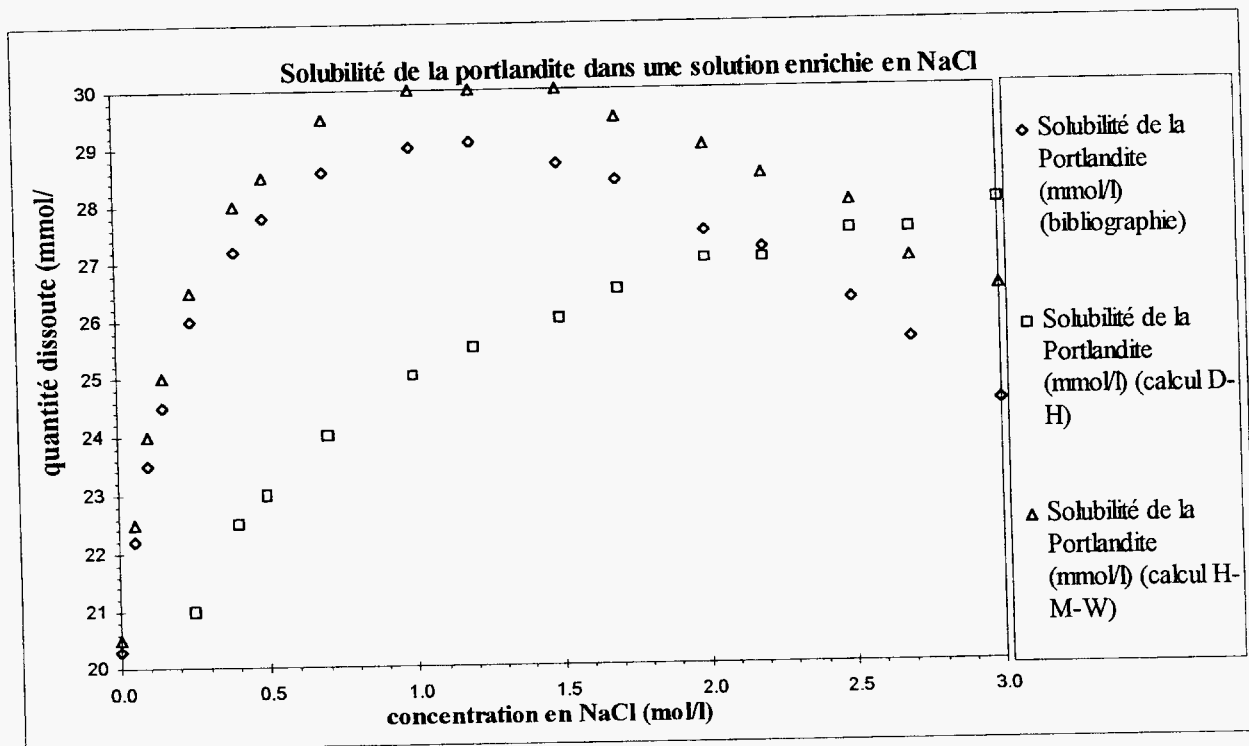


Figure 6  
Solubilité de la portlandite dans des solutions enrichies en NaOH et KOH



**Figure 7**  
**Solubilité de la portlandite dans des solutions enrichies en NaCl et KCl**

### 4.3 Étude de la solubilité de la portlandite dans des solutions enrichies en NaCl ou en KCl

Pour cette étude, les graphiques de la figure 7 parlent d'eux mêmes. Le modèle H-M-W suit de relativement près l'expérience réelle. Le modèle D-H ne reflète pas du tout la hausse puis la baisse de la solubilité de la portlandite quand on enrichit la solution en NaCl ou KCl. Le fait à souligner est que la solubilité de la portlandite suit une évolution complètement différente par rapport à l'exemple précédent. Ce qui prouve que les solutions composées de plusieurs solutés ont des comportements différents selon la composition. Il faut donc rester très critique vis-à-vis des résultats obtenus avec (D-H).

Pour la portlandite, très étudiée pour son rôle dans le traitement des fumées, les résultats sont assez proches de la littérature. Le calcul, avec (D-H), donne un pH de 12,37 et 12,48 (H-M-W) contre 12,37 dans la littérature, pour une solution saturée en portlandite. Par contre, la solubilité est plus éloignée pour (D-H) 0,016 mol/litre contre 0,020 mol/litre dans la littérature et 0,021 mol/l pour (H-M-W). Il faut noter que les constantes d'équilibre utilisées sont différentes d'un modèle à l'autre, et d'une base à l'autre. Le code de calcul prend en compte la réaction suivante :  $\text{Ca(OH)}_2 + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{++}$ .

Les constantes d'équilibre retenues sont :

Ancienne base (D-H) :	log K = 22,5774
Nouvelle base (D-H) :	log K = 22,5552
Base (H-M-W) :	log K = 22,8040

### 4.4 Solubilité et dioxyde de carbone

Le tableau 1 regroupe les résultats des calculs de solubilité pour différents composés.

**Tableau 1**  
**Solubilité de différents composés**

Espèces considérées (react 0.1 mol de chaque)	Solubilité en moles/l ancienne base /nouvelle base	pH lors de la précipitation
CaCl <sub>2</sub> (Hydrophilite)	infinie	indéfini
CaSO <sub>4</sub> (Gypse)	0,021 / 0,017	7,06
Ca(OH) <sub>2</sub> Portlandite	0,017 / 0,016	12,38
CaCO <sub>3</sub> (Calcite)	1,1.10e-4 / idem	9,86
(PbCl <sub>2</sub> ) Cotunnite	inconnu / 0,035	4,7
ZnCl <sub>2</sub>	infinie	indéfini
NaCl (Halite)	10,4 / 16	6,7 / 7
KCl (Sylvite)	5,1 / 4,5	6,8 / 6,9

Nous avons envisagé d'étudier l'influence du dioxyde de carbone sur la solubilité de ces composés. Pour les premiers calculs avec le dioxyde de carbone, une pression partielle de 0,0003 bar (ce qui est la valeur généralement admise) a été utilisée (résultats dans le tableau 2). Cette pression n'est qu'une pression partielle initiale. La quantité de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  est ainsi limitée; le logiciel simule donc une eau laissée à l'équilibre avec l'air atmosphérique, dans laquelle on rajoute les produits étudiés et qu'on isole alors de l'air ambiant (on ne prend pas en compte les effets de la cinétique). Par exemple, la dissolution de la calcite est lente par rapport à la dissociation dans l'eau du  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  en ion  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}^+$ . La concentration en dioxyde de carbone dissous dans l'eau est proportionnelle à la pression partielle de  $\text{CO}_{(\text{g})}$ .

Le coefficient trouvé dans les publications est de:  $0,037 \text{ mol.l}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ , celui utilisé par le programme est égal à:  $0,0339 \text{ mol.l}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . La simulation d'une solution à l'équilibre avec l'air ambiant, c'est-à-dire pour un réservoir de gaz infini, nécessite la ligne d'instructions suivantes : *fix f CO<sub>2(g)</sub>*.

On utilise ici les fugacités

$$f = x P$$

Équation 6

Où f est la fugacité du gaz  
x coefficient de proportionnalité  
P la pression partielle du gaz

Aux faibles pressions: x tend vers un d'où  $f = P$ .

Le tableau 2 montre l'influence du  $\text{CO}_2$  sur les solubilités.

**Tableau 2**  
**Influence du  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  sur la solubilité des composés**

Espèces considérées (react 0,1 mol de chaque)	Pression partielle de $\text{CO}_2 = 0,0003 \text{ atm}$ soit $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$		Pression partielle de $\text{CO}_2 = 0,5 \text{ atm}$ soit $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 0,017 \text{ mol/l}$		Pression partielle de $\text{CO}_2 = 1 \text{ atm}$ soit $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 0,034 \text{ mol/l}$	
	Solubilité en moles/l	pH	Solubilité en moles/l	pH	Solubilité en moles/l	pH
$\text{CaCl}_2$ (hydrophilite)	infinie	indéfini	infinie	indéfini	infinie	indéfini
$\text{CaSO}_4$ (gypse)	0,017	5,77	0,017	4,13	0,017	3,98
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandite)	0,016	12,37	0,033	12,37	0,05	12,37
$\text{CaCO}_3$ (calcite)	$2 \cdot 10^{-5}$	9,84	$6 \cdot 10^{-3}$	6,31	$8,4 \cdot 10^{-3}$	6,07

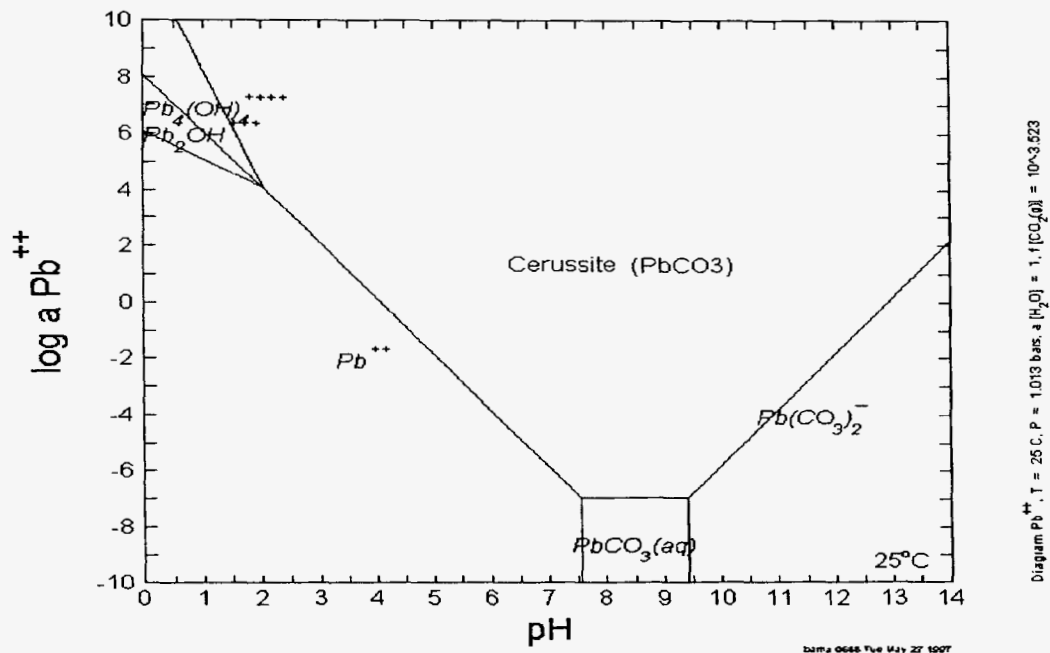
Ainsi pour une quantité finie de gaz, la solubilité des espèces considérées est complètement modifiée pour certaines d'entre elles, alors que la solubilité du gypse ne change pas. Par contre, d'autres études ont mis en évidence une solubilisation pour un pH > 12,2. Dans le cas d'un réservoir infini, la portlandite ne précipite plus.

Pour la calcite on obtient les résultats suivants :

**Tableau 3**  
Influence de la pression partielle de  $\text{CO}_{2(g)}$  sur la solubilité de la calcite

Pression de $\text{CO}_{2(g)}$ partielle (atm)	0,0003	0,5	1
Solubilité de la calcite en mol/l	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,0094

Les diagrammes tracés par Act2 montrent, eux aussi, l'influence du dioxyde de carbone sur les zones de prédominance des espèces. La figure 8 ci-dessous en montre l'application au cas du plomb.



**Figure 8**  
Solubilité théorique du plomb en présence de  $\text{CO}_2$



## 5 Essais de mélanges de produits se rapprochant des déchets étudiés

Afin de valider les résultats des simulations et de valider une démarche théorique ("algorithmique") permettant de prendre en compte le mieux possible les problèmes de solubilité rencontrés dans différents cas pratiques, une étude expérimentale a été réalisée (sur un mélange de composés courants dans les déchets soumis à solidification, notamment dans les REFIOM), dont les résultats expérimentaux ont été comparés avec les résultats des simulations.

### 5.1 Première série d'essais

#### **Mélange 1 (m1)**

Antarctite ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) = 436 g  
Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) = 9.86 g

#### **Mélange 2 (m2)**

Antarctite ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) = 398.7 g  
Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) = 9.3 g  
Gypse ( $\text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ ) = 12.5 g

#### **Mélange 3 (m3)**

Antarctite ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) = 425 g  
Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) = 7.3 g  
Gypse ( $\text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ ) = 16.8 g  
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) = 9.9 g

#### **Mélange 4 (m4)**

Antarctite ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) = 385.6 g  
Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) = 10.1 g  
Gypse ( $\text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ ) = 10.1 g  
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) = 10.1 g  
Halite ( $\text{NaCl}$ ) = 42.6 g

#### **Mélange 5 (m5)**

Antarctite ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) = 383.4 g  
Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) = 10 g  
Gypse ( $\text{CaSO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ ) = 9.8 g  
Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) = 9.8 g  
Halite ( $\text{NaCl}$ ) = 42.6 g  
Cotunnite ( $\text{PbCl}_2$ ) = 2.7 g

Les masses indiquées sont introduites dans un litre d'eau. La composition des mélanges a été établie pour pouvoir disposer de 140 g de chlore dans la solution.

Les calculs ont été réalisés en utilisant deux modèles différents (D-H) et (H-M-W). Du fait de la différence entre les bases de données, les deux calculs ne se font pas sur des systèmes strictement identiques. Le modèle (H-M-W) utilise le chlorure de calcium quatre fois hydraté au lieu de six fois pour (D-H). Le mélange 5 ne peut pas être modélisé par le calcul avec H-M-W pour les mêmes raisons que précédemment. Une série de calculs a aussi été effectuée avec ajout de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en différentes quantités. Nous ne connaissons pas exactement la quantité de  $\text{CO}_2$  ajoutée expérimentalement dans la solution, ni son action qui a une certaine cinétique. Le logiciel s'affranchit de ces problèmes et donne les résultats pour un système à l'équilibre. On n'est pas certain d'atteindre cet état au laboratoire.

Les concentrations en Ca<sup>++</sup> ont été déterminées par absorption atomique, les concentrations en Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>—</sup> ont été déterminées par chromatographie ionique.

Les résultats expérimentaux et de simulation sont présentés dans les tableaux 4 à 8 et les figures 9 à 13 ci-après.

Le premier paramètre comparé est le pH. Le logiciel et le pH-mètre donnent pour tous les mélanges un pH proche de 11,6. H-M-W donne un pH légèrement supérieur à la réalité et aussi un peu plus élevé que D-H. (11,73 en moyenne contre respectivement 11,40 et 11,61).

La masse de solide précipité est un critère plus délicat à comparer. Les analyses de laboratoire nécessitent certaines manipulations qui minorent la masse réelle de solide (filtration à 0,45 µm, séchage à l'étuve, etc...). Le logiciel donne la masse de solide en utilisant la forme hydratée. On trouve déjà ici des explications sur les écarts que l'on peut observer.

Ces précautions prises dans l'analyse des résultats, on peut dire que le logiciel donne des masses acceptables par rapport aux analyses. Pour certains essais, l'écart de masse est inférieur à 2 %. Le modèle (H-M-W) est le plus proche de la réalité. Il ne peut malheureusement pas être utilisé pour étudier le plomb. Avec D-H, pour l'étude sur le plomb, l'écart avec les solutions réelles peut atteindre les 30 %.

On retrouve ici encore et toujours le problème de la base de données. Parfois elle est incomplète, parfois certains calculs comme celui-ci montrent des solides que l'on ne retrouve pas dans la réalité. Dans le cas présent, le précipité de Pb<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> n'est pas retrouvé en laboratoire, peut-être à cause de la cinétique de formation de ce minéral. Si ce précipité est ignoré, le logiciel trouve comme solide du Pb<sub>4</sub>SO<sub>7</sub>, qui est remplacé au cours de l'avancement de la réaction par la paralaurionite (PbClOH).

Dans les tableaux suivants, les écarts relatifs sont calculés par la formule :

$$[(\text{calcul} - \text{expérience}) / \text{expérience}] * 100$$

Les écarts de résultats sont à rapporter aux grandes variations observées dans l'analyse des manipulations de laboratoire (bien qu'un écart de 10 à 15 % reste tout à fait acceptable).

**Tableau 4**  
**Paramètre pH**

	pH D-H	pH H-M-W	pH laboratoire	Écart relatif pour le pH D-H (%)	Écart relatif pour le pH H-M-W (%)
Mélange 1	11.6	11.73	11.3	2.65	3.81
Mélange 2	11.61	11.76	11.65	-0.34	0.94
Mélange 3	11.61	11.74	11.6	0.09	1.21
Mélange 4	11.63	11.71	11.23	3.56	4.27
Mélange 5	11.61	/	11.2	3.66	/

**Tableau 5**  
**Paramètre masse de précipité**

	Masse de précipité D-H (g)	Masse de précipité H-M-W (g)	Masse de précipité laboratoire (g)	Écart relatif pour le précipité D-H (%)	Écart relatif pour le précipité H-M-W (%)
Mélange 1	7.2	6.5	9.53	-24.86	-32.11
Mélange 2	16.3	16.6	16.33	-0.24	1.52
Mélange 3	26.1	27.1	30.01	-12.98	-9.72
Mélange 4	23.3	24.5	33.55	-30.62	-26.85
Mélange 5	24.4	/	21.74	12.10	/

**Tableau 6**  
**Paramètre Cl-**

	Concen- tration en Cl- D-H (g/l)	Concen- tration en Cl- H-M-W (g/l)	Concen- tration en Cl- laboratoire (g/l)	Écart relatif pour Cl- D-H (%)	Écart relatif pour Cl- H-M-W (%)
Mélange 1	116.2	123.8	85.2	36.38	45.31
Mélange 2	107.8	114.2	126.96	-15.09	-10.05
Mélange 3	113.7	120.7	138.62	-17.98	-12.93
Mélange 4	126.6	133.3	143.23	-11.61	-6.93
Mélange 5	126.4	/	133.42	-5.26	/

**Tableau 7**  
**Paramètre Ca<sup>++</sup>**

	Concentration en Ca <sup>++</sup> D-H (g/l)	Concentration en Ca <sup>++</sup> H-M-W (g/l)	Concentration en Ca <sup>++</sup> laboratoire (g/l)	Écart relatif pour Ca <sup>++</sup> D-H (%)	Écart relatif pour Ca <sup>++</sup> H-M-W (%)
Mélange 1	66.2	71.2	30.4	117.76	134.21
Mélange 2	61.7	65.8	120	-48.58	-45.17
Mélange 3	65.0	69.5	96.7	-32.78	-28.13
Mélange 4	60.1	63.5	65.8	-8.66	-3.50
Mélange 5	60.0	/	68	-11.78	/

**Tableau 8**  
**Paramètre SO<sub>4</sub><sup>--</sup>**

	Concentration en SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> D-H (g/l)	Concentration en SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> H-M-W (g/l)	Concentration en SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> laboratoire (g/l)	Écart relatif pour SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> D-H (%)	Écart relatif pour SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> H-M-W (%)
Mélange 1	0.0	0	0	0.00	0.00
Mélange 2	0.6	0.4	1.73	-64.16	-78.03
Mélange 3	0.6	0.4	6.31	-90.17	-94.29
Mélange 4	0.7	0.4	1.73	-59.54	-79.19
Mélange 5	0.7	/	3.46	-79.77	/

## 5.2 Deuxième série d'essais

Afin de valider les résultats expérimentaux et les calculs présentés ci-dessus, une deuxième série d'essais de mise en équilibre a été réalisée pour les mélanges suivants :

### Mélange 1'

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 436 g  
Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) = 9.86 g

### Mélange 1''

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 436 g  
Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) = 9.87 g

### Mélange 2'

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 398.7 g  
Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) = 9.3 g  
Gypse (CaSO<sub>4</sub>(2H<sub>2</sub>O)) = 12.5 g

### Mélange 2''

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 398.7 g  
Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) = 9.3 g  
Gypse (CaSO<sub>4</sub>(2H<sub>2</sub>O)) = 12.5 g

### Mélange 3'

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 425 g  
Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) = 7.3 g  
Gypse (CaSO<sub>4</sub>(2H<sub>2</sub>O)) = 16.8 g  
Calcite (CaCO<sub>3</sub>) = 9.9 g

### Mélange 3''

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O = 425 g  
Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) = 7.3 g  
Gypse (CaSO<sub>4</sub>(2H<sub>2</sub>O)) = 16.9 g  
Calcite (CaCO<sub>3</sub>) = 9.9 g

Les mélanges 1'', 2'' et 3'' sont des répétitions pour les mélanges 1', 2' et 3'. Les concentrations en Ca<sup>++</sup> ont été déterminées par absorption atomique, les concentrations en Cl<sup>-</sup> ont été déterminées par chromatographie ionique et le SO<sub>4</sub><sup>--</sup> par colorimétrie.

Les calculs de modélisation ont été réalisés uniquement avec le modèle d'activité D-H dont la base de données est plus riche.

Les résultats expérimentaux et de calcul sont présentés dans les tableaux 9-12.

**Tableau 9**  
**Paramètre pH**

	<b>pH D-H</b>	<b>pH laboratoire</b>	<b>Écart relatif pour pH (%)</b>
<b>Mélange 1'</b>	11.5	10.94	5.1
<b>Mélange 1''</b>	11.5	-	
<b>Mélange 2'</b>	11.5	11.11	3.5
<b>Mélange 2''</b>	11.5	-	
<b>Mélange 3'</b>	11.5	11.05	4.1
<b>Mélange 3''</b>	11.5	-	

**Tableau 10**  
**Paramètre Ca<sup>++</sup>**

	<b>Total Ca<sup>++</sup> (g/l)</b>	<b>Concen- tration en Ca<sup>++</sup> D-H (g/l)</b>	<b>Concen- tration en Ca<sup>++</sup> laboratoire (g/l)</b>	<b>Écart relatif pour Ca<sup>++</sup> (%)</b>
<b>Mélange 1'</b>	99.3	95.68	92.16	3.8
<b>Mélange 1''</b>	99.3	95.68	91.33	4.8
<b>Mélange 2'</b>	94.7	89.13	84.26	5.8
<b>Mélange 2''</b>	94.7	89.13	85.78	3.9
<b>Mélange 3'</b>	102.7	94.11	88.64	6.1
<b>Mélange 3''</b>	102.8	94.11	89.70	4.9

**Tableau 11**  
**Paramètre Cl-**

	Total Cl- (g/l)	Concentration en Cl-D-H (g/l)	Concentration en Cl-laboratoire (g/l)	Écart relatif pour Cl- (%)
Mélange 1'	168.6	168.4	182.44	-7.7
Mélange 1''	168.6	168.4	180.73	-6.8
Mélange 2'	156.6	156.4	170.44	-8.2
Mélange 2''	156.6	156.4	173.07	-9.6
Mélange 3'	165.5	165.2	178.9	-7.7
Mélange 3''	165.5	165.2	184.64	-10.5

**Tableau 12**  
**Paramètre SO4--**

	Total SO4-- (g/l)	Concentration en SO4-- D-H (g/l)	Concentration en SO4-- laboratoire (g/l)	Écart relatif pour SO4-- (%)
Mélange 2'	5.67	0.539	0.140	285
Mélange 2''	5.67	0.539	0.110	390
Mélange 3'	7.55	0.532	0.125	325
Mélange 3''	7.60	0.540	0.080	575

Les écart relatifs des valeurs calculées par rapport aux concentrations expérimentales sont inférieurs à 10% excepté le sulfate. Cependant on peut constater que les écart ont toujours le même signe pour une espèce donnée. Les concentrations expérimentales en Ca<sup>++</sup> sont inférieures aux valeurs calculées. En revanche, les concentrations en Cl- sont supérieures aux concentrations calculées et mêmes légèrement supérieures aux quantités totales de Cl- dans le mélange. Dans le cas du SO4-- on peut incriminer la méthode de dosage utilisée à savoir la colorimétrie. Cette méthode semble moins performante que la chromatographie ionique utilisée pour la première série d'essais.

### **5.3 Confrontation des deux modèles de calcul lors de l'ajout de CO<sub>2(aq)</sub> aux solutions étudiées**

Plusieurs tests de carbonatation ont été réalisés (0,1 et 1 mole de CO<sub>2(aq)</sub> ajouté).

Une faible carbonatation n'entraîne pas de variation significative de pH, sauf pour le mélange 3 et ce dans les deux modèles. Le pH descend à 5,8. C'est le premier mélange où l'on ajoute la calcite. C'est la seule remarque que l'on peut faire pour expliquer cette baisse de pH, qui ne se retrouve pas dans les mélanges suivants. Les autres paramètres ne varient pas significativement.

Lors des trois premiers mélanges (m1, m2, m3), le précipité de portlandite disparaît avec H-M-W (pas avec D-H) tandis qu'un précipité de calcite apparaît. La masse qui apparaît augmente avec la hausse de la quantité de CO<sub>2(aq)</sub> ajoutée. Dans le mélange 4 la portlandite ne disparaît pas complètement.

Par contre, dans les deux modèles (D-H et H-M-W), la masse de gypse reste identique avec ou sans CO<sub>2</sub> ajouté. L'analyse des résultats a montré que la pression partielle de CO<sub>2(g)</sub> était très faible. Ce qui a amené à augmenter la quantité de CO<sub>2(aq)</sub> ajoutée, tout en restant limitée pour envisager une confrontation ultérieure avec des essais de laboratoire. Quelques essais ont aussi été réalisés sous pression partielle de CO<sub>2(g)</sub> = 0,0003 atm.

Ainsi, on peut dire que quand la quantité de CO<sub>2</sub> ajouté augmente, le pH diminue. Le CO<sub>2</sub> dans l'eau réagit comme un diacide, ce qui fait normalement baisser le pH. Aux faibles doses de CO<sub>2(aq)</sub> ajouté, la masse de solide que l'on recueille ne varie pas beaucoup. Elle a cependant tendance à augmenter car la calcite précipite avec l'ajout de CO<sub>2</sub>, alors que la portlandite disparaît progressivement. Lors de ces calculs, la quantité de gypse qui précipite est affectée dans le modèle H-M-W mais pas avec le D-H. La concentration en ions dans la solution varie très peu.

### **5.4 Conclusion**

L'appréciation du pH est bonne quel que soit le modèle. Les quantités de solides que l'on trouve sont relativement proches de la réalité, avec les réserves évoquées au paragraphe 5.2. Les calculs sur les concentrations en ions ne sont pas encore tous vérifiés. Il faut cependant souligner un point important : les calculs pour les solutions donnent des forces ioniques très importantes (entre 4 et 5), bien au-delà des validités théoriques des calculs. Le coefficient d'activité varie énormément d'une espèce à l'autre (entre 0,1 et 1). L'approximation "activité = concentration" n'est donc plus possible.



## 6 Conclusions

Les principales conclusions de cette première phase de l'étude sont les suivantes :

- 1) La modélisation des phases minérales susceptibles de générer une solution donnée (lixiviat à l'équilibre) se heurte dans la plupart des cas à la connaissance incomplète de la composition de cette solution (bilan ionique en général déficitaire en anions).
- 2) La mise au point d'une méthodologie/algorithmes de simulation de la composition d'une solution aqueuse en équilibre avec un solide donné nécessiterait, d'une part, la connaissance complète des phases minérales et, d'autre part, que celles-ci soient répertoriées et documentées.
- 3) Les bases de données disponibles ne contiennent pas toujours les phases minérales éventuellement identifiées ci-dessus, mais contiennent par contre des phases minérales "étranges", ou au moins rares, et dont la présence dans la base perturbe le diagnostic.
- 4) Ce logiciel n'est théoriquement pas adapté aux très fortes forces ioniques auxquelles on est confronté dans le domaine de la stabilisation de déchets, tels que des REFION dans des liants hydrauliques. Cependant, la confrontation des données expérimentales d'équilibre, obtenues dans des solutions concentrées, avec les simulations produites par le logiciel démontre la *validité des calculs*.
- 5) A cause de la complexité des matériaux étudiés, uniquement des simulations "partielles en tendance" des phases pouvant contrôler ou limiter la dissolution des éléments sont possibles. On peut pour cela se focaliser sur un nombre réduit de phases minérales contenant l'élément cible en faisant abstraction des sources solides des autres éléments chimiques présents dans la solution.

## **7 Références bibliographiques**

- 1. BETHKE, C.** The Geochemist's Workbench <sup>TM</sup>, A user Guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot. Illinois: Earlier edition, 1992. 213 p.
- 2. BETHKE, C.** Geochemical reaction modeling. New York: Oxford University Press, 1996. 397 p.
- 3. SCHMITT, J.M., BEHTKE, C., THIRY, M.** Modélisation géochimique appliquée aux problèmes d'environnement et de qualités des eaux. Séminaire du centre d'informatique géologique. Ecole des mines de Paris: 1996. 104 p.
- 4. POURBAIX, M.** *Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C.* Paris: Gauthier-Villars & Cie, 1963. 553 p.
- 5. LAMBERT, I.,** Alkaline earth hydroxides in water and aqueous solutions, *Solubility data series*, Vol. 52, p. 130-140.
- 6. DUCHESNE, J., REARDON, E.J.** Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions, *Cement and Concrete Research*, 1995, Vol. 25, N. 5, pp. 1043-1053.



# **Étude du comportement à la lixiviation au sein d'une matrice poreuse reconstituée**



# Sommaire

<b>1</b>	<b><u>Les principaux objectifs de l'étude</u></b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b><u>Les matériaux : matrices poreuses artificielles</u></b>	<b>4</b>
	2.1 Le procédé de fabrication - Technique du frittage	4
	2.1.1 Première étape : compression à froid	4
	2.1.2 Deuxième étape : traitement thermique	5
	2.2 Les différentes matrices fabriquées	5
	2.3 Observations et commentaires	7
	2.3.1 Composition, température de cuisson et effets de seuil	7
	2.3.2 Fabrication et reproductibilité	9
	2.3.3 Durabilité des matrices	9
	2.4 Caractérisation de la porosité des matrices	9
<b>3</b>	<b><u>Comportement à la lixiviation : étude expérimentale</u></b>	<b>11</b>
	3.1 Tests de lixiviation mis en œuvre	11
	3.2 Lixiviation à l'eau déminéralisée - pH des lixiviats	13
	3.3 Relargage des espèces en fonction des matrices et des caractéristiques chimiques du milieu	13
	3.3.1 Relargage du sodium	13
	3.3.2 Relargage du calcium	14
	3.3.3 Relargage du plomb	15
	3.3.4 Relargage du cadmium	17
	3.3.5 Conclusions	18
	3.4 Relargage comparé des espèces (plomb, cadmium, zinc) incorporées au sein d'une même matrice	19
	3.5 Conclusions	20
<b>4</b>	<b><u>Interprétation des résultats expérimentaux via le modèle couplé dissolution/diffusion</u></b>	<b>21</b>
	4.1 Espèces dont le comportement peut être décrit par le modèle diffusionnel à front rentrant	21
	4.1.1 Cas du sodium	21
	4.1.2 Cas du calcium	22
	4.2 Espèces chimiques dont la solubilité dépend du contexte physico-chimique	25
	4.2.1 Cas où l'espèce métallique considérée est dans un contexte physico-chimique invariant	25
	4.2.2 Cas où l'espèce métallique considérée interagit chimiquement avec les autres espèces présentes	27
	4.3 Conclusions	35
<b>5</b>	<b><u>Conclusions générales de l'étude</u></b>	<b>36</b>
<b>6</b>	<b><u>Références bibliographiques</u></b>	<b>37</b>
<b>7</b>	<b><u>Annexes</u></b>	<b>38</b>

# **1 Les principaux objectifs de l'étude**

La démarche expérimentale présentée ici a été développée dans le but de **valider et calibrer le modèle de transfert de matière couplant dissolution et transport par diffusion** étudié au cours de la première année du programme RECORD (cf. [1,2]).

Elle consiste à étudier le comportement à la lixiviation de polluants purs ou en mélange contenus dans une matrice poreuse artificielle "inerte" au sein de laquelle le contexte chimique est contrôlé par le relargage d'hydroxyde de calcium introduit en quantité donnée. Il s'agit donc de **créer artificiellement un milieu poreux simplifié** par rapport à une matrice ciment, permettant une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des caractéristiques physico-chimiques et autorisant, via des gammes de pH plus larges, des prédictions de tendances comportementales des polluants à plus long terme.

## **2 Les matériaux : matrices poreuses artificielles**

La première phase de cette étude a donc consisté à concevoir et réaliser des matrices poreuses artificielles :

- reproduisant les principales caractéristiques d'une matrice ciment (milieu poreux, pH de l'eau des pores élevé),
- autorisant une bonne connaissance et un bon contrôle de ses caractéristiques physico-chimiques (porosité, niveau de capacité de neutralisation acide, quantité de polluants introduits,...),
- présentant une bonne résistance structurelle à la lixiviation sur le long terme et dans des conditions chimiques variées.

Après une étude préliminaire de faisabilité de telles matrices au cours de laquelle différentes possibilités de réalisation ont été envisagées (essais à partir de poudre de PVC, de sable de fonderie...), la **technique de frittage** à partir d'une poudre de verre, bien que non totalement inerte chimiquement (notamment interaction silice-chaux), est apparue comme répondant le mieux aux objectifs fixés et a donc été retenue.

### **2.1 Le procédé de fabrication - Technique du frittage**

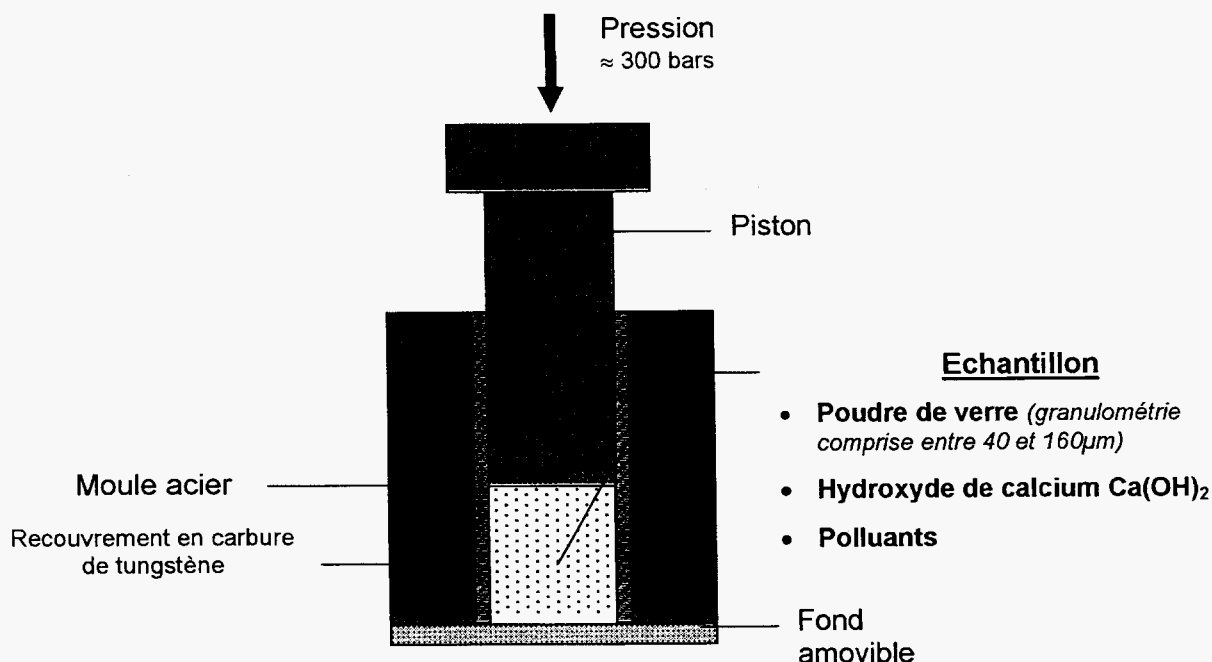
Les matrices poreuses sont obtenues par "frittage" d'un **mélange de poudre de verre** (squelette de la matrice) et d'**hydroxyde de calcium** auquel les **polluants** sont ajoutés (l'hydroxyde de calcium permet de reproduire les conditions rencontrées dans un déchet solidifié à base de ciment Portland : pouvoir tampon et pH de l'eau des pores élevé).

Une phase de mise au point du procédé a montré que l'obtention d'un matériau présentant une bonne tenue mécanique à l'eau nécessitait une opération de "**frittage**" en deux étapes : une **compression à froid** suivie d'un **traitement thermique**.

#### **2.1.1 Première étape : compression à froid**

Le mélange poudre de verre, hydroxyde de calcium et polluants une fois homogénéisé est comprimé jusqu'à l'obtention d'un échantillon compact.

L'appareil de compression utilisé se compose d'un piston, d'un moule en acier recouvert dans sa partie intérieure de carbure de tungstène (pour éviter l'abrasion par les grains) et d'un fond amovible permettant de récupérer aisément les échantillons cylindriques formés (diamètre des échantillons : 3 cm).



**Figure 1**  
**Schéma de l'appareil de compression**

La pression appliquée à l'aide d'une presse hydraulique est d'environ 300 bars (cette valeur permet d'obtenir un échantillon suffisamment compact).

### **2.1.2 Deuxième étape : traitement thermique**

L'échantillon obtenu est cuit dans un four à une température d'environ 650 °C afin d'augmenter sa résistance mécanique. 650 °C s'est avérée être la température de base nécessaire à la réalisation de ces matériaux (la température opératoire doit en effet permettre une solidification de la matrice de silice tout en conservant au matériau une structure poreuse).

L'échantillon est introduit dans le four à température ambiante. La montée en température est effectuée en 45 minutes et un palier d'environ 4 heures est observé. Le traitement thermique a lieu en atmosphère non contrôlée. Le retour à température ambiante est réalisé librement dans le four.

## **2.2 Les différentes matrices fabriquées**

Plusieurs types de matrices ont ainsi été élaborés :

- **Des matrices composées de poudre de verre et d'hydroxyde de calcium**

Différentes quantités d'hydroxyde de calcium ont été introduites afin de créer différents potentiels de capacité de neutralisation acide et d'observer les éventuelles interactions silice-chaux.

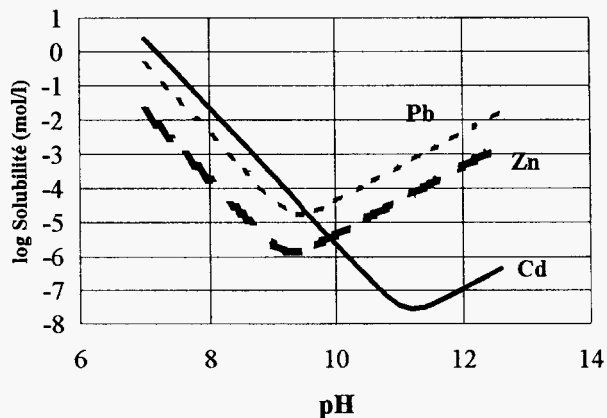
- Des matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et de sulfate de sodium

Ces matrices sont destinées à l'étude du relargage du sodium, espèce peu sensible au contexte chimique et dont le comportement à la lixiviation a, lors de précédentes études [3], été clairement identifié comme régi par un mécanisme diffusionnel ou à front de solubilisation.

- Des matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et d'un ou plusieurs métaux amphotères
  - Matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de plomb,
  - Matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de cadmium,
  - Matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium, d'oxyde de plomb, d'oxyde de cadmium et d'oxyde de zinc.

Ces matrices sont censées simuler un déchet solidifié à base de ciment Portland contenant soit du plomb soit du cadmium, soit un mélange constitué de plomb de cadmium et de zinc.

Le **plomb**, le **cadmium** et le **zinc** ont été choisis pour leurs niveaux de solubilité différents et leurs minimums de solubilité décalés sur l'échelle des pH (figure 2).



**Figure 2**  
**Comparaison des courbes de solubilité de  $Pb(OH)_2$  et  $Cd(OH)_2$  (actif) et  $Zn(OH)_2$  (amorphe)**  
 (Source : Pourbaix [4])

Le minimum de solubilité du **plomb** est atteint pour un **pH de 9,3**, celui du **zinc** pour un **pH de 9,2** alors que celui du **cadmium** est atteint pour un **pH de 11,1**.

Ces espèces ont été introduites dans la matrice sous forme d'oxyde (température de fusion de l'oxyde de plomb (litharge) : 888 °C; température de fusion de l'oxyde de cadmium : 900 °C; température de fusion de l'oxyde de zinc : 1975 °C).



Les matrices étudiées sont répertoriées dans le tableau 1 ci-dessous :

**Tableau 1**  
**Nomenclature et composition des matrices poreuses étudiées**

<u>Type de matrice</u>		Poudre de verre (%)	Ca(OH) <sub>2</sub> (%)	PbO (%)	CdO (%)	ZnO (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)
Matrices contenant du <u>calcium</u>	M <sub>Ca5</sub>	95	5	----	----	----	----
	M <sub>Ca10</sub>	90	10	----	----	----	----
	M <sub>Ca20</sub>	80	20	----	----	----	----
Matrice contenant du <u>calcium</u> et du <u>sodium</u>	M <sub>Ca10Na2</sub>	88	10	----	----	----	2
Matrice contenant du <u>calcium</u> et du <u>plomb</u>	M <sub>Ca10Pb2</sub>	88	10	2	----	----	----
Matrice contenant du <u>calcium</u> et du <u>cadmium</u>	M <sub>Ca10Cd10</sub>	80	10	----	10	----	----
Matrice contenant du <u>calcium</u> , du <u>plomb</u> , du <u>cadmium</u> et du <u>zinc</u>	M <sub>Ca8Pb10Cd10Zn10</sub>	62	8	10	10	10	----

## 2.3 Observations et commentaires

### 2.3.1 Composition, température de cuisson et effets de seuil

- Généralités : le verre et ses propriétés

Le verre, composé majoritairement de silice, est un matériau qui, sous l'effet de la température, passe de façon continue de l'état viscoélastique à l'état liquide. Cette évolution s'accompagne de modifications notables de ses propriétés physiques. Celles-ci correspondent principalement à deux températures caractéristiques [5] :

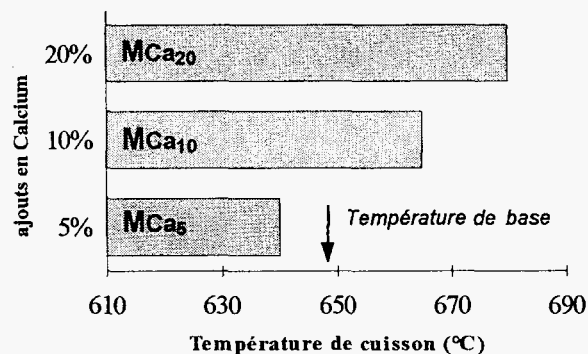
- la température de transition vitreuse  $T_g$  (se situe dans la zone 475-550 °C).
- la température de ramollissement (ou de Littlelon)  $T_L$  (se situe dans la zone 580-700 °C).

Du fait de la structure de la silice, ce matériau peut incorporer différentes espèces. Ces espèces peuvent soit créer des discontinuités dans le réseau (cas des modificateurs tels que les oxydes de calcium, de sodium, de lithium, de magnésium ou de potassium) soit au contraire participer à la formation du réseau (cas des formateurs tels que les oxydes de plomb, de zinc ou d'aluminium).

- **Composition et température de cuisson**

Au cours des différentes fabrications, les comportements suivants ont été constatés :

- Selon le pourcentage de calcium ajouté la température opératoire (de base 650 °C) a dû être adaptée (figure 3).



**Figure 3**

**Température de cuisson des matrices contenant du calcium en fonction du % ajouté**

- Un ajout de sodium sous forme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fragilise la structure et la température de cuisson doit être légèrement supérieure à 650 °C pour obtenir une matrice convenable (température de cuisson de 665 °C).
- Un ajout d'oxyde de plomb ou d'oxyde de cadmium améliore la faisabilité de la matrice et augmente même sa résistance mécanique.

- **Effets de seuil**

Les différents essais effectués lors de la mise au point du procédé ont montré l'existence d'une quantité maximale d'hydroxyde de calcium (30 %) au-delà de laquelle la fabrication de la matrice est très perturbée, voire irréalisable (matrice obtenue trop friable quelle que soit la température).

Inversement, un ajout d'hydroxyde de calcium inférieur à 5 % conduit, en fonction de la température, soit à une matrice trop compacte (prise en masse), soit à une matrice trop friable.

### 2.3.2 Fabrication et reproductibilité

Au cours des différentes fabrications, il s'est avéré difficile de reproduire des matrices rigoureusement identiques. En effet, cela suppose de faire subir au mélange initial un même cycle de pression et de température dans des conditions parfaitement fixées (notamment contrôle de l'atmosphère entourant la matrice lors de l'opération de traitement thermique).

### 2.3.3 Durabilité des matrices

Stockées à l'air ambiant sans précaution particulière, les matrices se dégradent et deviennent très friables en quelques jours. Une cause possible de ce phénomène pourrait être une réhydratation progressive, sous l'influence de l'humidité de l'air, de l'oxyde de calcium (CaO) susceptible de se former lors de la cuisson (550 °C étant la température de décomposition de l'hydroxyde de calcium en oxyde).

Au contraire, lorsque les matrices sont mises rapidement au contact d'une solution aqueuse, aucune dégradation de ce type n'est observée : les matrices présentent même une bonne résistance à la lixiviation sur le long terme et dans des conditions chimiques variées.

## 2.4 Caractérisation de la porosité des matrices

Une méthode simple et rapide de mise en œuvre pour évaluer la porosité d'un matériau consiste à mesurer sa Capacité d'Absorption en Eau ou CAE [6] (rapport entre la masse d'eau totale absorbée par l'échantillon et la masse de l'échantillon séché). Cette méthode est d'autant plus intéressante qu'elle autorise une mesure de la porosité tenant compte de l'évolution structurelle du matériau due à la lixiviation, c'est-à-dire après qu'un certain pourcentage de solubles ait été relargué.

Les résultats de porosité obtenus par mesure de la CAE sont répertoriés dans le tableau 2 ci-dessous :

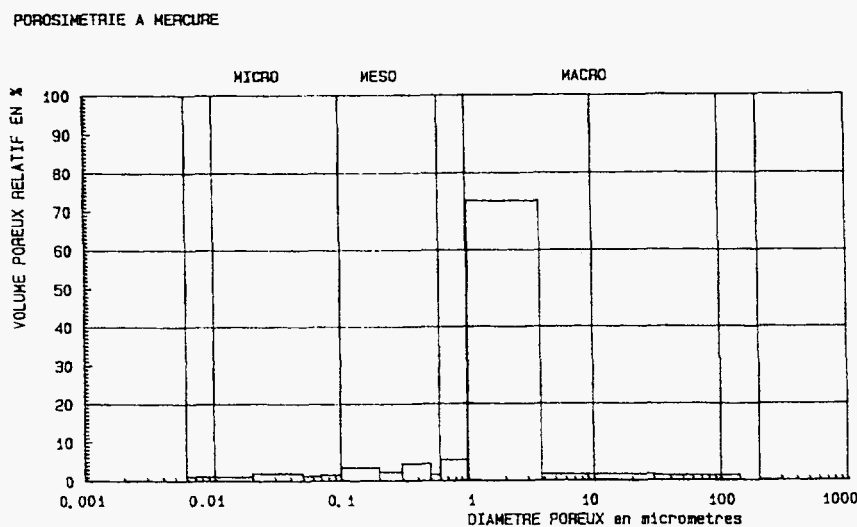
Tableau 2  
Porosité apparente - Mesure par CAE - Matrices poreuses artificielles

	Matrices contenant du <u>calcium</u>		Matrice contenant du <u>calcium</u> et du <u>sodium</u>	Matrice contenant du <u>calcium</u> et du <u>plomb</u>
	MCa <sub>5</sub>	MCa <sub>20</sub>	MCa <sub>10</sub> Na <sub>2</sub>	MCa <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub>
Porosité évaluée par CAE (%)	22,6	22,8	46,6*	17,6*

\* Résultat moyenne de deux essais (échantillons issus d'une même matrice mère).

Exceptée la matrice contenant du sodium (2 % de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour laquelle la porosité avoisine 50 %, les matrices ont une porosité d'environ 20 %.

A titre comparatif, une mesure de la porosité de la matrice  $MCa_5$  a été effectuée par porosimétrie au mercure au Laboratoire des Matériaux et Minéraux de l'INSA de Lyon à l'aide d'un porosimètre à mercure Micromentis 9305. L'utilisation de cette technique sur ces matériaux est toutefois d'application délicate du fait des pressions d'intrusion mises en œuvre (risque d'écraser le matériau).



**Figure 4**  
Répartition de la distribution poreuse - Matrice de type  $MCa_5$

La répartition de la distribution poreuse obtenue (figure 4) montre que plus de 70 % des pores ont un diamètre compris entre 1 et 4  $\mu\text{m}$  (macropores). Le facteur de porosité mesuré est de 16,2 % et est en bon accord avec celui évalué par CAE (22,6 %), qui lui prend en compte une certaine porosité libérée par le départ de la fraction soluble immédiatement disponible.

### 3 Comportement à la lixiviation : étude expérimentale

L'objectif est d'étudier à partir de tests de lixiviation de l'ordre de quelques mois (2 à 3 mois), le comportement à la lixiviation de ces matrices poreuses artificielles soumises à différents contextes chimiques (eau déminéralisée, solution à base de chaux, pH 5 maintenu, pH 7 maintenu) afin de caractériser la dynamique du relargage des différentes espèces (calcium, sodium, plomb, cadmium et zinc).

#### 3.1 Tests de lixiviation mis en œuvre

Les matrices poreuses artificielles (échantillons cylindriques de 3 cm de diamètre et de 0,8, 1,5 3 ou 3,5 cm de hauteur) ont été soumises à différents tests de lixiviation (mises en contact séquentielles) caractérisés par la nature de la solution lixiviante (tableau 3).

**Tableau 3**  
**Tests de lixiviation mis en œuvre - Matrices poreuses artificielles**

		<u>Conditions des tests</u>
Tests à pH non contrôlé	<u>Eau déminéralisée</u>	Récipient fermé - Pas d'agitation Avec et sans barbotage préalable d'azote
	<u>Solution à base de chaux</u> (1 à 2 g/l de Ca(OH) <sub>2</sub> )	Récipient fermé - Pas d'agitation pH = 12,5 ± 0,2
Tests à pH maintenu	<u>pH 5</u>	Maintenu par <b>régulation</b> à l'aide d'une solution d'acide nitrique de concentration 0,3 ou 0,7 mol/l Agitation (barreau magnétique)
	<u>pH 7</u>	Maintenu par <b>régulation</b> à l'aide d'une solution d'acide nitrique de concentration 0,3 mol/l Agitation (barreau magnétique)

Afin d'étudier le **relargage** monodimensionnel **par une seule face**, la face latérale des matrices ainsi qu'une des extrémités ont été enrobées au moyen d'une colle époxy (araldite).

- **Mode opératoire**

Le ratio volume de lixiviant/masse de l'éprouvette a été fixé à 5 ml/g pour les lixiviations à pH non contrôlé et à 7 ou 8 ml/g pour les lixiviations à pH maintenu (en raison de l'encombrement des électrodes pH). Lors de chaque renouvellement de la solution, le ratio a été gardé constant.

Les périodes de renouvellement utilisées pour chaque matrice sont données en annexe 1.

Les essais ont été réalisés à température ambiante ( $23 \pm 3$  °C).

Après filtration à 0,45 µm et détermination du pH (tests à pH non contrôlé), les lixiviats recueillis ont été acidifiés (pH environ 2 à l'aide d'acide nitrique 65 %) et analysés (calcium, sodium, plomb, cadmium, zinc) par spectrophotométrie d'absorption atomique ou spectrométrie d'Émission Atomique à Plasma d'Induction ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry).

Un témoin, constitué uniquement de poudre de verre, a été lixivié à l'eau déminéralisée. Aucun élément étudié (calcium, sodium, plomb, cadmium, zinc) n'a été détecté de façon significative ; les concentrations mesurées ne sont donc pas le résultat d'un bruit de fond mais bien issues du relargage des composés incorporés dans les différentes matrices.

- **Mode d'exploitation des résultats**

Les résultats d'analyses des lixiviats issus de chaque séquence de lixiviation sont présentés en % **extrait**, ou en **masse cumulée relarguée** par unité de masse d'échantillon (mg/kg éch), ou encore selon la représentation logarithmique du **flux instantané** relargué par unité de surface (mg/m<sup>2</sup>s).

- **Présentation synthétique des expérimentations réalisées**

Quatre hauteurs d'éprouvettes, conduisant à quatre ratios *SV* (Surface d'échange/Volume de l'éprouvette) ont été étudiées :

<b><u>0,8 cm</u></b>	Matrice	<b>MCa<sub>10</sub>Na<sub>2</sub></b>	Lixiviation à l' <u>eau déminéralisée</u>
<b><u>1,5 cm</u></b>	Matrices	<b>MCa<sub>5</sub> - MCa<sub>20</sub> MCa<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - MCa<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub></b>	Lixiviation à l' <u>eau déminéralisée</u>
<b><u>3 cm</u></b>	Matrices	<b>Mca<sub>10</sub> - MCa<sub>8</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub> MCa<sub>10</sub>Na<sub>2</sub></b>	Lixiviation à l' <u>eau déminéralisée</u> Lixiviation à <u>pH 7</u>
<b><u>3,5 cm</u></b>	Matrices	<b>MCa<sub>10</sub> MCa<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - MCa<sub>10</sub>Na<sub>2</sub> MCa<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - MCa<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub></b>	Lixiviation à l' <u>eau déminéralisée</u> Lixiviation avec une <u>solution à base de chaux</u> Lixiviation à <u>pH 5</u>

### 3.2 Lixiviation à l'eau déminéralisée - pH des lixiviats

Les valeurs de pH mesurées à la fin de chaque période de lixiviation sont, en général, dans l'ordre logique de composition des matrices (figure 5).

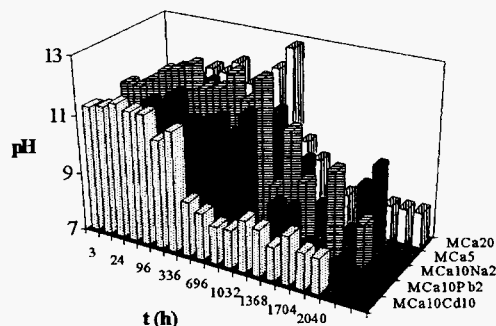


Figure 5  
pH des lixiviats - Eau déminéralisée

Ces valeurs dépendent principalement du flux d'hydroxyde de calcium libéré et de la durée de la période. Or, comme le montre la figure 5, une importante **chute de pH** (jusqu'à 3 unités pH) est constatée sur les périodes de lixiviations les plus longues. Par ailleurs, un examen des **bilans d'électroneutralité** montre, pour les lixiviats de faible pH, un **déficit en charges négatives** si les seuls ions considérés sont les ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$ .

La présence de carbonates dans les solutions a alors été vérifiée en utilisant la méthode de détermination du Titre Alcalin Complet TAC ([8] p. 10). Cette technique permet de doser les ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{HCO}_3^-$  et consiste à titrer les solutions par un acide fort jusqu'au virage du méthylorange (ce virage, obtenu pour un pH voisin de 4, correspond à la transformation des ions carboniques en acide carbonique). Les résultats obtenus confirment le phénomène de **carbonatation des solutions de lixiviation**.

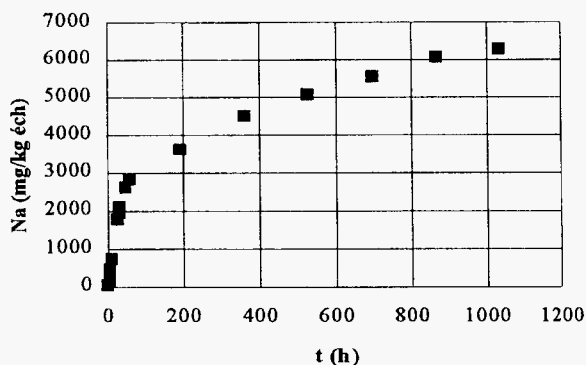
### 3.3 Relargage des espèces en fonction des matrices et des caractéristiques chimiques du milieu

#### 3.3.1 Relargage du sodium

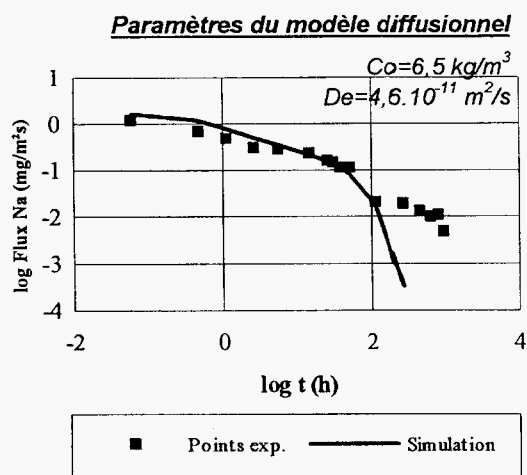
Les matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et de sulfate de sodium ( $\text{M}_{\text{Ca}10\text{Na}2}$ ) ont été soumises à des lixiviations à l'eau déminéralisée, par une solution à base de chaux et à pH 7 maintenu.

**Remarque :** Les matrices utilisées pour l'étude de la lixiviation par une solution à base de chaux et celle de la lixiviation à pH 7 maintenu ont été fabriquées avec, lors du traitement thermique, un balayage d'azote, ce qui n'a pas été le cas de la matrice utilisée pour l'étude de la lixiviation à l'eau déminéralisée.

## Lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 6**  
Relargage de sodium - Matrice  $MCa_{10}Na_2$   
Lixiviation à l'eau déminéralisée

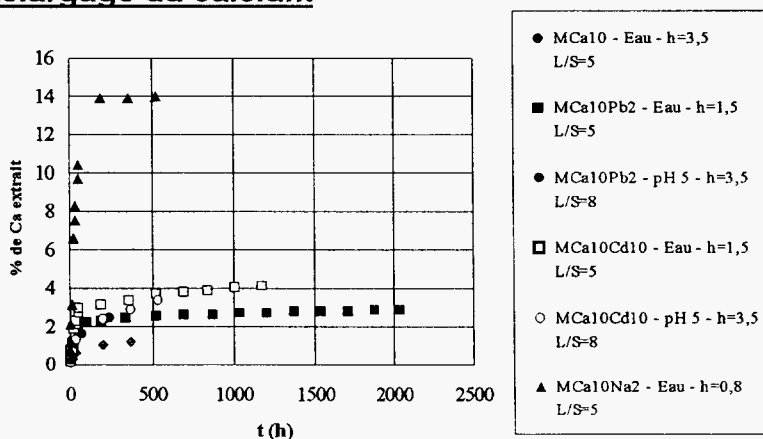


**Figure 7**  
Flux de sodium - Matrice  $MCa_{10}Na_2$   
Lixiviation à l'eau déminéralisée

On constate tout de même un relargage de calcium "perturbé". Ce phénomène a été confirmé lors des essais de lixiviation sur matrices élaborées sous balayage d'azote à pH contrôlé (voir annexe 2, "Interactions Na-SiO<sub>2</sub>"). Le relargage du sodium s'effectue rapidement : après 8 jours de lixiviation à l'eau déminéralisée, près de 50 % du sodium introduit dans la matrice a déjà été relargué. Un ralentissement du flux est alors observé et la quantité totale relarguée tend pratiquement vers une asymptote.

La figure 7 compare le flux de sodium relargué au flux diffusionnel simulé obtenu après identification optimale des paramètres  $Co$  et  $De$  du modèle diffusionnel avec épuisement (utilisation du logiciel développé par Barna [3] modifié pour ne prendre en compte que le relargage par une seule face). La concentration en sodium  $Co$  identifiée est inférieure à la quantité introduite (10,8 kg/m<sup>3</sup>). Au-delà de 100 heures de lixiviation, un flux "résiduel" apparaît.

### 3.3.2 Relargage du calcium



**Figure 8**  
Relargage de calcium en fonction des matrices et du milieu de lixiviation

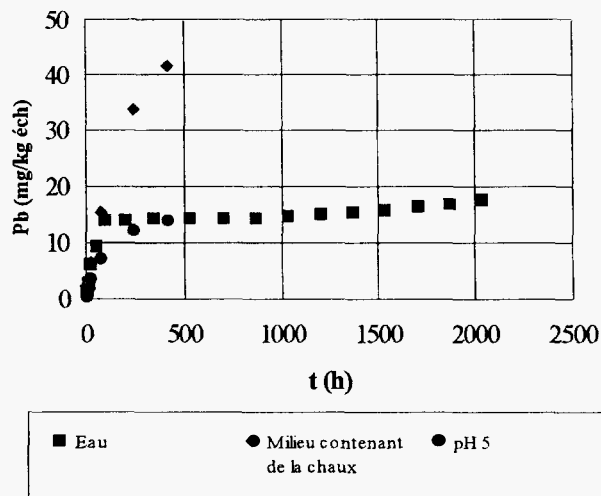


Il est très difficile d'effectuer une comparaison directe du relargage du calcium du fait de ratios Surface d'échange/Volume d'éprouvette (S/V) et Volume de lixiviant/Masse de solide (L/S) différents. Néanmoins, les observations suivantes peuvent être dégagées :

- Un net ralentissement du relargage du calcium pour les matrices  $MCa_{10}$ ,  $MCa_{10}Pb_2$  et  $MCa_{10}Cd_{10}$  conduisant à un faible pourcentage extrait (conforme à l'étude de l'influence des quantités de calcium ajoutées) apparaît après seulement quelques heures de lixiviation à l'eau déminéralisée.
- La lixiviation à pH 5, conduit (du moins sur environ 20 jours de lixiviation) également à un faible pourcentage extrait compte tenu de l'agressivité du milieu et d'un ratio L/S plus important qu'à l'eau déminéralisée, censé autoriser par conséquent une extraction plus grande.
- La matrice  $MCa_{10}Na_2$ , contenant la plus forte part de solubles (2 % de  $Na_2SO_4$ ), présente le plus fort relargage de calcium en bon accord avec une porosité importante (50 %) et un ratio S/V très faible.

**Remarque :** Les résultats présentés ici ont été obtenus sur des matrices qui ont été fabriquées sans contrôle de l'atmosphère lors du traitement thermique.

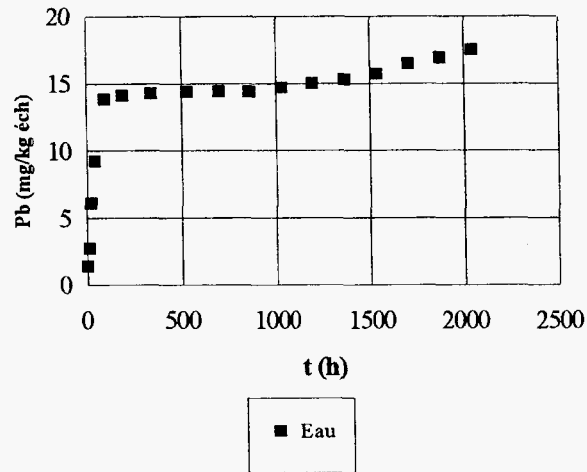
### 3.3.3 Relargage du plomb



**Figure 9**  
Influence du milieu de lixiviation sur le relargage de plomb

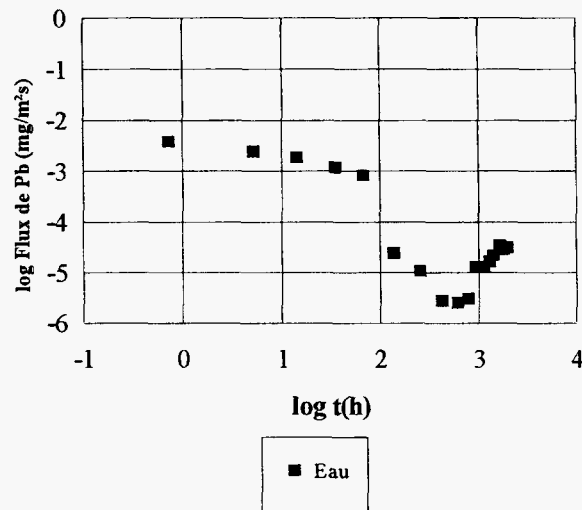
L'intensité de relargage du plomb diffère selon le milieu de lixiviation et c'est le milieu supposé être le moins agressif vis-à-vis de la matrice (**solution à base de chaux** à raison de 1 g/l) qui conduit au **relargage le plus important**. Ces résultats sont conformes à ceux observés lors de l'étude des matrices ciment (première année du programme RECORD - cf. [1, 2]).

Après 2 mois de lixiviation à l'eau déminéralisée durant lesquels un net ralentissement du relargage du plomb (palier) est rapidement observé, un redémarrage du relargage a lieu (figure 10).



**Figure 10**  
Relargage de plomb - Lixiviation à l'eau déminéralisée

La représentation logarithmique du flux de plomb en fonction du temps présente une allure très intéressante (figure 11) pouvant se rapprocher de la courbe de solubilité du plomb.



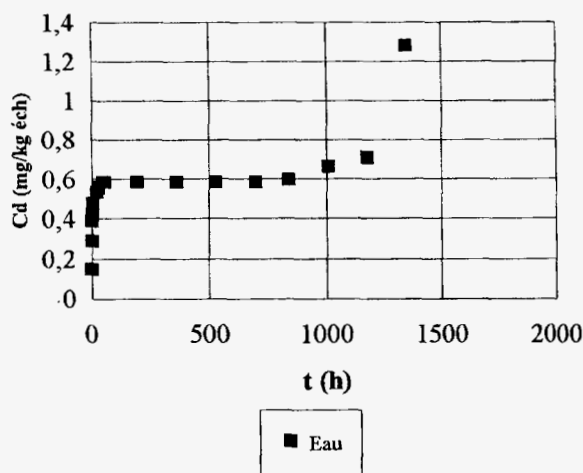
**Figure 11**  
Flux de plomb - Lixiviation à l'eau déminéralisée

En effet, la diminution du pH au sein de la matrice, suite au relargage du calcium, entraîne une diminution de la solubilité du plomb (chute du flux) avec passage par le minimum suivi d'une réaugmentation (reprise du flux).

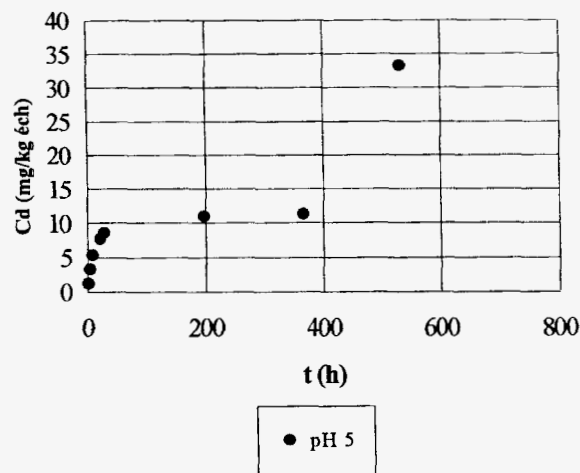
Un examen de la surface de l'éprouvette à la loupe montre par endroits la présence de grains de sels de plomb (ces grains sont facilement reconnaissables en raison de leur couleur jaunâtre).

Ce phénomène de reprise du flux après déplétion n'a pas pu être observé lors de la lixiviation à pH 5 maintenu car la lixiviation n'a pas été menée assez longtemps pour que le pH à proximité immédiate de l'interface matrice-solution de lixiviation ait pu être suffisamment abaissé.

### 3.3.4 Relargage du cadmium



**Figure 12**  
Relargage de cadmium  
Lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 13**  
Relargage de cadmium  
Lixiviation à pH 5

L'intensité de relargage du cadmium diffère selon le milieu de lixiviation. Contrairement au plomb, c'est pour la **lixiviation à pH 5** maintenu que le **relargage** du cadmium est le **plus important** (une comparaison avec la lixiviation à l'eau déminéralisée est ici effectuée). Ce résultat est tout à fait logique compte tenu que le minimum de solubilité du cadmium se situe à proximité de pH 11, pH plus rapidement atteint et dépassé (par valeur inférieure) que pH 9,3 (pH de minimum de solubilité pour le plomb).

Dès les premières heures de lixiviation, aussi bien à l'eau déminéralisée qu'à pH 5 maintenu, un net ralentissement du relargage du cadmium est observé (la masse cumulée relarguée atteint un palier). Mais après un peu plus d'un mois de lixiviation à l'eau déminéralisée contre seulement 15 jours à pH 5, la quantité de cadmium relarguée augmente à nouveau (figures 12 et 13).

**Remarque :** Les niveaux atteints en cadmium dans les lixiviats issus de la lixiviation à l'eau déminéralisée sont extrêmement faibles, conformément d'ailleurs aux valeurs proches du minimum de solubilité (souvent à la limite de détection de l'appareil de mesure, voire quelquefois en dessous). Néanmoins, même si les valeurs sont à considérer avec prudence, les tendances mentionnées sont effectives.

### 3.3.5 Conclusions

L'étude du comportement à la lixiviation en fonction des matrices et des caractéristiques chimiques du milieu montre que :

- Quelles que soient les matrices et la nature de la solution de lixiviation (quelle que soit son agressivité en terme de pH), le relargage du calcium reste très faible, ce qui correspond à une relative faible disponibilité de la chaux dans ces matrices (conformément aux résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des quantités de calcium introduites - voir annexe 2).
- **L'intensité de relargage du plomb et du cadmium** diffère selon le milieu de lixiviation et est contrôlée par leur solubilité respective qui dépend essentiellement de l'évolution du pH de la solution des pores de la matrice. Ce pH résulte des réactions acido-basiques qui ont lieu entre la solution des pores et la solution de lixiviation.

Ainsi, l'étude de ces deux métaux lourds, choisis pour leur **minimum de solubilité décalé** sur l'échelle des pH et des niveaux de solubilités différents, a conduit à des **comportements d'un point de vue qualitatif identiques, mais décalés dans le temps** et à des **intensités de relargage différentes** (conformément aux niveaux de solubilité - voir figure 14).

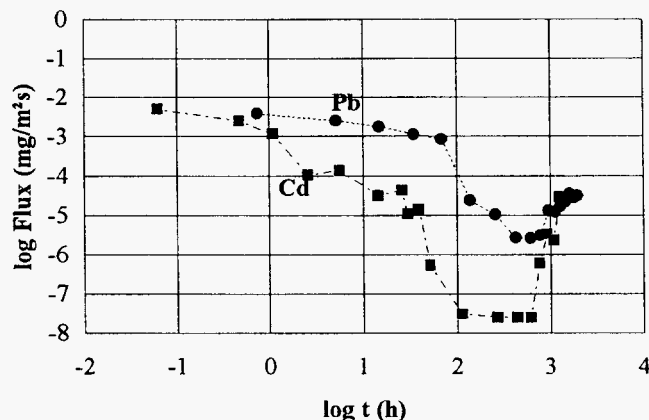


Figure 14  
Comparaison du flux de plomb et de cadmium - Lixiviation à l'eau

**Pour le plomb**, c'est le milieu supposé être le moins agressif (proche de l'équilibre avec la matrice) qui conduit au relargage le plus important (du moins sur la période de temps étudiée), du fait du maintien d'un pH élevé à l'interface et du caractère amphotère du plomb.

**Pour le cadmium**, c'est la solution de lixiviation maintenue à pH 5 qui, conformément à un minimum de solubilité obtenu pour un pH élevé (pH 11), provoque le plus fort relargage (passage tout près de l'interface rapidement au-delà de ce minimum vers les pH décroissants).

### 3.4 Relargage comparé des espèces (plomb, cadmium, zinc) incorporées au sein d'une même matrice

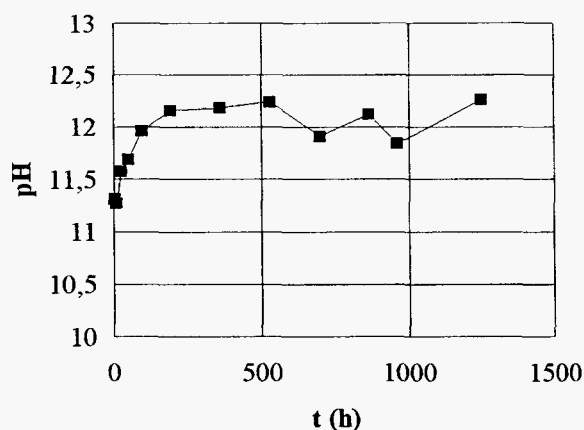
Il s'agit d'étudier le comportement à la lixiviation d'espèces sensibles au pH incorporées au sein d'une même matrice. L'objectif est de voir si, dans ce cas, les espèces métalliques considérées présentent entre elles un relargage en relation avec leurs solubilités respectives.

Cette étude a été effectuée sur une matrice composée de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium, d'oxyde de plomb, d'oxyde de cadmium et d'oxyde de zinc ( $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$ ) soumise à la lixiviation à l'eau déminéralisée. Cette matrice a été fabriquée avec la présence d'un balayage d'azote, lors du traitement thermique.

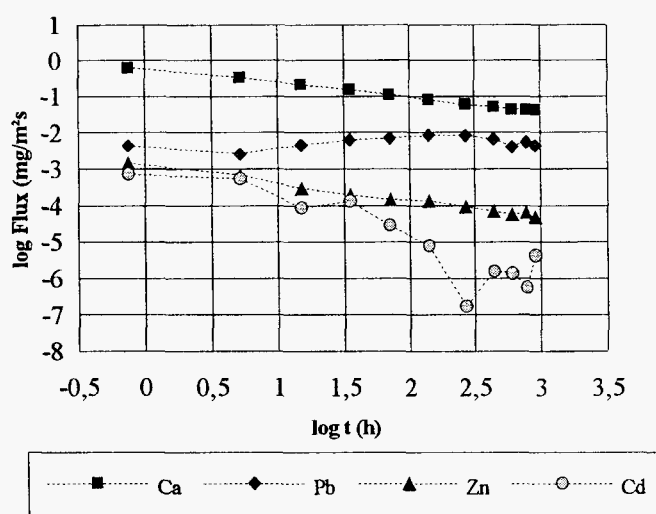
Les renouvellements de la solution de lixiviation ont été effectués après 3 heures, 5 heures, 16 heures, 24 heures, 48 heures et 96 heures, puis chaque semaine (cf. annexe 1). Le suivi a été effectué pendant environ 2 mois.

Lors de chaque renouvellement, un barbotage préalable d'azote a été réalisé afin d'éviter la carbonatation de la solution de lixiviation (voir paragraphe 3.2).

Les valeurs de pH mesurées à la fin de chaque période de lixiviation sont relativement élevées (figure 15) et cohérentes avec le résultat de l'étude de l'influence positive du balayage d'azote sur la disponibilité de la chaux (voir annexe 2).



**Figure 15**  
pH des lixiviats  
Lixiviation à l'eau déminéralisée  
Matrice  $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$



**Figure 16**  
Flux relargués  
Lixiviation à l'eau déminéralisée  
Matrice  $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$

Des **intensités de relargage** du plomb, du zinc et du cadmium **différentes** peuvent être observées **conformément au niveau de solubilité** de ces espèces (figure 16). Le flux de plomb reste quasiment constant, ce qui est cohérent avec les niveaux de pH relevés et peu variables.

Le flux de cadmium fait apparaître, après un mois de lixiviation à l'eau déminéralisée, une déplétion (le phénomène est ici décalé dans le temps par rapport à celui observé lors de l'étude précédente sur la matrice  $MCa_{10}Cd_{10}$  du fait de la basicité plus importante de la matrice).

Ce phénomène n'apparaît pas encore pour le plomb et le zinc. Compte tenu là aussi de la basicité plus importante de la matrice, la lixiviation n'a pas été menée assez longtemps pour que le pH à proximité immédiate de l'interface matrice-solution de lixiviation ait pu être suffisamment abaissé (le minimum de solubilité du plomb est atteint pour un pH de 9,3; celui du zinc pour un pH de 9,2).

### **3.5 Conclusions**

La démarche expérimentale développée, consistant à étudier le comportement à la lixiviation de matrices poreuses artificielles obtenues par "frittage" d'un mélange de poudre de verre et d'hydroxyde de calcium auquel les polluants ont été ajoutés, conduit à des résultats intéressants et permet de valider qualitativement le comportement des métaux amphotères, à savoir un relargage contrôlé par leur solubilité, variable en fonction de l'évolution du relargage des composants alcalins présents dans la matrice poreuse.

Il faut toutefois noter que lors de la fabrication des matrices diverses interactions peuvent avoir lieu (voir annexe 2), ce qui constitue une limite d'application de cette démarche :

- interactions de la chaux avec la matrice de silice : les matériaux fabriqués présentent une immobilisation importante du calcium, quel que soit le pourcentage incorporé; ces interactions empêchent en particulier de connaître la quantité de calcium mobilisable.
- interactions du sodium avec la matrice de silice : celles-ci ont conduit pour certains échantillons à la fabrication de matrices inhomogènes et plus ou moins vitreuses.

## **4 Interprétation des résultats expérimentaux via le modèle couplé dissolution/diffusion**

Nous nous proposons de tester la validité du modèle de transfert de matière couplant dissolution et diffusion en l'appliquant au cas de la lixiviation des espèces contenues dans les matrices poreuses artificielles au sein desquelles le contexte chimique est contrôlé par le relargage d'hydroxyde de calcium introduit en quantité donnée.

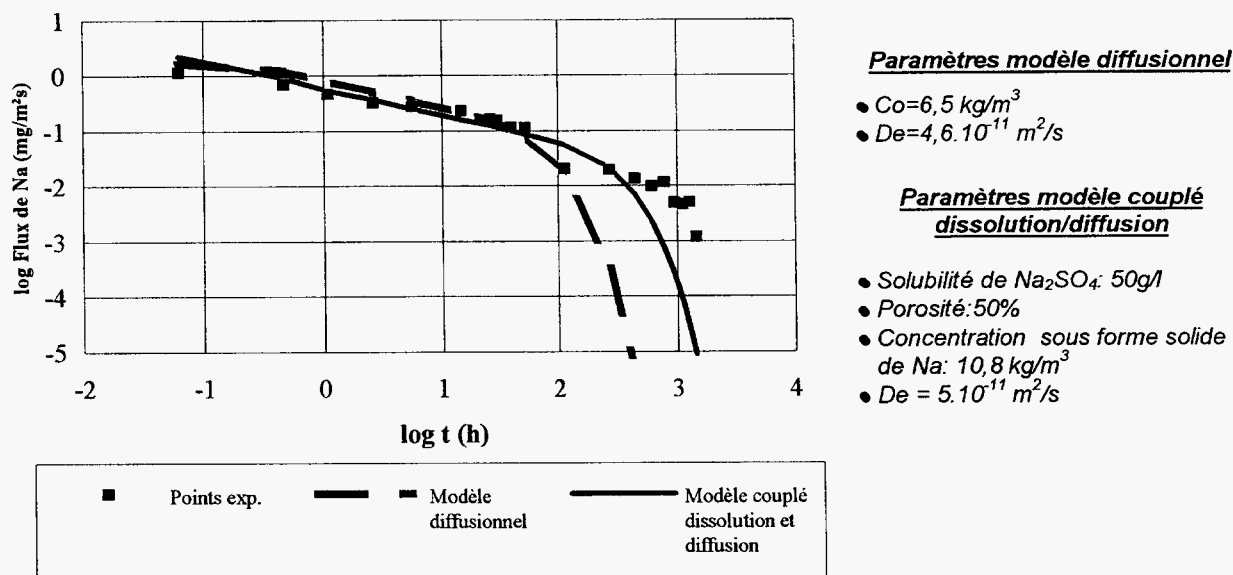
Pour cela nous distinguons deux types d'espèces [9,10] : les espèces peu sensibles au contexte physico-chimique, dont le comportement peut être décrit par le modèle diffusionnel apparent ou par le modèle du front rentrant (le modèle est alors appliqué dans sa forme la plus simple, le cas d'un milieu poreux contenant une seule espèce sous forme solide dont la dissolution fournit une seule espèce ionique) et les espèces dont la solubilité dépend du contexte physico-chimique, en particulier le pH (le modèle est alors appliqué au cas d'un milieu poreux contenant deux espèces sous forme solide, l'hydroxyde de calcium et la forme hydroxyde de l'espèce métallique considérée, en l'occurrence plomb, zinc ou cadmium).

### **4.1 Espèces dont le comportement peut être décrit par le modèle diffusionnel apparent ou le modèle à front rentrant**

#### **4.1.1 Cas du sodium**

Les résultats expérimentaux du relargage du sodium de la matrice  $\text{M}_{\text{Ca}_{10}\text{Na}_2}$  soumise à la lixiviation à l'eau déminéralisée sont comparés à ceux obtenus par simulation en utilisant le modèle couplé dissolution/diffusion appliqué au cas d'un milieu poreux contenant une seule espèce sous forme solide  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fournissant lors de sa dissolution l'espèce ionique  $\text{Na}^{2+}$  (figure 17). A titre comparatif, la simulation obtenue en utilisant le modèle diffusionnel avec épuisement est également présentée.

Étant donné la solubilité importante du sodium (la solubilité de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est de 47,6 g/l à 0 °C et 427 g/l à 100 °C [7]) et le faible pourcentage introduit dans la matrice (2 % sous forme  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), lors de la simulation à partir du modèle couplé dissolution/diffusion, la forme solide est rapidement épuisée, conduisant finalement à une simple diffusion dans la solution des pores.



**Figure 17**

**Simulation du relargage du sodium - Matrice  $\text{M}_{\text{Ca}_{10}\text{Na}_2}$  - Lixiviation à l'eau déminéralisée**

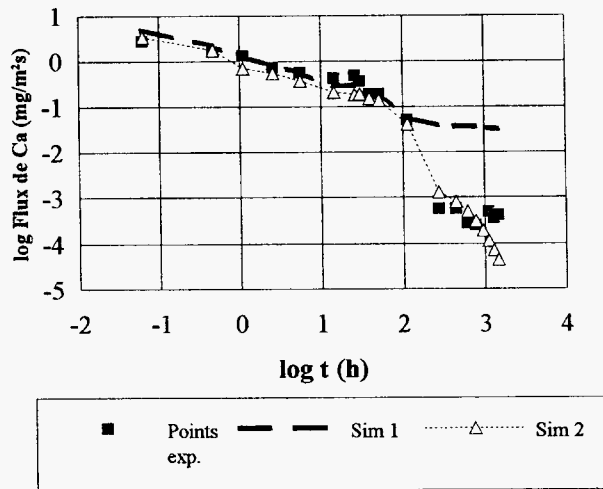
Tant qu'il n'y a pas épuisement de l'espèce au sein de la matrice, les deux modèles conduisent à des simulations identiques : le flux relargué est inversement proportionnel à la racine carrée du temps et il n'y a aucun critère de discrimination entre les deux modèles. Néanmoins, le modèle de transfert de matière couplant dissolution et diffusion donne une meilleure description qualitative des phénomènes mis en jeu par rapport au modèle diffusionnel pur, puisque le relargage de toute espèce contenue dans un bloc poreux sous forme précipitée passe par une étape de solubilisation dans la solution des pores avant l'étape de transport par diffusion induit par le gradient de concentration apparaissant lors du contact avec la solution aqueuse.

**4.1.2 Cas du calcium**

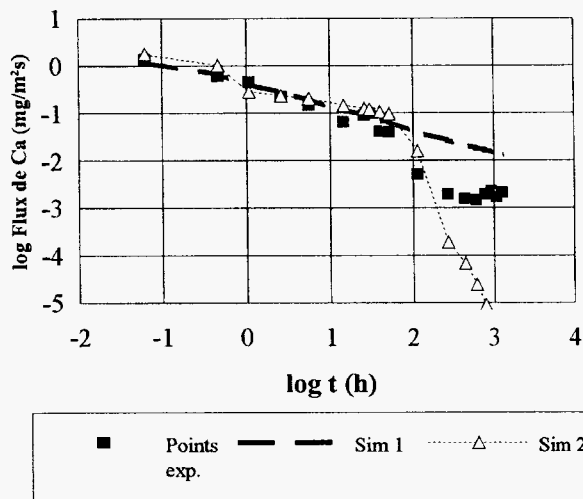
Les résultats expérimentaux du relargage du calcium des matrices  $\text{M}_{\text{Ca}_{10}\text{Na}_2}$ ,  $\text{M}_{\text{Ca}_5}$  et  $\text{M}_{\text{Ca}_{20}}$  soumises à la lixiviation à l'eau déminéralisée sont comparés à ceux obtenus par simulation en utilisant le modèle couplé dissolution/diffusion appliqué au cas d'un milieu poreux contenant une seule espèce sous forme solide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fournissant lors de sa dissolution une seule espèce ionique  $\text{Ca}^{2+}$  (figures 18, 19 et 20). Le modèle fournit dans ce cas, des résultats identiques à ceux obtenus en utilisant le modèle à front rentrant (cf. [1]).

Pour chaque matrice, deux simulations différentes (Sim 1 et Sim 2) sont présentées correspondant à deux jeux différents de paramètres (ces paramètres sont la porosité, le coefficient de diffusion effectif du calcium en solution dans le milieu poreux et la concentration d'hydroxyde de calcium). Les valeurs attribuées aux différents paramètres sont rapportées tableau 4.

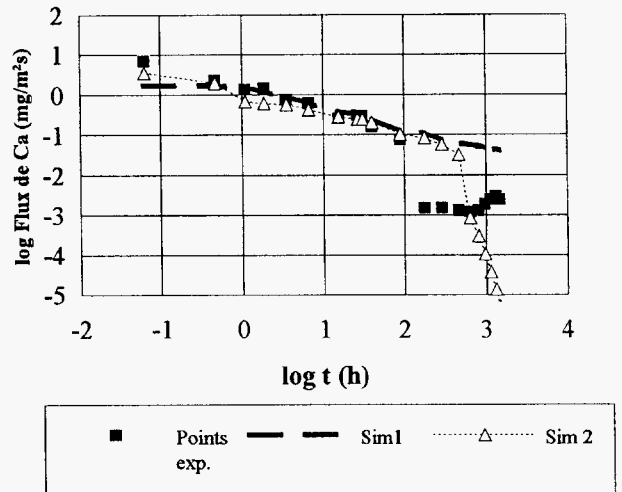




**Figure 18**  
Simulation du relargage du calcium - Matrice  $MCa_{10}Na_2$  - Lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 19**  
Simulation du relargage du calcium  
Matrice  $MCa_5$   
Lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 20**  
Simulation du relargage du calcium  
Matrice  $MCa_{20}$   
Lixiviation à l'eau déminéralisée

L'observation des courbes expérimentales du flux de calcium permet de distinguer trois parties :

- Les points expérimentaux sont alignés selon une droite de pente  $-1/2$ .
- Chute brutale du flux de calcium (phénomène de déplétion).
- Apparition d'un flux "résiduel", flux de plusieurs ordres de grandeurs inférieur au flux initial (un nouveau phénomène semble s'amorcer).

Comme le montrent indifféremment les deux simulations (Sim 1 et Sim 2), le modèle couplé dissolution/diffusion permet de bien rendre compte des phénomènes sur la première partie de la courbe. Au-delà, les simulations Sim 1 conduisent à une surévaluation du flux de calcium alors que les simulations Sim 2 font apparaître un épuisement total de la forme solide et sous-estiment le flux relargué.

Selon les simulations considérées (Sim 1 ou Sim 2), la diminution du flux de calcium expérimental vers un flux plus faible peut être interprétée soit par un phénomène d'évolution structurale de la matrice au cours de la lixiviation (cas Sim 1), soit par un phénomène d'épuisement de la forme hydroxyde au sein de la matrice et le relargage d'une forme de calcium moins soluble (cas Sim 2).

**Tableau 4**  
**Valeurs des paramètres des simulations Sim 1 et Sim 2**  
**Matrices M<sub>Ca<sub>10</sub>Na<sub>2</sub></sub>, M<sub>Ca<sub>5</sub></sub> et M<sub>Ca<sub>20</sub></sub> - Lixiviation à l'eau déminéralisée**

Matrices	Porosité %	Concentration d'hydroxyde de calcium kg/m <sup>3</sup>		Coefficient de diffusion effectif 10 <sup>+9</sup> m <sup>2</sup> /s	
		Sim 1	Sim 2	Sim 1	Sim 2
M <sub>Ca<sub>5</sub></sub>	22	94 (Quantité initiale introduite)	6,5 (soit 7% de la quantité initiale)	0,3	10
M <sub>Ca<sub>10</sub>Na<sub>2</sub></sub>	65	166 (Quantité initiale introduite)	20 (soit 12% de la quantité initiale)	0,9	4
M <sub>Ca<sub>20</sub></sub>	22	396 (Quantité initiale introduite)	25 (soit 6% de la quantité initiale)	0,9	13

**Le modèle couplé dissolution/diffusion appliqué au cas d'une seule espèce sous forme solide (modèle alors identique au modèle à front rentrant) permet une bonne description qualitative du relargage d'espèces insensibles au contexte physico-chimique.**

## **4.2 Espèces dont la solubilité dépend du contexte physico-chimique**

Si la solubilité de l'espèce est contrôlée par le contexte chimique (cas des métaux amphotères comme le plomb ou le cadmium), le relargage dépend alors des phénomènes de variation physico-chimique du polluant et de la matrice (notamment le couplage des phénomènes de solubilisation/transport diffusionnel).

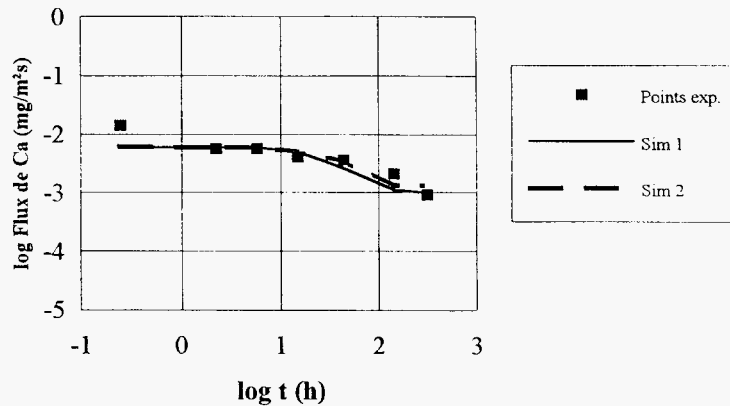
Deux cas peuvent être distingués : celui où l'espèce métallique est dans un contexte physico-chimique invariant (ou du moins peu évolutif) et celui où l'espèce métallique interagit chimiquement avec les autres espèces présentes.

### **4.2.1 Cas où l'espèce métallique considérée est dans un contexte physico-chimique invariant**

C'est par exemple le cas de la matrice  $MCa_{10}Pb_2$  soumise à la lixiviation par une solution à base de chaux à raison de 1 g/l, ce milieu pouvant être considéré comme non agressif vis-à-vis de la matrice (proche de l'équilibre avec la solution des pores de la matrice). Le contexte physico-chimique, et en particulier le **pH**, reste **constant dans l'eau des pores**, à l'interface et dans la solution de lixiviation.

Pour simuler ce scénario, le modèle couplé dissolution/diffusion est appliqué au **cas particulier d'un milieu poreux contenant deux espèces sous forme solide** (l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de plomb) pour lequel **seule l'espèce métallique est relarguée** (pas de relargage du calcium, la solution des pores de la matrice étant proche d'un équilibre avec la solution de lixiviation). La **concentration à la saturation du plomb** reste **constante** et est imposée par le pH constant de l'eau des pores de la matrice donné par l'hydroxyde de calcium (concentration à la saturation à pH 12,4).

L'observation des résultats expérimentaux (figure 21) montre, après un lessivage initial, un flux de plomb relargué en fonction du temps quasi-constant (un examen des niveaux de concentrations en plomb dans les lixiviats confirme qu'il ne s'agit pas là d'un phénomène de saturation). Ce comportement est ensuite suivi d'un infléchissement. En considérant le relargage du plomb uniforme, approximativement 80  $\mu\text{m}$  de solide poreux a été affecté par le phénomène de lixiviation au bout de 15 jours ("épaisseur théorique" calculée à partir du pourcentage de plomb extrait).



**Figure 21**  
**Simulation du relargage du plomb**  
**MCa<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - Lixiviation par une solution à base de chaux**

Les deux simulations (Sim 1 et Sim 2) présentées dans la figure 21 et correspondant à deux niveaux de concentration en plomb dans le solide (respectivement le contenu total et une fraction de ce contenu total), fournissent une bonne représentation des résultats expérimentaux. Pourtant, au cours des simulations les phénomènes mis en jeu sont différents:

- La simulation Sim 1 (la concentration en plomb sous forme hydroxyde considérée est le contenu total soit environ 45 kg/m<sup>3</sup>) ne conduit à **aucun épuisement du plomb sous forme solide** au voisinage de la surface de la matrice ; le **relargage du plomb** est alors **régi par une solubilisation à l'interface** matrice-solution de lixiviation : le flux est proportionnel à la différence entre la concentration constante de saturation du plomb dans l'eau des pores, près de l'interface, et la concentration dans la solution de lixiviation.
- La simulation Sim 2 (la concentration en plomb sous forme hydroxyde considérée représente 23 % du contenu total) amène à un **épuisement de la forme solide du plomb** au voisinage de la surface de la matrice (sur environ 200 μm); le **relargage du plomb** est alors **régi par un phénomène de front rentrant**.

Une distinction entre phénomène interfacial (solubilisation du plomb à l'interface matrice-solution de lixiviation) et phénomène de front rentrant est relativement délicate et repose sur la notion abstraite d'une interface infiniment mince, alors qu'en réalité la surface des matrices présente d'importantes irrégularités (interface mince par rapport aux changements s'y produisant mais d'épaisseur suffisante par rapport à l'hétérogénéité du matériau).

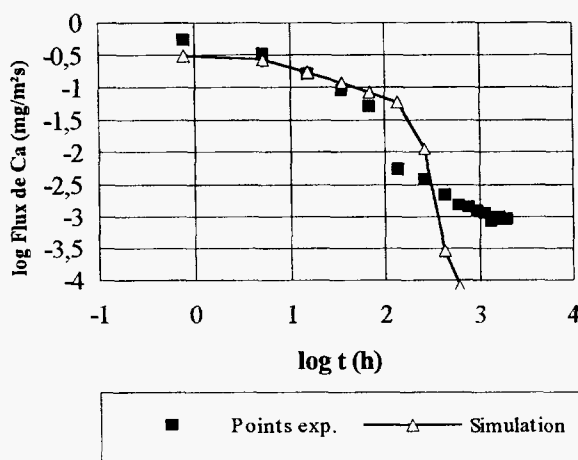
#### 4.2.2 Cas où l'espèce métallique considérée interagit chimiquement avec les autres espèces présentes

En présence de relargage simultané de plusieurs espèces interagissantes, il est nécessaire d'intégrer les phénomènes de variation physico-chimique du polluant et de la matrice. En effet, lors du relargage du calcium, le pH à l'intérieur de la matrice varie et, par suite, la solubilité de l'espèce métallique considérée s'en trouve modifiée.

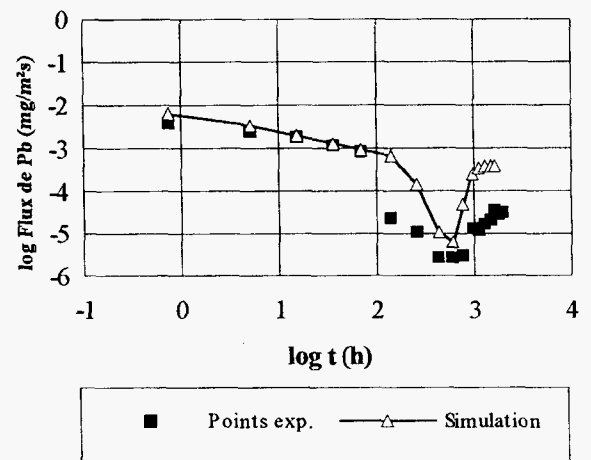
Nous nous proposons de tester la validité du modèle en l'appliquant d'une part au relargage du plomb et d'autre part au relargage du cadmium (espèce sensible au pH mais présentant par rapport au plomb des niveaux de solubilité différents et un minimum de solubilité décalé sur l'échelle des pH) ainsi qu'au relargage du zinc.

##### • Cas du plomb

Le modèle couplé dissolution/diffusion est appliqué à la matrice  $MCa_{10}Pb_2$  soumise à la lixiviation à l'eau déminéralisée sur une période de trois mois. Les valeurs attribuées aux différents paramètres sont rapportées dans le tableau 5.



**Figure 22**  
Simulation du relargage du calcium  
 $MCa_{10}Pb_2$   
Lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 23**  
Simulation du relargage du plomb  
 $MCa_{10}Pb_2$   
Lixiviation à l'eau déminéralisée

Le flux de plomb simulé (figure 22) est d'allure similaire au flux expérimental. Des écarts sont néanmoins constatés entre les deux courbes lors de la diminution et de la reprise du flux. Ces écarts sont à rapprocher de ceux constatés sur la simulation du flux de calcium (figure 23).

**Remarque :** Une simulation correcte du relargage de l'espèce métallique ne peut être obtenue que si la simulation du calcium autorise une bonne représentation des points expérimentaux. En effet, étant donné le couplage, via le pH, entre les deux espèces, une simulation surévaluant le relargage du calcium entraînerait un profil de pH simulé moins accentué que le pH réel et conduirait à un pH à l'interface non représentatif se répercutant sur la solubilité de l'espèce métallique et par conséquent sur le flux simulé.

**Tableau 5**  
**Valeurs des paramètres - Simulation M<sub>Ca10</sub>Pb<sub>2</sub> - Lixiviation à l'eau déminéralisée**

	<u>Valeurs de simulation</u>	
<u>Porosité</u>	22%	
<u>Concentrations</u>  <u>sous forme solide</u>	Ca(OH) <sub>2</sub>	10 kg/m <sup>3</sup> (soit 5% de la quantité initiale introduite)
	Pb(OH) <sub>2</sub>	35 kg/m <sup>3</sup> Quantité totale introduite
<u>Constantes d'équilibre</u>	Produit de solubilité du calcium: $[Ca^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-5,2}$ Produit de solubilité du plomb: $[Pb^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-14,58}$ Constante de complexation: $\frac{[Pb^{2+}][OH^-]^3}{[Pb(OH)_3^-]} = 10^{-11,6}$	
<u>Coefficients de diffusion effectifs</u>	Espèce Ca <sup>2+</sup>	10.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
	Espèce Pb <sup>2+</sup> Espèce Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s 8.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

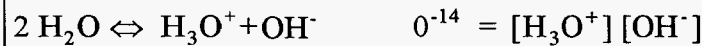
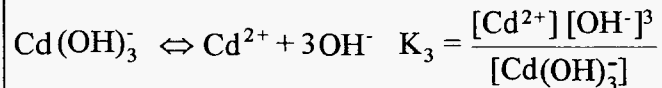
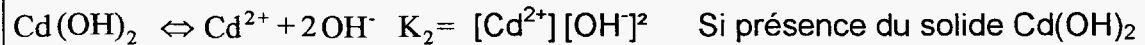
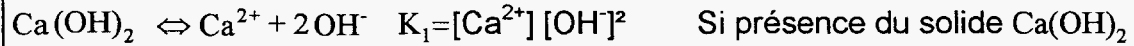
D'après la simulation, **aucun épuisement de la forme solide du plomb au voisinage immédiat de l'interface** matrice-solution de lixiviation n'a lieu. Le flux de plomb simulé est alors le résultat d'une solubilisation à l'interface matrice-solution de lixiviation. Le modèle peut dans ce cas être simplifié : le comportement du plomb peut être décrit en considérant l'existence d'un **film adjacent à l'interface** (cf. [1]). Cela revient à négliger le transport par diffusion au sein de la matrice poreuse.

Un calcul à partir du pourcentage de plomb extrait (hypothèse d'un relargage uniforme), permet d'évaluer qu'au bout de 3 mois, seulement 15 µm de solide poreux a été affecté par le phénomène de lixiviation. Cette "épaisseur théorique" concernée par un "épuisement" de la forme solide montre bien que les phénomènes ont lieu au voisinage immédiat de l'interface. La présence de forme précipitée du plomb à la surface de la matrice a d'ailleurs été observée expérimentalement (une observation de la surface de la matrice à la loupe a montré par endroits la présence de grains de sels de plomb).

- Cas du cadmium

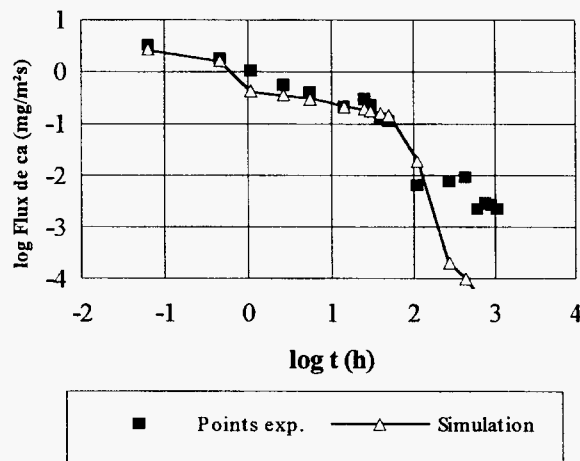
Le modèle couplé dissolution/diffusion est appliqué à la matrice M<sub>Ca10</sub>Cd<sub>10</sub> soumise à la lixiviation à l'eau déminéralisée sur une période de deux mois. L'objectif est ici de **valider le modèle**, développé plus particulièrement dans le cas du plomb, à **une autre espèce, sensible** comme le plomb au pH mais présentant un comportement différent (dans le cas présent, des niveaux de solubilité différents et un minimum de solubilité plus proche des pH basiques).

Les équations du modèle appliquées au cas d'un milieu poreux contenant de l'hydroxyde de calcium et de l'hydroxyde de cadmium étant similaires à celles présentées pour le plomb (cf. [1,2].) ne seront pas développées. Les équilibres chimiques en solution considérés sont les suivants :

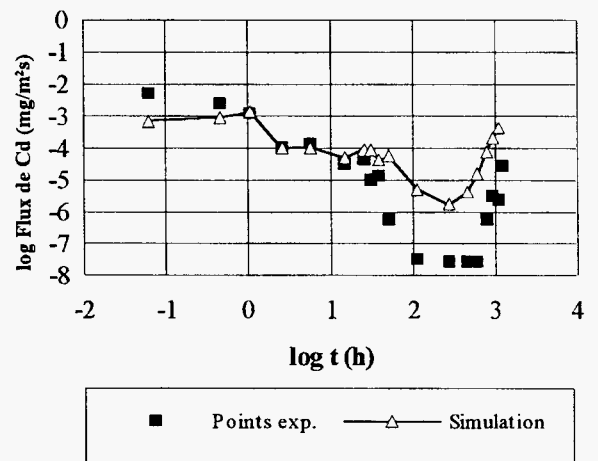


$K_1$ ,  $K_2$  étant les produits de solubilité respectivement du calcium et du cadmium  
 $K_3$  étant la constante de complexation du cadmium.

Les valeurs attribuées aux différents paramètres sont rapportées dans le tableau 6.



**Figure 24**  
 Simulation du relargage du calcium  
 M<sub>Ca10</sub>Cd<sub>10</sub>  
 Lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 25**  
 Simulation du relargage du cadmium  
 M<sub>Ca10</sub>Cd<sub>10</sub>  
 Lixiviation à l'eau déminéralisée

La simulation du relargage du cadmium (figure 25) présente une allure similaire à la courbe expérimentale. Comme pour le plomb, les écarts constatés sont à rapprocher d'un flux de calcium simulé (figure 24) sous estimé par rapport au flux réel.

**Tableau 6**  
**Valeurs des paramètres - Simulations M<sub>Ca10</sub>Cd<sub>10</sub> - Lixiviation à l'eau déminéralisée**

		<u>Valeurs de simulation</u>
<u>Porosité</u>	22%	
<u>Concentrations</u>  <u>sous forme solide</u>	Ca(OH) <sub>2</sub>	15 kg/m <sup>3</sup> (soit 7% de la quantité initiale introduite)
	Cd(OH) <sub>2</sub>	208 kg/m <sup>3</sup> Quantité totale introduite
<u>Constantes d'équilibre</u>	Produit de solubilité du calcium: $[Ca^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-5,2}$ Produit de solubilité du cadmium: $[Cd^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-12,8}$ Constante de complexation: $\frac{[Cd^{2+}][OH^-]^3}{[Cd(OH)_3^-]} = 10^{-8,4}$	
<u>Coefficients de diffusion effectifs</u>	Espèce Ca <sup>2+</sup>	15.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
	Espèce Cd <sup>2+</sup> Espèce Cd(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s 9.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

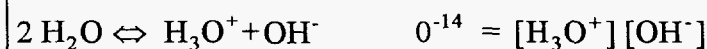
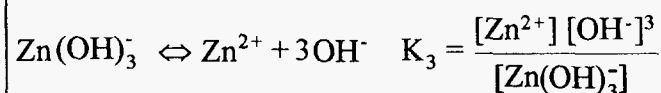
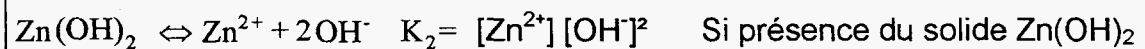
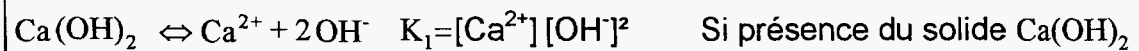
La simulation ne conduit à **aucun épuisement de la forme solide du cadmium au voisinage immédiat de l'interface** matrice-solution de lixiviation.

"L'épaisseur théorique" calculée, concernée par un "épuisement" de la forme solide du cadmium est seulement d'environ 0,2 µm après environ 2 mois de lixiviation.

• Cas du zinc

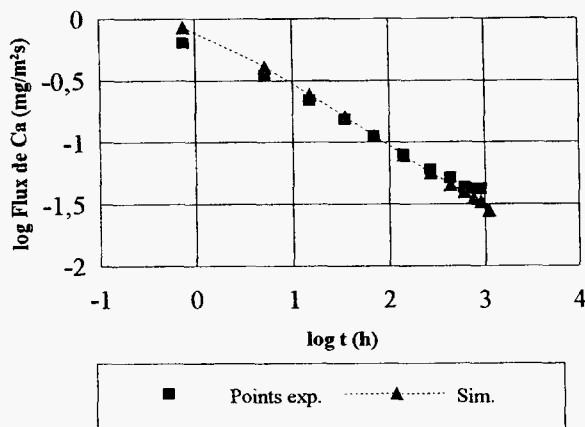
Le modèle couplé dissolution/diffusion est appliqué à la matrice M<sub>Ca8</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub> soumise à la lixiviation à l'eau déminéralisée sur une période de deux mois.

Les équations du modèle appliquées au cas d'un milieu poreux contenant de l'hydroxyde de calcium et de l'hydroxyde de zinc étant similaires à celles présentées pour le plomb (cf. [1,2].) ne seront pas développées. Les équilibres chimiques en solution considérés sont les suivants :

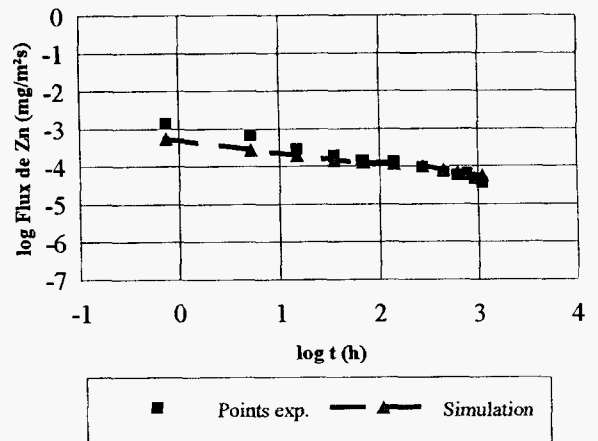


K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> étant les produits de solubilité respectivement du calcium et du zinc  
 K<sub>3</sub> étant la constante de complexation du zinc.





**Figure 26**  
Simulation du relargage du calcium  
MCa<sub>8</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub>  
Lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 27**  
Simulation du relargage du zinc  
MCa<sub>8</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub>  
Lixiviation à l'eau déminéralisée

La simulation du relargage du zinc (figure 27) présente une allure similaire à la courbe expérimentale.

Les valeurs attribuées aux différents paramètres sont rapportées dans le tableau 7.

**Tableau 7**  
Valeurs des paramètres - Simulations MCa<sub>8</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub> - Lixiviation à l'eau déminéralisée

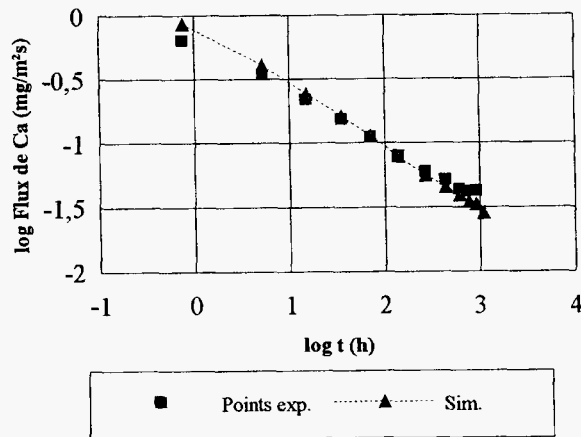
		<u>Valeurs de simulation</u>	
<u>Porosité</u>		30%	
<u>Concentrations sous forme solide</u>		Ca(OH) <sub>2</sub>	80 kg/m <sup>3</sup> (soit 44% de la quantité initiale introduite)
		Zn(OH) <sub>2</sub>	Quantité totale introduite
<u>Constantes d'équilibre</u>		Produit de solubilité du calcium: $[Ca^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-5,2}$ Produit de solubilité du zinc: $[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-17,5}$ Constante de complexation: $\frac{[Zn^{2+}][OH^-]^3}{[Zn(OH)_3^-]} = 10^{-14,37}$	
<u>Coefficients de diffusion effectifs</u>		Espèce Ca <sup>2+</sup>	1,2.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
		Espèce Zn <sup>2+</sup> Espèce Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.3.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s 0.3.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s

La simulation ne conduit à aucun épuisement de la forme solide du zinc au voisinage immédiat de l'interface matrice-solution de lixiviation.

- Cas du plomb, du cadmium et du zinc incorporés au sein d'une même matrice

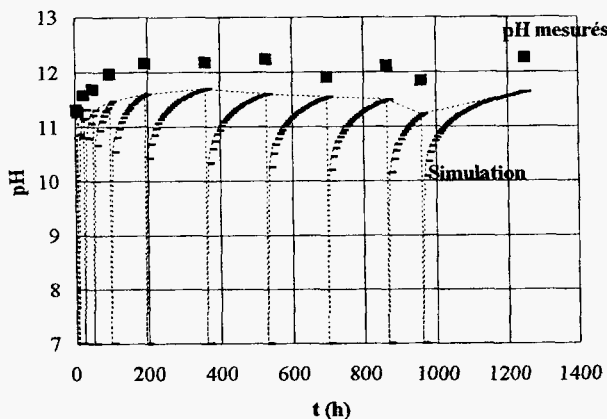
Le modèle couplé dissolution/diffusion est appliqué à la matrice  $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$  soumise à la lixiviation à l'eau déminéralisée sur une période de deux mois.

Les simulations du relargage du calcium, du plomb, du cadmium et du zinc sont présentées et comparées aux résultats expérimentaux des figures 28 et 31. Les valeurs des paramètres utilisées sont rapportées dans le tableau 8.

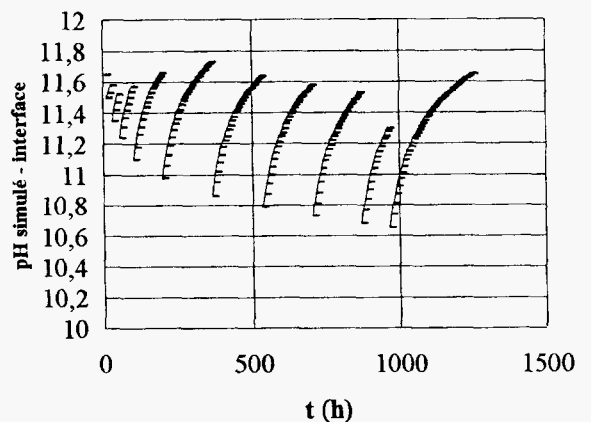


**Figure 28**  
Simulation du relargage du calcium - Lixiviation à l'eau déminéralisée  
Matrice  $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$

Les figures suivantes représentent respectivement les pH mesurés dans la solution de lixiviation (figure 29), l'évolution simulée du pH dans la solution de lixiviation renouvelée (figure 29) et l'évolution simulée du pH dans le solide à proximité immédiate de l'interface solide-solution de lixiviation (figure 30).



**Figure 29**  
pH mesurés et simulation de l'évolution  
du pH dans la solution de lixiviation  
Matrice  $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$

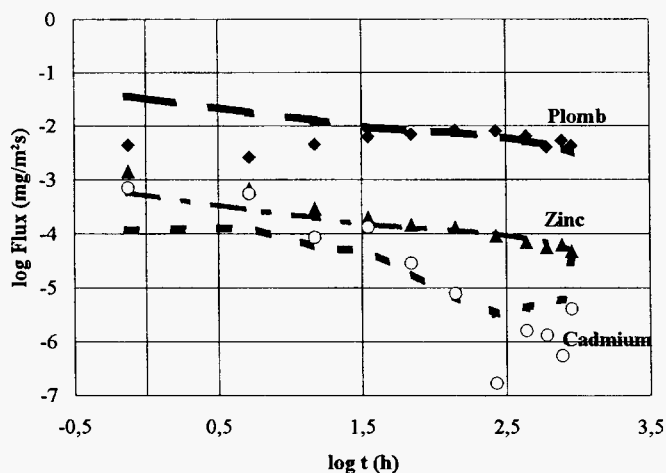


**Figure 30**  
Simulation de l'évolution du pH  
au voisinage immédiat de l'interface  
Matrice  $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$

La simulation conduit à des pH dans les lixiviats inférieurs aux pH mesurés. Ceci peut peut-être s'expliquer par le fait que la simulation ne prend pas en compte l'ensemble des équilibres chimiques qui ont lieu.

Les renouvellements de la solution de lixiviation créent d'importantes discontinuités dans les phénomènes qui se répercutent notamment tout près de l'interface solide-solution de lixiviation.

Notons que le rythme de renouvellement des solutions, imposé par les temps de contact matrice-solution de lixiviation, influence l'évolution du pH notamment au voisinage de l'interface ce qui va donc avoir des conséquences sur le relargage des espèces dont la solubilité dépend du pH [1].



**Figure 31**  
Simulation du relargage du calcium, du plomb, du zinc et du cadmium  
Matrice  $MCa_8Pb_{10}Cd_{10}Zn_{10}$  - Lixiviation à l'eau déminéralisée

Les simulations n'ont conduit à **aucun épuisement des formes solides du plomb, du cadmium et du zinc au voisinage immédiat de l'interface** matrice-solution de lixiviation: le relargage reste régi, sur la période de temps étudiée (environ 2 mois), par un **phénomène de solubilisation à l'interface** entre le solide et la solution de lixiviation et le transport par diffusion au sein de la matrice peut être négligé.

Il est important de noter une certaine proportionnalité, via leur solubilité respective, entre le relargage du plomb et le relargage du zinc.

**Tableau 8**  
**Valeurs des paramètres - Simulations MCa<sub>8</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub> - Lixiviation à l'eau déminéralisée**

		<u>Valeurs de simulation</u>	
<u>Porosité</u>		30%	
<u>Concentrations sous forme solide</u>		Ca(OH) <sub>2</sub>	80 kg/m <sup>3</sup> (soit 44% de la quantité initiale introduite)
		Pb(OH) <sub>2</sub>	Quantités totale introduites
		Cd(OH) <sub>2</sub>	
		Zn(OH) <sub>2</sub>	
<u>Constantes d'équilibre</u>	<u>Calcium</u>	Produit de solubilité du calcium: $[Ca^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-5,2}$	
	<u>Plomb</u>	Produit de solubilité du plomb: $[Pb^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-15,8}$	
	<u>Cadmium</u>	Constante de complexation: $\frac{[Pb^{2+}][OH^-]^3}{[Pb(OH)_3^-]} = 10^{-13,98}$	
		Produit de solubilité du cadmium: $[Cd^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-12}$	
<u>Zinc</u>	Constante de complexation: $\frac{[Cd^{2+}][OH^-]^3}{[Cd(OH)_3^-]} = 10^{-6,6}$		
<u>Coefficients de diffusion effectifs</u>	Espèce Ca <sup>2+</sup>	1,2.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s	
		Espèce Pb <sup>2+</sup>	0,3.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
	Espèce Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0,3.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
		Espèce Cd <sup>2+</sup>	9.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s
Espèce Cd(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s		
	Espèce Zn <sup>2+</sup>	0.3.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s	
Espèce Zn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>		0.3.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> /s	

### 4.3 Conclusions

Le **modèle couplé dissolution/diffusion** autorise une **bonne représentation qualitative** des résultats expérimentaux du relargage d'espèces solubles contenues dans un milieu solide poreux en contact avec l'eau et **permet de mettre en évidence les principaux phénomènes qui régissent les transferts de matière.**

- **Pour les espèces dont la solubilité est peu sensible au contexte physico-chimique** (cas des espèces très solubles comme le sodium et cas du calcium en l'absence de tout couplage avec une autre espèce), le modèle (identique dans ce cas à un modèle à front rentrant) permet une bonne description qualitative des phénomènes.
- **Pour les espèces dont la solubilité dépend du contexte physico-chimique** (cas des métaux lourds amphotères), deux cas peuvent être distingués :

- **L'espèce métallique est dans un contexte physico-chimique invariant (ou du moins peu évolutif)**

C'est le cas typique d'une lixiviation par une solution proche d'un équilibre avec la matrice, la solution de lixiviation ne contenant pas l'espèce métallique présente sous forme précipitée dans les pores de la matrice.

Le modèle couplé dissolution/diffusion appliqué au cas particulier d'un milieu poreux contenant deux espèces sous forme solides (hydroxyde de calcium et hydroxyde de plomb) et où seule l'espèce métallique est relarguée (pas de relargage du calcium, la solution des pores de la matrice étant proche d'un équilibre avec la solution de lixiviation) permet une bonne représentation des résultats expérimentaux.

- **L'espèce métallique interagit chimiquement avec les autres espèces présentes**

C'est le cas typique d'une lixiviation à l'eau déminéralisée.

Les simulations ont montré que **tant que** dans le voisinage immédiat de l'interface la **forme précipitée** de l'espèce métallique considérée n'est **pas épuisée**, le relargage reste régi par un **phénomène interfacial** (solubilisation à l'interface entre le solide et la solution de lixiviation) et le **transport diffusif** au sein de la matrice peut être **négligé**. Dans ce cas, la connaissance de **l'évolution du pH à l'interface** (évolution générée par le relargage des espèces alcalines du matériau, notamment de l'hydroxyde de calcium) et de la **solubilité de l'espèce** considérée **variable en fonction de ce pH** permet d'estimer la **quantité relarguée**. Ces solubilités dépendantes du pH peuvent être évaluées par le test d'influence du pH en conditions stationnaires (voir partie D).

## **5 Conclusions générales de l'étude**

La démarche expérimentale développée, consistant à étudier le comportement à la lixiviation d'un milieu poreux créé artificiellement afin d'avoir une meilleure connaissance et un meilleur contrôle de ses caractéristiques physico-chimiques en vue de valider la modélisation, a permis une **première validation qualitative** du modèle.

Le modèle a permis une bonne représentation des résultats expérimentaux dans le cas des **espèces peu sensibles au contexte physico-chimique** (cas du sodium et du calcium en absence de toute interaction) et a conduit à des résultats conformes au **modèle à front rentrant**; dans le cas des **espèces dont la solubilité dépend** du contexte, en particulier **du pH**, le modèle a montré le **"caractère interfacial" des phénomènes de solubilisation** de ces espèces à faible solubilité.

## **6 Références bibliographiques**

1. **SANCHEZ, F.** *Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles: Application au cas de la lixiviation des déchets solidifiés par liants hydrauliques.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996, 270 p.
2. **SANCHEZ, F., GERVAIS, C., MOSZKOWICZ, P., MÉHU, J.** *Stabilisation/Solidification des Déchets: Comportement à la lixiviation à long terme - Etude expérimentale et modélisation du phénomène.* Villeurbanne (Fr.): RE.CO.R.D., 1996, 110 p. Rapport N° 94 - 319.
3. **BARNA, R.** *Etude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994. 210 p.
4. **POURBAIX, M.** *Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C.* Paris: Gauthier-Villars & Cie, 1963. 553 p.
5. **ZARZICKI.** *Les verres et l'état vitreux.* Paris: Masson, 1982. 393 p.
6. **MOSZKOWICZ, P., BARNA, R., MÉHU, J.** *Evaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification - Document 3: Propositions finales pour la procédure française.* Angers (France): Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, 1994. 40 p. Rapport technique.
7. *Handbook of Chemistry and Physics.* 64<sup>ème</sup> édition. Florida, USA: CRC Press INC. 1984. 1642 p.
8. **BLANCHARD, J.M.** *Etude des eaux naturelles - La dureté et ses conséquences - GEn - TP de 4ème année.* Villeurbanne (Fr.): INSA Lyon, 1995. 145 p.
9. **BARNA, R., SANCHEZ, F., MOSZKOWICZ, P., MÉHU, J.** Leaching behaviour of pollutants in stabilized/solidified wastes. *Journal of Hazardous Materials, Vol. 52, N° special.* 1997. (A paraître).
10. **SANCHEZ, F., MOSZKOWICZ, P., BARNA, R.** Lixiviation de déchets solidifiés: modèle de transfert de matière couplant dissolution et diffusion. *Actes du Congrès "Procédés de Stabilisation/Solidification des Déchets".* Nancy (Fr). 1995. (A paraître).

## **7 Annexes**

### **Annexe 1**

Caractéristiques des éprouvettes et résultats expérimentaux pour les différentes matrices utilisées

### **Annexe 2**

Limites d'utilisation de ces matrices :

- Étude de la disponibilité à la chaux (interactions Ca-SiO<sub>2</sub>)
- Étude du comportement à la lixiviation du sodium (interactions Na-SiO<sub>2</sub>)



**ANNEXE 1** : caractéristiques des éprouvettes et résultats expérimentaux pour les différentes matrices utilisées

**Matrices composées de poudre de verre et d'hydroxyde de calcium**

**Caractéristiques des éprouvettes - Lixiviation à l'eau déminéralisée**

Matrice type	M <sub>Ca5</sub>	M <sub>Ca10</sub>	M <sub>Ca20</sub>
Hauteur	1,5	3,5	1,5
Masse (g)	20	46	21
Surface d'échange (cm <sup>2</sup> )	7,06	7,06	7,06
Volume de lixiviant (ml)	100	230	105

**Tableau A1:** Caractéristiques M<sub>Ca5</sub>, M<sub>Ca10</sub>, M<sub>Ca20</sub> - Eau déminéralisée.

**pH et concentrations en calcium des lixiviats**

Eau déminéralisée - M <sub>Ca5</sub>			
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)
1	0,25	10,4	8,5
2	0,5	10,6	7,5
3	0,75	10,7	8,5
4	2,5	10,9	14
5	3,5	11	13
6	16,5	11,6	27
7	4	10,5	9
8	4	8,2	10
9	16	7,9	16,5
10	7,5	7,4	7,5
11	136,5	11,1	17,5
12	168	10,6	8,1
13	168	9,6	6,5
14	168	8,15	6,3
15	168	8,4	8,1
16	144	7,5	8,2
17	168	9,2	7,4
18	168	10	9

**Tableau A2:** pH et Ca - M<sub>Ca5</sub> - Eau déminéralisée.

Eau déminéralisée - M <sub>Ca20</sub>			
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)
1	0,25	10,9	42
2	0,5	11,1	27
3	0,75	11,2	24
4	0,75	11,1	26
5	2,75	11,6	49
6	3,5	11,6	52
7	16	12	98
8	4,5	11,4	33
9	4	11,4	28
10	16	12,1	61
11	96	12,9	172
12	72	9,7	2,6
13	168	9,2	6,1
14	168	8,9	5,2
15	168	8,2	4,8
16	168	8,6	5,1
17	168	8,5	7,6
18	168	8,2	9,6
19	168	8,2	11,5
20	168	8,2	9,7

**Tableau A3:** pH et Ca - M<sub>Ca20</sub> - Eau déminéralisée.

Eau déminéralisée - M <sub>Ca10</sub>			
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)
1	1	10,8	8,4
2	3	11,4	12,5
3	4	11,1	14
4	15	11,5	27
5	6	11	6,5
6	168	11,8	50,6
7	168	11,2	15,8

**Tableau A4:** pH et Ca - M<sub>Ca10</sub> - Eau déminéralisée.

### Caractéristiques des éprouvettes - Lixiviation à l'eau déminéralisée

Matrice type	MCa10_SB	MCa10_B
	Traitement thermique: Sans Balayage d'azote	Traitement thermique: avec Balayage d'azote
Hauteur (cm)	3	3
Masse (g)	37,7	38,3
Surface d'échange (cm <sup>2</sup> )	6,16	6,16
Volume de lixiviant (ml)	190	190

**Tableau A5:** Caractéristiques MCa10\_SB et MCa10\_B - Eau déminéralisée.

### pH et concentrations en calcium des lixiviats

Eau déminéralisée - MCa10_SB			
Traitement thermique: Sans Balayage d'azote			
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)
1	3	11,4	26,5
2	5	11,25	16,4
3	16	11,2	16,8
4	24	11,1	10,7
5	48	11,3	13,1
6	96	11,25	13,9
7	168	11,13	14,9
8	168	11,24	13,9
9	168	10,9	11,4
10	168	11	10,5
11	96	10,5	10,2
12	168		14,2

**Tableau A6:** pH et Ca - MCa10\_SB - Eau déminéralisée.

Eau déminéralisée - MCa10_B			
Traitement thermique: avec Balayage d'azote			
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)
1	3	11,4	22,14
2	5	11,3	19,6
3	16	11,64	40,02
4	24	11,7	37,2
5	48	11,6	24,01
6	96	11,4	12,04
7	168	11,3	11,6
8	168	11,03	9,3
9	168	10,7	8,8
10	168	10,9	8,1
11	96	10,5	6,72
12	168		8,7

**Tableau A7:** pH et Ca - MCa10\_B - Eau déminéralisée.

## Matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et de sulfate de sodium

### Caractéristiques des éprouvettes

Matrice type	M <sub>Ca</sub> 10Na <sub>2</sub>		
	Eau déminéralisée	Solution à base de chaux Traitement thermique: avec Balayage d'azote	pH 7 Traitement thermique: avec Balayage d'azote
Hauteur (cm)	0,8	3,5	3
Masse (g)	9,4	48,2	44,4
Surface d'échange (cm <sup>2</sup> )	7,06	6,16	6,16
Volume de lixiviant (ml)	47	241	311

Tableau A8: Caractéristiques M<sub>Ca</sub>10Na<sub>2</sub> - Eau déminéralisée, solution à base de chaux, pH 7.

### pH et concentrations des lixiviats (calcium, sodium)

Eau déminéralisée - M <sub>Ca</sub> 10Na <sub>2</sub>				
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)	Na (mg/l)
1	0,25	11,4	37	15,6
2	0,5	11,4	43	18,9
3	0,75	11,72	53	19,2
4	2,5	12,11	98	43,5
5	3,5	12,28	105	52,2
6	16,5	12,5	375	206
7	4	11,8	101	35,1
8	4	11,9	78	33,7
9	15,5	12,5	158	98
10	8	11,68	81,4	49,5
11	136,5	12,5	371	149
12	168	9	5,2	177,5
13	168	11	5,2	123
14	168	9,4	2,5	89
15	168	---	2,3	103,8
16	168	10	---	44,5
17	168	---	4,4	43
18	168	8,5	3,2	46,5
19	168	---	3,8	10,7

Tableau A9: pH, Ca et Na - M<sub>Ca</sub>10Na<sub>2</sub> - Eau déminéralisée.

### Concentrations des lixiviats (sodium) Lixiviation par une solution à base de chaux (2g/l)

Solution à base de chaux M <sub>Ca</sub> 10Na <sub>2</sub>		
Lixiviation n°	Durée (h)	Na (mg/l)
1	3	0,9
2	5	0,7
3	16	1,43
4	24	3,86
5	48	14
6	96	25,4
7	168	25,06
8	168	11,44
9	168	9,14
10	168	10,09
11	96	10,3

Tableau A10: Na - M<sub>Ca</sub>10Na<sub>2</sub> - Solution à base de chaux.

### Concentrations des lixiviats (calcium et sodium) - Lixiviation à pH 7

pH7 - M <sub>Ca</sub> 10Na <sub>2</sub>			
Lixiviation n°	Durée (h)	Ca (mg/l)	Na (mg/l)
1	3	31	4,1
2	5	15,7	0,49
3	16	26,9	4,65
4	24	13,25	15,3
5	48	9,5	36,34
6	96	10	63,4
7	168	7,43	50,13
8	168	9,70	16,05
9	120	10,23	7,01

Tableau A11: Ca et Na - M<sub>Ca</sub>10Na<sub>2</sub> - pH 7.

## Matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de plomb

### Caractéristiques des éprouvettes

Matrice type	MCA <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub>	MCA <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub>	MCA <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub>
	Eau déminéralisée	Solution à base de chaux	pH 5
Hauteur (cm)	1,5	3,5	3,5
Masse (g)	22	48	38,75
Surface d'échange (cm <sup>2</sup> )	7,06	7,06	7,06
Volume de lixiviant (ml)	110	240	310

**Tableau A12:** Caractéristiques MCA<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - Eau déminéralisée, solution à base de chaux, pH 5.

### pH et concentrations des lixiviats (calcium, plomb) - Lixiviation à l'eau déminéralisée

Eau déminéralisée - MCA <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub>				
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)	Pb (mg/l)
1	3	11,3	37	0,27
2	5	11,4	38	0,29
3	16	11,6	58	0,66
4	24	11,5	52	0,63
5	48	11,5	55	0,93
6	96	10,7	12	0,052
7	144	11,1	13	0,035
8	192	8,9	10	0,012
9	168	8,6	6	0,01
10	168	8,3	5,5	0,012
11	168	8,3	4,9	0,05
12	168	8,8	4,4	0,048
13	168	8,6	3,4	0,066
14	168	8,2	3,9	0,09
15	168	8,7	3,8	0,14
16	168	8,3	3,5	0,11
17	168	8,2	3,5	0,12

**Tableau A13:** pH, Ca et Pb - MCA<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - Eau déminéralisée.

### Concentrations des lixiviats (plomb) - Lixiviation par une solution à base de chaux (1g/l)

Solution à base de chaux - MCA <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub>		
Lixiviation n°	Durée (h)	Pb (mg/l)
1	1	0,15
2	3	0,18
3	4	0,24
4	16	0,7
5	48,5	1,8
6	168	3,7
7	168	1,6

**Tableau A14:** Pb - MCA<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - Solution à base de chaux.

### Concentrations des lixiviats (calcium et plomb) - Lixiviation à pH 5

pH5 - MCA <sub>10</sub> Pb <sub>2</sub>			
Lixiviation n°	Durée (h)	Ca (mg/l)	Pb (mg/l)
1	1	12,9	0,09
2	3	16	0,17
3	4	14	0,1
4	16	34	0,39
5	48,5	58,5	0,67
6	168	73,7	1
7	168	24,2	0,32

**Tableau A15:** Ca et Pb - MCA<sub>10</sub>Pb<sub>2</sub> - pH 5.

## Matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium et d'oxyde de cadmium

### Caractéristiques des éprouvettes

Matrice type	MCA <sub>10</sub> Cd <sub>10</sub>	MCA <sub>10</sub> Cd <sub>10</sub>
	Eau déminéralisée	pH 5
Hauteur (cm)	1,5	3,5
Masse (g)	22	43
Surface d'échange (cm <sup>2</sup> )	7,06	7,06
Volume de lixiviant (ml)	110	310

**Tableau A16:** Caractéristiques MCA<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub> - Eau déminéralisée, pH 5.

### pH et concentrations des lixiviats (calcium, cadmium) - Lixiviation à l'eau déminéralisée

Eau déminéralisée - MCA <sub>10</sub> Cd <sub>10</sub>				
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)	Cd (mg/l)
1	0,25	10,5	18,5	0,029
2	0,5	10,8	20,5	0,029
3	0,75	10,9	17,5	0,02
4	2,5	11,4	32	<0,02
5	3,5	11,4	32,5	0,011
6	16,5	11,9	83	0,012
7	4	11,1	28	<0,02
8	4	11,1	21,5	<0,02
9	15,5	11,4	44	<0,02
10	8	11	20,5	<0,02
11	136,5	11,7	20,1	<0,02
12	168	8	31	<0,02
13	168	9	36	<0,02
14	168	8,9	8,6	<0,02
15	144	7,9	10	<0,02
16	168	8	10,6	0,02
17	168	8,5	8,5	<0,02
18	168	8,8	8	0,115

**Tableau A17:** pH, Ca et Cd - MCA<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub> - Eau déminéralisée.

### Concentrations des lixiviats (calcium, cadmium) - Lixiviation à pH 5

pH5 - MCA <sub>10</sub> Cd <sub>10</sub>			
Lixiviation n°	Durée (h)	Ca (mg/l)	Cd (mg/l)
1	1	16,4	0,19
2	3	20,4	0,3
3	4	16	0,25
4	15	30,9	0,32
5	6	14,8	0,14
6	168	80,7	0,32
7	168	40	0,04
8	168	33,2	3

**Tableau A18:** Ca et Cd - MCA<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub> - pH 5.

**Matrices composées de poudre de verre, d'hydroxyde de calcium, d'oxyde de plomb, d'oxyde de cadmium et d'oxyde de zinc**

**Caractéristiques des éprouvettes**

Matrice type	<b>MCa<sub>10</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub></b> <b>Eau déminéralisée</b> <b>Traitement thermique: avec Balayage d'azote</b>
Hauteur (cm)	3
Masse (g)	49
Surface d'échange (cm <sup>2</sup> )	7,06
Volume de lixiviant (ml)	244

**Tableau A19: Caractéristiques MCa<sub>10</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub> - Eau déminéralisée.**

**pH et concentrations des lixiviats (calcium, plomb, cadmium, zinc) - Lixiviation à l'eau déminéralisée**

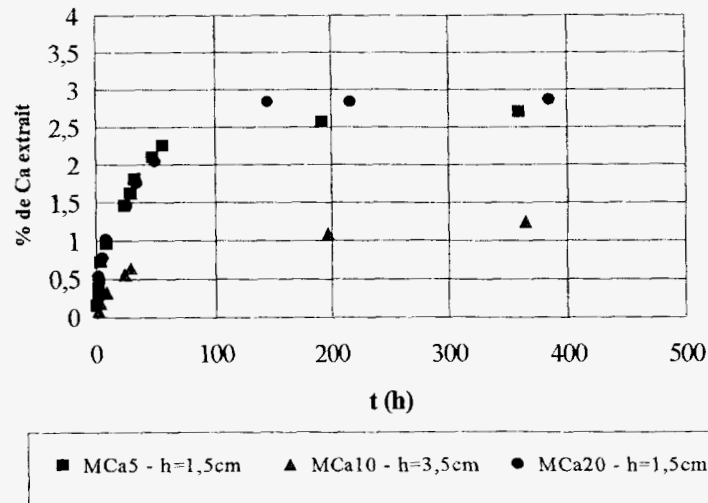
Eau déminéralisée - MCa <sub>10</sub> Pb <sub>10</sub> Cd <sub>10</sub> Zn <sub>10</sub>						
Traitement thermique: avec Balayage d'azote						
Lixiviation n°	Durée (h)	pH	Ca (mg/l)	Pb (mg/l)	Cd (mg/l)	Zn (mg/l)
1	3	11,3	20	0,14	0,023	0,05
2	5	11,3	18	0,14	0,03	0,036
3	16	11,6	36,5	0,76	0,02	0,049
4	24	11,7	38,5	1,60	0,033	0,05
5	48	12	55,8	3,54	0,02	0,074
6	96	12,2	80,2	8,40	<0,02	0,134
7	168	12,2	104,6	14,40	<0,02	0,164
8	168	12,2	90	11,50	<0,02	0,123
9	168	11,9	76	7,20	<0,02	0,1
10	168	12,1	73,5	9,54	<0,02	0,12
11	96	11,9	42,4	4,40	<0,02	0,048
12	288	12,3	81,7	15,40	<0,02	0,109

**Tableau A20: pH, Ca, Pb, Cd et Zn - MCa<sub>10</sub>Pb<sub>10</sub>Cd<sub>10</sub>Zn<sub>10</sub> - Eau déminéralisée.**

## Étude de la disponibilité de la chaux (interactions Ca-SiO<sub>2</sub>)

### • Étude de l'influence des quantités de calcium ajoutées

L'influence des quantités de calcium introduites sur le pourcentage extrait lors de lixiviations à l'eau déminéralisée a été étudiée sur des matrices composées uniquement de poudre de verre et d'hydroxyde de calcium à raison de 5 %, 10 % et 20 %.



### % de calcium extrait en fonction des quantités initiales ajoutées

Quelle que soit la quantité initiale ajoutée, le pourcentage de calcium extrait, après 15 jours de lixiviation, est très faible et semble même avoir atteint un palier pour les éprouvettes de 1,5 cm. Un comportement logique fonction du ratio S/V (Surface d'échange/Volume de l'éprouvette) est obtenu (relargage plus important pour le ratio S/V le plus grand, c'est-à-dire pour les éprouvettes de 1,5 cm).

Il semblerait qu'il y ait eu, au cours de la fabrication des matrices, soit insertion du calcium dans le réseau de silice, soit formation de carbonate de calcium (notamment lors de l'étape de traitement thermique), forme moins soluble que l'hydroxyde (produit de solubilité de CaCO<sub>3</sub> [7] : 10<sup>-8,3</sup>; produit de solubilité de Ca(OH)<sub>2</sub> [4] : 10<sup>-5,2</sup>).

**Une proportion importante du calcium est immobilisée dans la matrice, quelle que soit la quantité initiale introduite sous forme hydroxyde.**

- **Étude de l'influence de l'atmosphère lors du traitement thermique**

Dans le but d'**avoir une meilleure appréhension de ce faible pourcentage extrait** constaté, des matrices composées de poudre de verre et d'hydroxyde de calcium (à raison de 10 %) ont été fabriquées avec et sans contrôle de l'atmosphère qui entoure la matrice lors de l'étape du traitement thermique (contrôle de l'atmosphère par circulation d'azote).

**Nomenclature des matrices**

<b>MCa10_SB</b>	Matrice composée de poudre de verre et de 10 % d'hydroxyde de calcium Traitement thermique <b>Sans Balayage d'azote</b>
<b>MCa10_B</b>	Matrice composée de poudre de verre et de 10 % d'hydroxyde de calcium Traitement thermique <b>avec Balayage permanent d'azote</b>

Une analyse des matrices ainsi fabriquées a été réalisée par **diffraction des rayons X** afin d'observer en particulier la présence éventuelle de carbonates et des **lixiviations à l'eau déminéralisée** ont été effectuées.

- **Analyse par diffraction des rayons X**

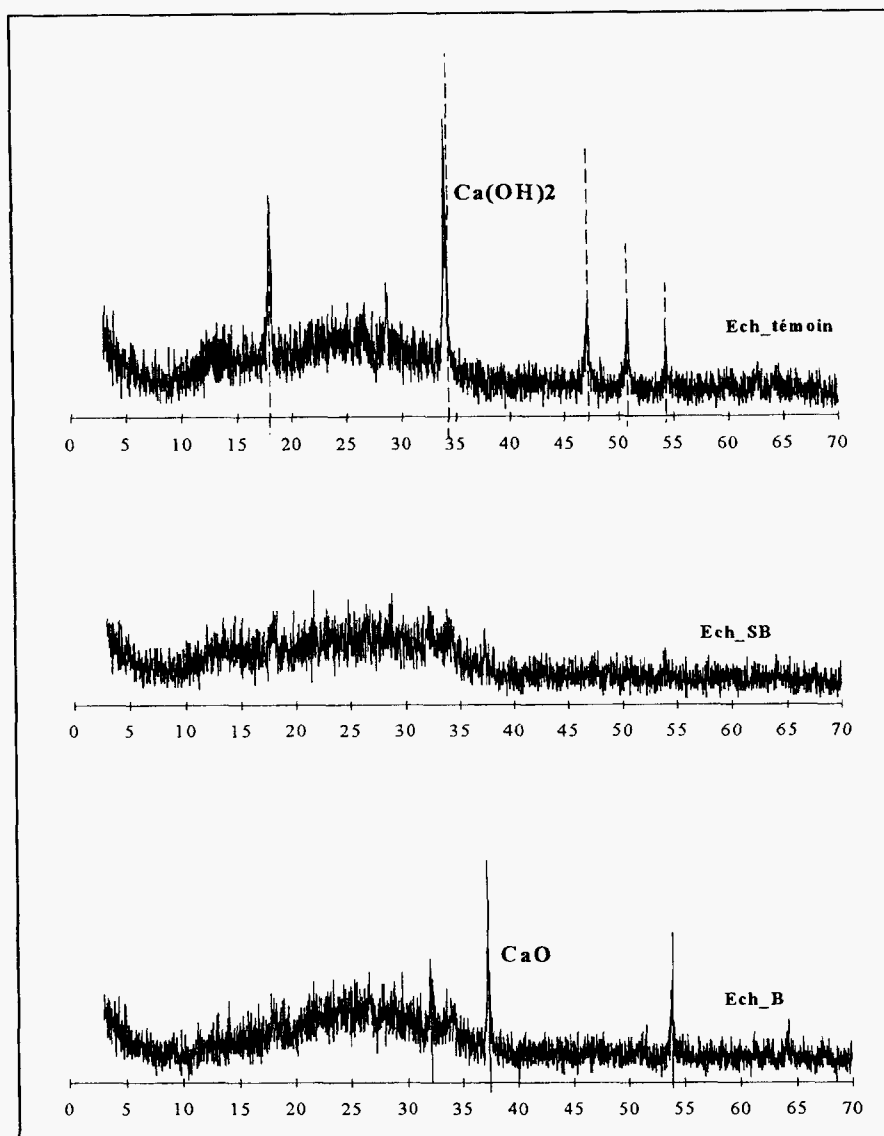
La technique d'analyse par diffraction des rayons X, pratiquée sur des échantillons réduits en poudre, permet de déterminer la nature des cristaux présents. Un échantillon témoin (c'est-à-dire n'ayant subi aucun traitement thermique) a également été analysé.

**Nomenclature des échantillons analysés par diffraction des rayons X**

<b>Ech_témoin</b>	Mélange poudre de verre et hydroxyde de calcium (10 %)
<b>Ech_SB (MCa10_SB)</b>	Mélange poudre de verre et hydroxyde de calcium (10 %) Traitement thermique <b>Sans Balayage d'azote</b>
<b>Ech_B (MCa10_B)</b>	Mélange poudre de verre et hydroxyde de calcium (10 %) Traitement thermique <b>avec Balayage permanent d'azote</b>

Les échantillons Ech\_SB et Ech\_B ont été **prélevés à la surface** respectivement des matrices MCa10\_SB et MCa10\_B.





### Analyse par diffraction des rayons X

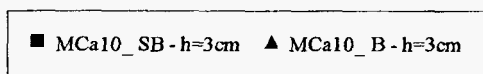
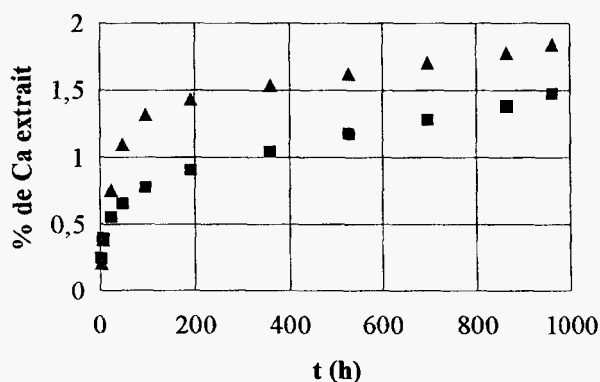
Les résultats de la diffraction des rayons X montrent (figure ci-dessus) :

- la **disparition** des pics d'**hydroxyde de calcium** lors du traitement thermique.
- **aucune présence de calcite** quel que soit l'échantillon (l'étape de traitement thermique n'entraîne pas de carbonatation de la matrice).
- l'apparition d'**oxyde de calcium CaO** lors du traitement thermique effectué en présence d'un balayage d'azote.

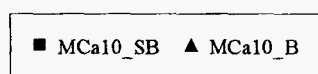
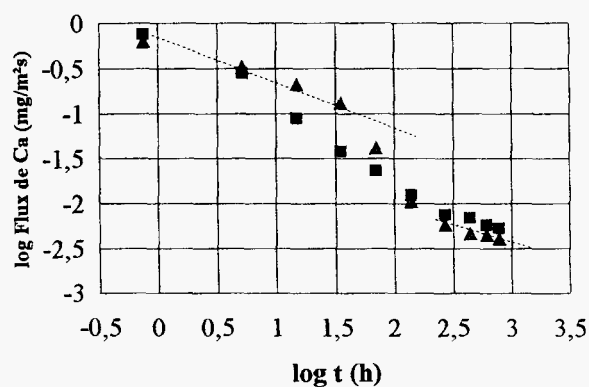
Il semblerait que le traitement thermique effectué sans balayage d'azote (c'est-à-dire en présence d'air et donc d'humidité) conduise à des réactions de type pouzzolaniques (ce qui empêcherait donc la production de chaux). Le fait d'opérer sous azote permet de protéger la matrice de l'humidité de l'air.

• Lixiviations à l'eau déminéralisée

Les lixiviations à l'eau déminéralisée conduisent à un faible pourcentage de calcium extrait (voir figure de gauche ci-dessous) avec toutefois un pourcentage extrait supérieur pour la matrice ayant subi un traitement thermique sous atmosphère d'azote et conformément aux résultats de diffraction des rayons X (présence de calcium sous forme CaO pour cette matrice). Il faut toutefois remarquer que ce phénomène n'est effectif que pendant une certaine période puisqu'après environ 100 heures de lixiviation les flux ont même intensité (figure de droite ci-dessous).



% de calcium extrait

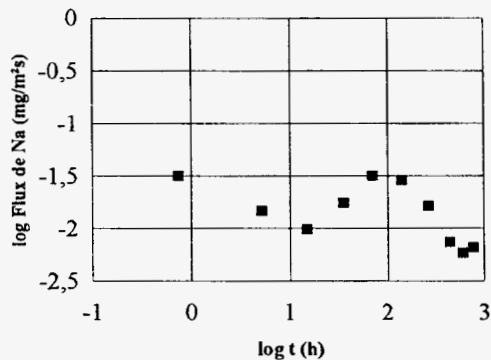


Comparaison des flux de calcium

La présence d'un **balayage d'azote** lors de l'étape du traitement thermique **augmente le pourcentage de calcium disponible** à la lixiviation au sein de la matrice, mais celui-ci reste toutefois assez faible.

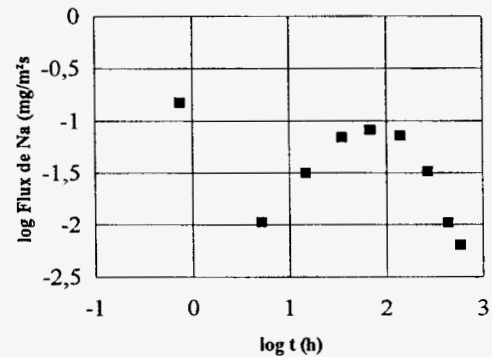
## Comportement à la lixiviation du sodium (interactions Na-SiO<sub>2</sub>)

### Lixiviation par une solution à base de chaux



### Flux de sodium - Matrice MCa<sub>10</sub>Na<sub>2</sub> Lixiviation par une solution à base de chaux

### Lixiviation à pH 7



### Flux de sodium - Matrice MCa<sub>10</sub>Na<sub>2</sub> Lixiviation à pH 7

Les **résultats** de relargage du sodium obtenus lors de la lixiviation par une solution à base de chaux et lors de la lixiviation à pH 7 maintenu sont erratiques : ils sont **non conformes** au comportement diffusionnel habituellement observé pour ce type d'espèce (espèce très soluble) lorsque celle-ci se trouve au sein de la matrice soit précipitée dans les pores, soit simplement présente dans la solution des pores.

De fortes interactions sodium-matrice de silice ont probablement eu lieu lors du traitement thermique (l'absence d'air, de CO<sub>2</sub> et d'humidité due balayage d'azote pendant le traitement thermique semble rendre les matrices plus "réactives" de ce point de vue).

Notons que ce type de courbes (figures ci-dessus) a par ailleurs déjà été observé dans le cas d'études de la lixiviation de matrices vitreuses.

Ceci constitue une limite à l'utilisation de telles matrices artificielles.  
Le sodium présente des interactions avec la matrice de silice.



**Application et validation de  
la démarche expérimentale  
de la première année  
à l'étude de solidifiats  
de déchets réels**



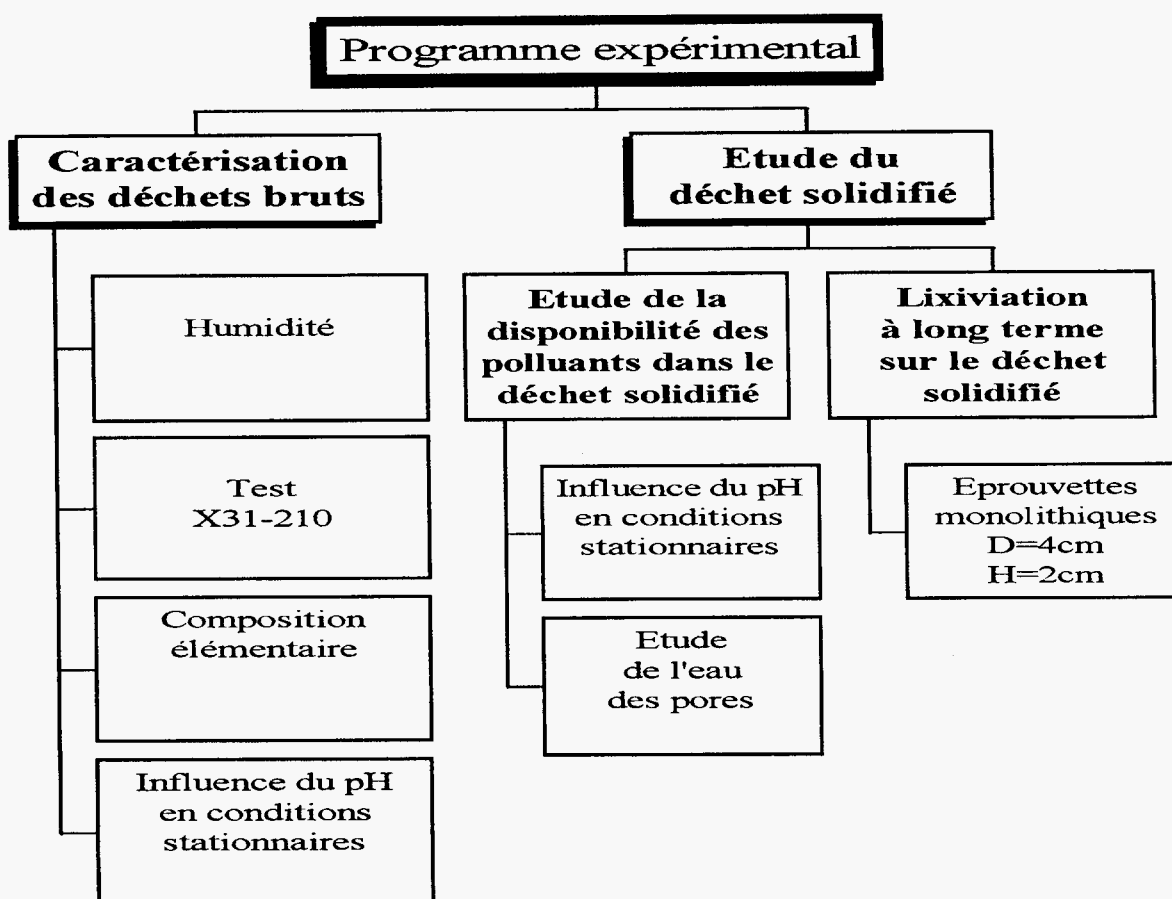
# Sommaire

<b>1</b>	<b><u>Introduction</u></b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b><u>Étude des déchets bruts</u></b>	<b>4</b>
	<b>2.1 Caractérisation des déchets bruts</b>	<b>4</b>
	2.1.1 Humidité	4
	2.1.2 Composition élémentaire des déchets bruts	5
	2.1.3 Test X 31-210	7
	<b>2.2 Étude de la disponibilité des polluants dans les déchets bruts</b>	<b>7</b>
	2.2.1 Étude de l'influence du pH en conditions stationnaires	8
	2.2.2 Solubilisation des différents éléments	9
	2.2.3 Cas particulier du plomb	13
<b>3</b>	<b><u>Mise au point de la formulation de solidification</u></b>	<b>14</b>
	<b>3.1 Formulation de solidification</b>	<b>14</b>
	<b>3.2 Essais préliminaires</b>	<b>14</b>
	3.2.1 Les deux formulations	14
	3.2.2 Description des essais préliminaires	15
	3.2.3 Résultats des essais préliminaires	15
	<b>3.3 Choix du solidifiant</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b><u>Étude du déchet solidifié</u></b>	<b>17</b>
	<b>4.1 Étude de la disponibilité des polluants dans la matrice ciment</b>	<b>17</b>
	<b>4.2 Lixiviation à long terme du déchet solidifié</b>	<b>20</b>
	4.2.1 Procédure opératoire	20
	4.2.2 Étude de la dynamique de relargage des espèces	21
<b>5</b>	<b><u>Conclusions</u></b>	<b>26</b>
<b>6</b>	<b><u>Références bibliographiques</u></b>	<b>28</b>
<b>7</b>	<b><u>Annexes</u></b>	<b>30</b>

# 1 Introduction

Afin d'étudier la validité de la démarche expérimentale et de la modélisation de la première année du programme, nous nous proposons d'étudier les paramètres du comportement à la lixiviation d'un mélange de déchets réels solidifiés avec la même formulation de base que celle utilisée dans le cadre de la première année.

La figure 1 ci-dessous présente les différentes étapes du programme expérimental.



**Figure 1**  
Étapes du programme expérimental

La première étape concerne donc l'étude des déchets bruts, puis la mise en œuvre d'une formulation d'un déchet solidifié au ciment Portland, et enfin l'étude des paramètres du comportement de ce déchet solidifié (en terme de disponibilité des polluants et de dynamique du relargage des polluants).

## 2 Étude des déchets bruts

### 2.1 Caractérisation des déchets bruts

Les déchets réels solidifiés sont, d'une part, des cendres volantes provenant de l'incinération des ordures ménagères et, d'autre part, une boue de lavage des gaz de la pyrométallurgie de minerais arséniés (appelée ci-après "déchet minier").

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à caractériser ces deux déchets ainsi que leur mélange.

Le mélange que nous avons étudié, contient les mêmes proportions de cendres volantes et de déchet minier que celles du mélange incorporé au solidifiant, à savoir 2/3 de cendres volantes et 1/3 de déchet minier.

**Remarque :** Dans tout le rapport, nous considérons le mélange des deux déchets comme un déchet à part entière.

#### 2.1.1 Humidité

- Procédure opératoire

L'humidité a été déterminée selon le protocole opératoire normalisé, c'est-à-dire par séchage à masse constante à 103 °C.

- Résultats

La figure 2 ci-dessous présente les différents pourcentages d'humidité des déchets bruts étudiés.

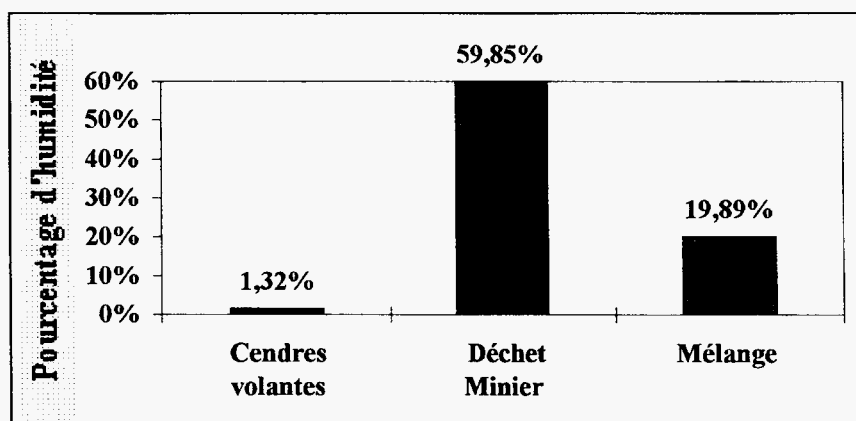


Figure 2  
Humidité des déchets bruts

## 2.1.2 Composition élémentaire des déchets bruts

### • Procédure opératoire

La procédure opératoire consiste en une minéralisation des déchets par attaques acides successives jusqu'à solubilisation complète de tous les éléments.

Dans le cas des cendres volantes et du mélange, cette minéralisation a été réalisée en deux étapes ; en revanche, le déchet minier n'a subi que la première étape.

Par ailleurs, le choix des acides est très important : il doit permettre d'éviter les réactions de volatilisation des éléments. Ainsi, pour les deux déchets contenant de l'arsenic, nous n'avons pas utilisé d'acide chlorhydrique afin d'échapper à la formation de  $\text{AsCl}_3$  volatil.

#### - Première étape

- . 0,5 g de déchet ;
- . Attaque à l'eau régale, soit 7,5 ml d'acide chlorhydrique à 36 % et 2,5 ml d'acide nitrique à 65 % pour les cendres volantes ;
- . Attaque à l'acide nitrique à 65 %, soit 10 ml pour le déchet minier et le mélange car ils contiennent de l'arsenic ;
- . On laisse agir pendant 16 heures environ, puis l'on fait chauffer à reflux pendant 2 heures ;
- . Après refroidissement, on filtre à 0,45  $\mu\text{m}$  puis on complète à 100 ml avec de l'eau permutée.

#### - Deuxième étape

- . Attaque à l'acide fluorhydrique, soit 10 ml des filtrats issus de la première étape, à savoir les cendres et le mélange ;
- . Après avoir laissé chauffer pendant 24 heures dans un bac à sable chauffant à 160 °C, on laisse refroidir puis on ajoute 5 ml d'acide nitrique à 65 %.
- . On filtre à 0,45  $\mu\text{m}$ , puis on complète à 100ml avec de l'eau permutée.

L'analyse des métaux se fait sur le mélange des deux solutions provenant de chacune des étapes.

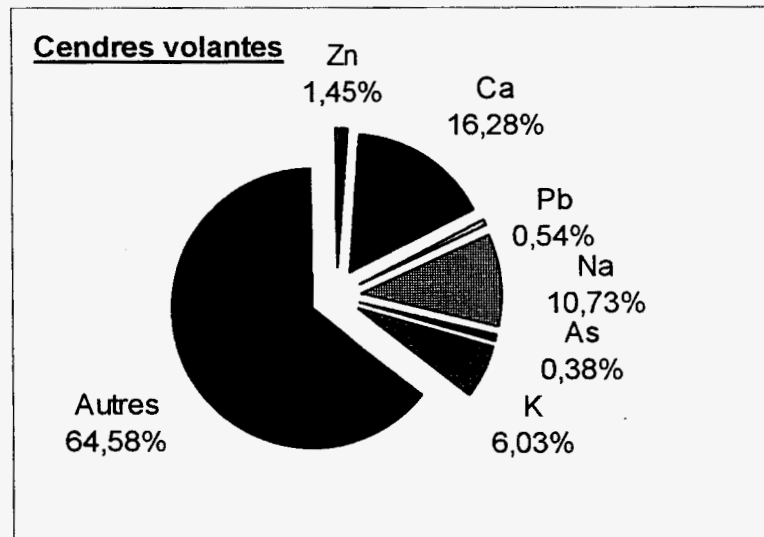
L'analyse des différents éléments a été effectuée pour l'arsenic, le plomb et le zinc à la spectrométrie d'émission atomique à plasma d'induction ICP-AES et à la spectrométrie à absorption de flamme pour le calcium, le sodium et le potassium.



## Résultats expérimentaux (voir figures 3 et 4 ci-dessous)

### - Cendres volantes

On constate que dans les cendres volantes, le plomb et le zinc représentent respectivement 0,54 % et 1,45 %. Ces résultats sont en cohérence avec les données bibliographiques.

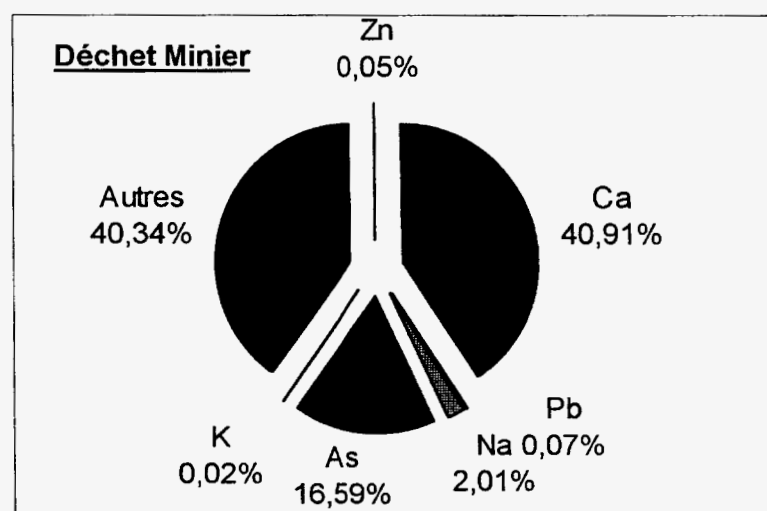


**Figure 3**  
Composition élémentaire des cendres volantes

### - Déchet minier

Le déchet minier contient une quantité d'arsenic très importante (> 15 %). Une étude antérieure réalisée par POLDEN a montré que l'arsenic se répartissait en parts égales entre As III et As V.

Les éléments comme le plomb ou le zinc sont minoritaires (respectivement 0,07 % et 0,05 %).



**Figure 4**  
Composition élémentaire du déchet minier

### 2.1.3 Test X 31-210

L'application du test X 31-210 (trois fois seize heures) permet de situer le comportement à la lixiviation vis-à-vis du cadre réglementaire de la mise en décharge des déchets ultimes stabilisés.

Nous avons effectué ce test sur le mélange des deux déchets (2/3 de cendres volantes, 1/3 de déchet minier).

- **Procédure opératoire**

Le test consiste à mettre en contact 100 grammes de déchet brut avec 1 litre d'eau permutée sous agitation pendant 16 heures.

Au bout de ce temps, après une filtration des lixiviats à 0,45 µm, les paramètres physico-chimiques tels que le pH et la conductivité sont mesurés, puis le lixiviat est acidifié à pH = 2 pour être analysé.

L'opération est répétée trois fois ; on obtient ainsi trois lixiviats L1, L2 et L3.

- **Résultats expérimentaux**

Dans l'annexe 1, les résultats sont présentés en mg/kg de déchet sec.

Les concentrations en plomb, sodium, calcium, et zinc ont été analysées à la spectrométrie à absorption et les ions chlorures<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à la chromatographie liquide (DIONEX). Les concentrations en arsenic ont été mesurées à l'ICP

Au vu des fractions lixiviables en plomb, zinc, arsenic et de la fraction soluble, on note que le mélange ne serait pas admissible en l'état et nécessiterait bien une stabilisation.

## 2.2 Étude de la disponibilité des polluants dans les déchets bruts

L'objectif est ici d'étudier la disponibilité des polluants suivant le contexte chimique, en terme de pH, auquel ils sont soumis. Nous avons distingué quatre cas différents :

- les cendres volantes seules,
- le déchet minier seul,
- le mélange 2/3 cendres volantes, 1/3 déchet minier,
- le mélange dopé 51 % cendres volantes, 26 % déchet minier et 23 % PbO : ces proportions sont celles du mélange qui a été in fine soumis à la solidification (voir ci-après) et correspondent à une teneur en PbO d'environ 10 % dans le solidifiat, comme lors de la première année.

### **2.2.1 Étude de l'influence du pH en conditions stationnaires**

Le test utilisé est inspiré par la procédure "CNA" (Capacité de Neutralisation Acide), qui est actuellement en cours de normalisation au niveau européen comme "Influence du pH en conditions stationnaires" (WG6 du CEN/TC 292).

La procédure opératoire suit donc le principe du test CNA utilisé dans le cadre de la première année ; toutefois, afin d'obtenir une gamme de contextes chimiques plus large allant de pH = 13 à pH = 4, nous avons opéré en deux étapes. En effet, pour atteindre les pH au-delà du pH "naturel" du déchet, nous avons ajouté de la soude NaOH, base a priori la moins perturbatrice vis-à-vis du système chimique, et de l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> pour atteindre les pH acides.

- **Essais préliminaires**

Avant de lancer le test complet effectué sur 10 à 20 échantillons, nous avons cherché à calibrer, par une pré-titration, les quantités d'acide à ajouter au pH pour le faire varier de 4 jusqu'au pH naturel du déchet. Dans ce but, le protocole suivant a été appliqué pour les trois types de déchets, à savoir les cendres volantes, le déchet minier et le mélange non dopé.

Un même échantillon de 15 g de chaque déchet a été broyé à 315 µm et séché à 103 °C. Ensuite, 150 ml d'eau permutée ont été ajoutés. Après 48 heures de macération, nous avons suivi le pH sans filtrer la solution en ajoutant progressivement de l'acide nitrique à 1 M jusqu'à atteindre un pH inférieur à 4. Ces ajouts d'acide nitrique se sont fait sur plusieurs jours à intervalle d'une ou deux heures.

- **Procédure opératoire du test d' "influence du pH en conditions stationnaires"**

La procédure consiste en une série de mises en contact de 10 à 20 échantillons de 15 g, broyés à 315 µm, avec 150 ml de solutions d'acide nitrique à 65 % de concentrations différentes, ou d'hydroxyde de sodium pour atteindre les pH alcalins.

Après une mise en équilibre à température ambiante ( $23 \pm 3$  °C) sous agitation mécanique pendant 24 heures (10 retournements par minute) et filtration à 0,45 µm, le pH est mesuré.

Nous avons donc considéré que l'état stationnaire était atteint au bout de 24 heures de mise en contact sous agitation.

Les solutions obtenues ont été analysées après stabilisation à pH = 2 pour le plomb, l'arsenic, le zinc, le calcium, le sodium et le potassium, dans les mêmes conditions que pour les tests précédents.

Les tableaux de résultats expérimentaux sont présentés en annexe 2.

## 2.2.2 Solubilisation des différents éléments

Les résultats de ces tests sont présentés dans les figures ci-dessous et sont exprimés en logarithme de la concentration en mol/l en fonction du pH d'équilibre.

### • Cendres volantes

La figure ci-dessous présente la concentration à l'équilibre des différents éléments contenus dans les cendres volantes.

Nous pouvons constater que la solubilisation des éléments tels que le **sodium** et le **potassium** n'est pratiquement pas sensible à la variation de pH dans le milieu. En revanche, nous constatons que la propriété des **espèces dites amphotères** est vérifiée en ce qui concerne le plomb et le zinc. En effet, nous observons un minimum de solubilité pour ces éléments entre les pH 8-9 pour le plomb et 9-10 pour le zinc.

Les concentrations en **plomb** lorsque les cendres sont en contact avec de l'eau déminéralisée (pH naturel = 10,7) sont très faibles. On note que seuls environ 30 % du contenu total en plomb sont disponibles (soit environ 0,2 % des cendres volantes). Par contre, l'ensemble du **zinc** est solubilisé dès pH 6.

Aux pH alcalins, on note des disponibilités relativement faibles (de l'ordre de 30 mg/l) en plomb et zinc, comparées à celles obtenues dans le cadre de la première année (de l'ordre de 1 g/l pour le plomb).

En ce qui concerne l'**arsenic**, malgré une quantité non négligeable dans le déchet (0,38 %), cet élément semble peu disponible au sein du déchet cendres volantes. En effet, les résultats des concentrations mesurées à l'ICP sont souvent proches des limites de détection de l'appareil.

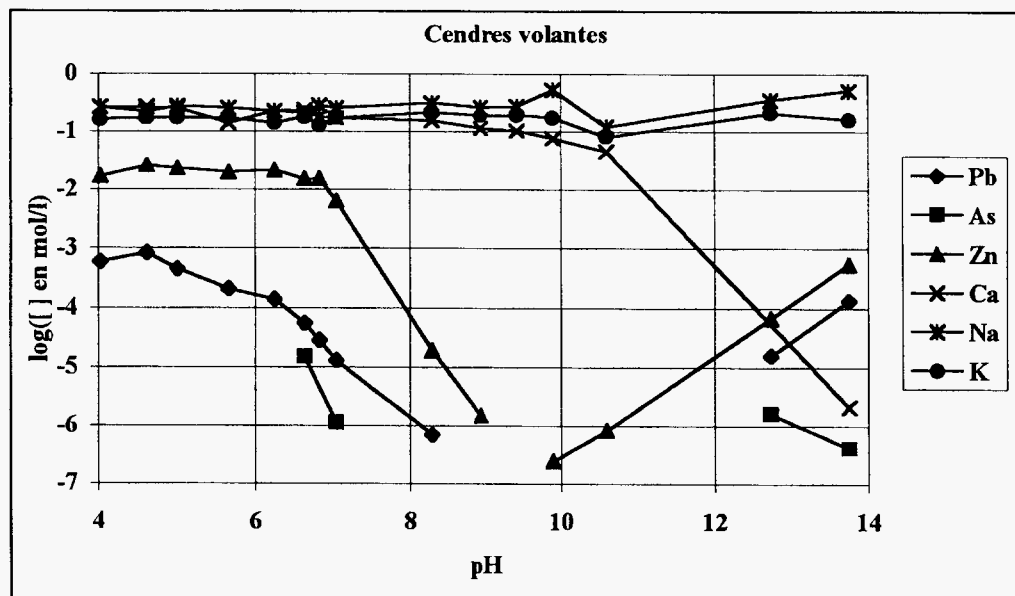


Figure 5  
Étude l'influence du pH en conditions stationnaires  
Cendres volantes

- Déchet minier

Les résultats présentés dans la figure 6 ci-dessous montrent là aussi que la solubilité des éléments tels que le **sodium** et le **potassium** est très peu sensible au contexte chimique.

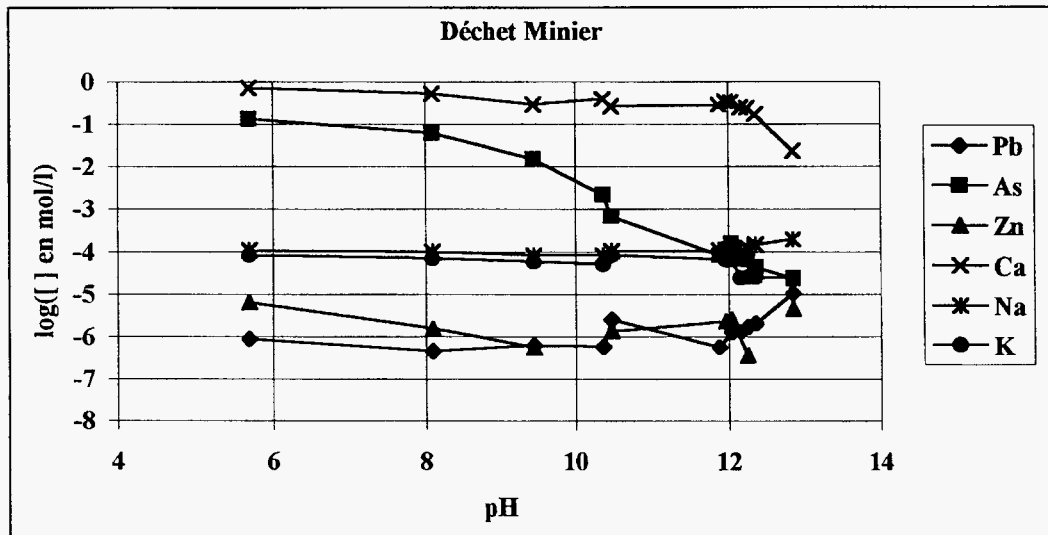


Figure 6  
Étude de l'influence du pH en conditions stationnaires  
Déchet minier

On note une très faible disponibilité du plomb et du zinc tout au long de la gamme de pH. On observe le comportement classique de l'arséniate de calcium, dont la solubilité décroît avec le pH. Sur le graphique ci-dessous (figure 7), on observe une très légère remontée de la concentration en arsenic autour de pH 12 qui pourrait s'expliquer par le comportement Ca - As(III) étudié par Nishimura (voir annexe 6) [22].

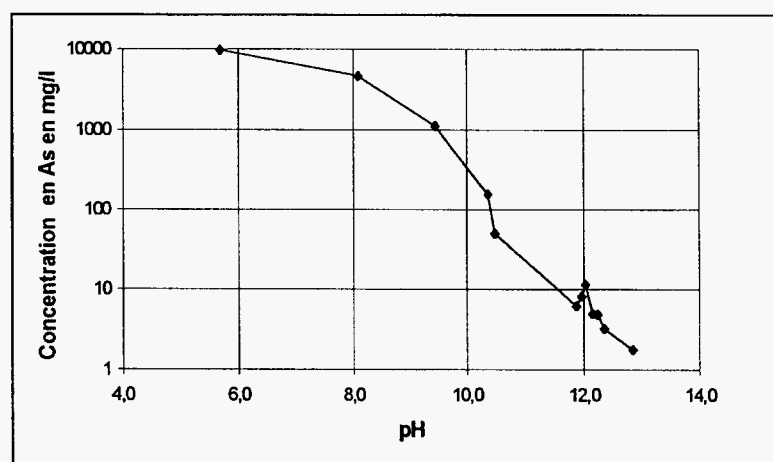


Figure 7  
Concentration en arsenic

- Mélange non dopé

Les résultats sont globalement cohérents avec ceux observés sur les déchets séparément. On note toutefois une disponibilité généralement plus faible (plomb < 10 mg/l sur l'ensemble de la gamme et zinc < 5 mg/l en milieu basique).

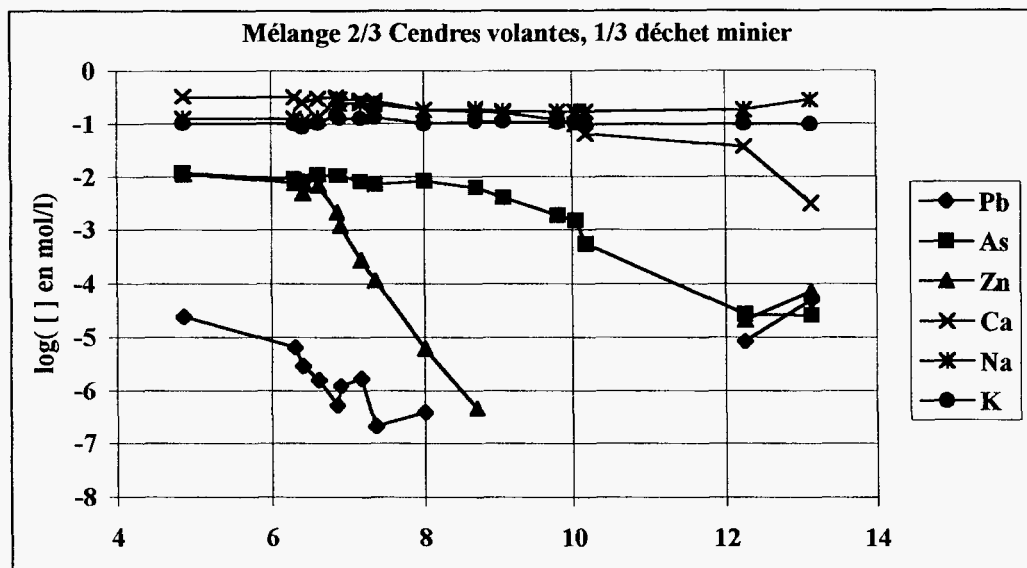


Figure 8  
Influence du pH en conditions stationnaires  
Mélange 2/3 cendres volantes, 1/3 déchet minier

Si l'on compare les niveaux de concentration mesurés dans le premier lixiviat obtenu par le test X 31-210 avec ceux obtenus au pH naturel, on observe de très nettes différences :

Concentrations (mg/l)	pH	Pb	Zn	As	Ca	Na	K
X 31-210 L1	12,7	25,57	59	2,3	3590	8120	3630
Test d'influence du pH	12,3	1,7	1,4	2,0	1468	4110	3730

Si l'on écarte l'hétérogénéité de l'échantillon (il s'agissait du même mélange), la seule différence entre les deux procédures permettant de formuler une hypothèse susceptible d'expliquer les différences observées est la préparation de l'échantillon. Dans le cas du test X 31-210, le déchet est lixivié en l'état (humide), alors que dans le cas du test d'influence du pH, le déchet est séché, puis broyé à 315 µm.

Par ailleurs, les deux opérations n'étant pas conduites à l'abri de l'air (cela nécessiterait des précautions opératoires très sophistiquées), l'hypothèse d'une carbonatation n'est pas exclue. On note que ce sont justement les éléments très sensibles à la carbonatation qui font apparaître les différences les plus nettes (plomb, zinc, calcium, sodium). Il conviendrait de vérifier cette hypothèse. Dans le cas positif, cela serait une information cruciale pour les groupes de travail sur la normalisation en cours. Ce point devra être discuté lors de la réunion des tuteurs.

- Mélange dopé en PbO

Compte tenu de la très grande différence de disponibilité du plomb à pH alcalin entre le matériau utilisé la première année (environ 1000 mg/l) et celle mesurée sur le mélange avant même solidification (environ 10 mg/l), nous avons décidé de tester un mélange tel que le contenu en plomb du solidifié soit proche de 10 %, afin de ne pas prendre le risque de n'avoir que des teneurs non détectables à l'issue du programme expérimental, ce qui ne permettrait pas de valider la démarche.

La composition du mélange dopé est la même que celle du mélange (2/3 cendres volantes et 1/3 déchet minier), à laquelle s'ajoute de l'oxyde de plomb, soit : 51 % de cendres volantes, 26 % de déchet minier et 23 % de PbO.

Les résultats montrent une certaine différence quant à la disponibilité des polluants en fonction du pH.

Cette différence est notamment flagrante en ce qui concerne l'**arsenic**. En effet, la courbe de solubilité de l'arsenic présente un minimum entre pH 7 et 9, et un maximum local autour de pH 10. L'allure de cette courbe est encore une fois à comparer avec celles obtenues par Nishimura. En superposant les deux systèmes Ca - As(III) - H<sub>2</sub>O et Zn - As(V) - H<sub>2</sub>O, nous remarquons une variation de la solubilité du même type que celle observée ici.

En ce qui concerne le **zinc**, nous constatons qu'entre le mélange dopé et le mélange non dopé, il y eu un déplacement du minimum de solubilité de pH 9 vers pH 10.

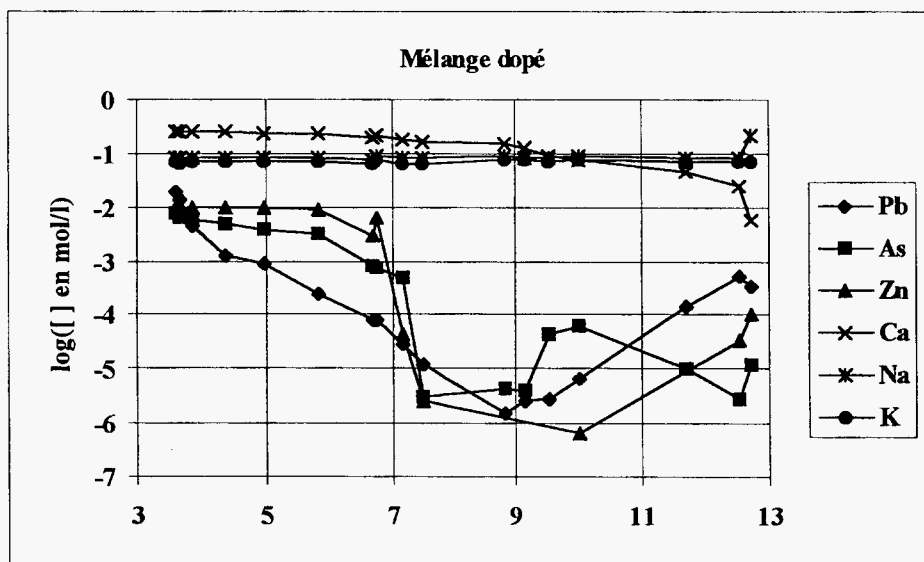


Figure 9  
Influence du pH en conditions stationnaires  
Mélange dopé 51 % cendres volantes, 26 % déchet minier, 23 % PbO

Le cas du **plomb** est détaillé ci-après.

### 2.2.3 Cas particulier du plomb

Il nous a semblé intéressant de comparer la disponibilité du plomb dans les différents types de déchets bruts étudiés.

La figure 10 ci-dessous regroupe la disponibilité du plomb pour les quatre déchets étudiés.

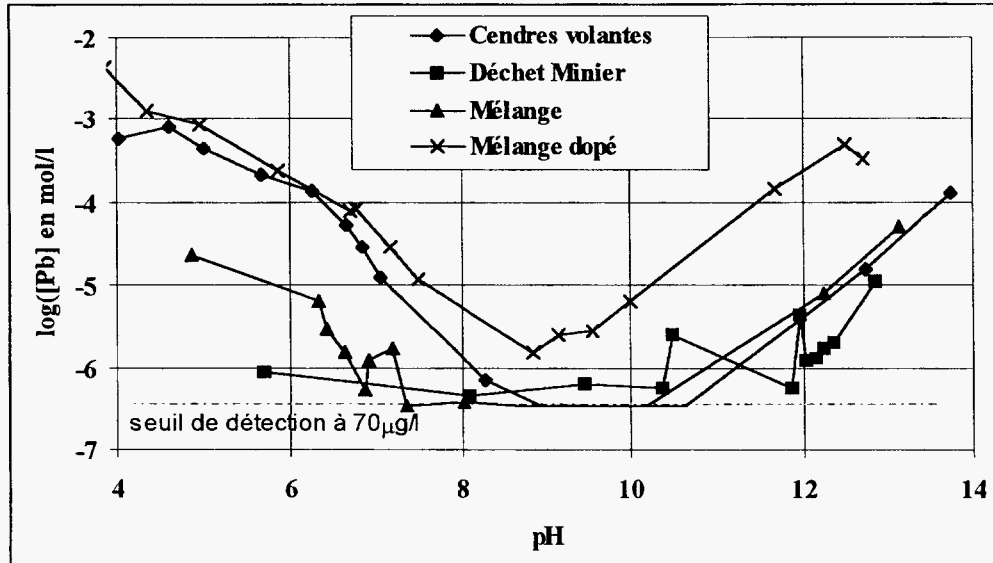


Figure 10  
Comparaison de la solubilité du plomb dans les différents déchets bruts

Nous pouvons faire les observations suivantes :

- 1) La disponibilité du plomb est très sensiblement augmentée par le dopage dans la zone de pH alcalins. Cela peut être dû, d'une part, aux phases minérales présentes dans les déchets, moins solubles que l'oxyde de plomb (espèce particulièrement sensible aux pH alcalins, comme l'avait montré l'étude précédente) et, d'autre part, à une éventuelle carbonatation des déchets (voir remarque ci-dessus).
- 2) Les valeurs pour le mélange sont intermédiaires entre celles des cendres volantes et celles du déchet minier pour les pH acides (ce qui est relativement logique compte tenu de l'influence du contenu total à ces pH extrêmes) et équivalentes à celles des cendres volantes pour les pH alcalins (influence cette fois de l'équilibre).
- 3) Par contre, pour les pH intermédiaires, la disponibilité pour le mélange est plus faible que pour le déchet minier, ce qui est probablement dû à une interaction avec les phases minérales des cendres volantes (carbonates ?).



### **3 Mise au point de la formulation de solidification**

#### **3.1 Formulation de solidification**

Conformément au choix de la première année, nous avons utilisé un ciment Portland (CPA55).

Deux formulations de déchets solidifiés au ciment Portland ont été mises au point et soumises aux essais préliminaires afin d'étudier leur résistance mécanique et le niveau de relargage des polluants.

Une de ces deux formulations a été dopée en PbO.

#### **3.2 Essais préliminaires**

##### **3.2.1 Les deux formulations**

- La première formulation (notée formule 1) a été réalisée avec du ciment CPA55 et un mélange de déchets non dopé en PbO.

##### Composition

Pour un litre gâché, soit environ 2,5 kg :

- 825 g de CPA55	soit 34,38 %
- 613 g de déchet minier	soit 25,54 %
- 613 g de cendres volantes	soit 25,54 %
- 348,8 g d'eau	soit 14,53 %

2399,8 g au total de solidifiat.

- La deuxième formulation (notée formule 2) est équivalente à la première, mais le mélange a été dopé en PbO dans un premier temps à hauteur de 2,55 %.

##### Composition

Pour un litre gâché, soit environ 2,5 kg :

- 825 g de CPA55	soit 34,45 %
- 582 g de déchet minier	soit 24,3 %
- 582 g de cendres volantes	soit 24,3 %
- 61 g de PbO	soit 2,55 %
- 345 g d'eau	soit 14,4 %

2395 g au total de solidifiat

### 3.2.2 Description des essais préliminaires

- Macération

La macération a consisté en une mise en contact des matériaux broyés à 315 µm des deux formulations, avec de l'eau déminéralisée (L/S = 1) pendant 3 jours.

Les lixiviats ont été analysés pour déterminer :

- le pH,
- la composition de la solution en plomb, zinc, calcium, arsenic, chlorures, sulfates et cadmium.

- Tests sur monolithiques

Les matériaux solidifiés ont été tronçonnés sous la forme d'éprouvettes cubiques de 4 cm de côté. Les éprouvettes ont été mises en contact avec de l'eau déminéralisée avec un ratio liquide/solide de 10 ml/g.

Les matériaux sont restés en contact pendant dix jours ; les lixiviats ont été filtrés à 0,45 µm puis analysés. Cette analyse a permis de déterminer :

- le pH,
- la conductivité,
- la fraction soluble,
- les concentrations en plomb, zinc, calcium, arsenic, chlorures, sulfates et cadmium.

- Essais de compression

- Résistance à la compression avant lixiviation

- . Formule 1 : 8,4 MPa
- . Formule 2 : 6,9 MPa

- Résistance à la compression après lixiviation

- . Formule 1 : 6,9 MPa
- . Formule 2 : 7,9 MPa

Les résultats de ces tests de compression sont satisfaisants.

### 3.2.3 Résultats des essais préliminaires

Le but de ces essais préliminaires était de vérifier la validité des deux formulations du point de vue de leur tenue mécanique dans l'eau et des quantités de plomb et d'arsenic relarguées.

Les résultats des essais préliminaires sont donnés dans le tableau ci-après.

Paramètres	Unités	Tests sur monolithiques		Macération	
		Formule 1	Formule 2	Formule 1	Formule 2
pH	-	12,32	12,36	12,77	12,74
Conductivité	μS/cm	9816	10470	-	-
Chlorures	mg/l	1724	1714,1	1105,6	1264,5
Sulfates	mg/l	18,04	21,7	30,78	23,49
Fraction soluble	mg/l	4868	5045	-	-
Plomb	mg/l	0,1083	5,793	1,185	20,1
Zinc	mg/l	< 0,05	< 0,05	0,39	0,304
Cadmium	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sodium	mg/l	687,2	744,6	4885	4019
Calcium	mg/l	297,7	365,8	615,9	506,4
Arsenic	mg/l	0,054	0,115	0,138	0,0754

### 3.3 Choix du solidifiat

On observe que relativement peu de plomb a été relargué lors des essais, même dans le cas de la formulation 2, où le solidifiat a été dopé en PbO.

Aussi une nouvelle formulation a-t-elle été mise au point, impliquant un dopage plus important, conformément au déchet étudié dans le cadre de la première année (référence CPAPbO).

De plus, la quantité de déchet minier a été réduite à 50 % de l'autre déchet en poids. Le complément est apporté par du sable, comme dans la formule CPAPbO. La nouvelle formulation retenue est donc, pour un litre gâché, soit environ 2,5 kg :

- 820 g de CPA55                               soit 32,07 %
- 250 g de PbO                                 soit 9,78 %
- 560 g de cendres volantes               soit 21,9 %
- 280 g de déchet minier                   soit 10,95 %
- 280 g de sable normalisé               soit 10,95 %
- 366,7 g d'eau                               soit 14,34 %

---

2556,7 g au total de solidifiat

Le rapport E/C est d'environ 0,44. Le solidifiat a été réalisé sous la forme d'une plaque de dimension 15 x 20 x 10 cm.

Après 28 jours de solidification, la prise ne semblait pas avoir été suffisante du fait de la grande quantité de PbO ajoutée. En effet, le plomb est considéré comme un ralentisseur de prise dans le cas des ciments Portland. Après 40 jours, le solidifiat avait pris et il a été utilisé pour l'étude.

## 4 Étude du déchet solidifié

Nous avons étudié en parallèle sur le déchet solidifié :

- la disponibilité des polluants à l'intérieur de la matrice ciment,
- la dynamique de relargage de ces polluants grâce à la lixiviation à long terme sur monolithe.

### 4.1 Étude de la disponibilité des polluants dans la matrice ciment

La procédure opératoire mise en place pour cette étude est la même que celle détaillée dans le paragraphe sur l'étude des déchets bruts.

#### Influence du pH en conditions stationnaires

Les conditions stationnaires étudiées sont les suivantes :

- Température :  $23 \pm 3$  °C
- Granulométrie : 315  $\mu$ m
- Ratio liquide/solide : 10 ml/g
- Temps de mise à l'équilibre : 24 h d'agitation

- Solubilité des différents éléments dans le déchet solidifié

La figure 11 ci-dessous présente le logarithme de la concentration en mol/l en fonction du pH de chacun des éléments étudiés. Les comportements des alcalins sont analogues à ceux observés précédemment. Nous présentons ci-dessous plus en détail les comparaisons entre le mélange dopé en l'état et le mélange dopé solidifié pour le plomb, le zinc et l'arsenic.

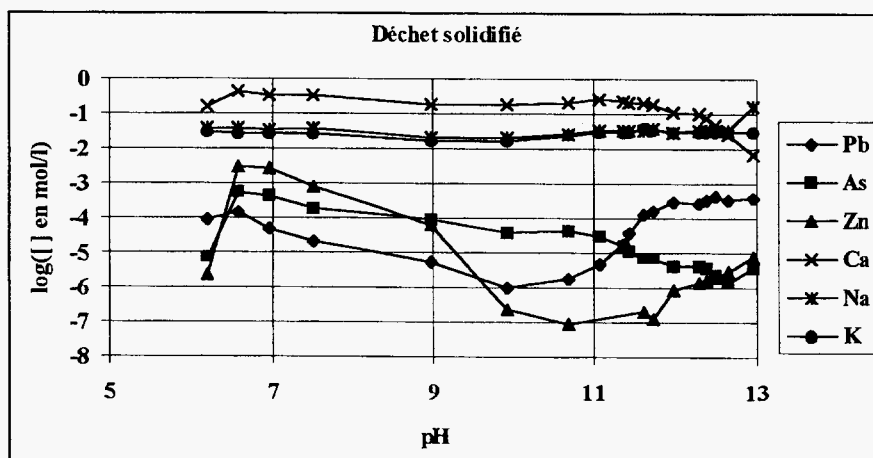


Figure 11  
Solubilité des espèces dans le déchet solidifié

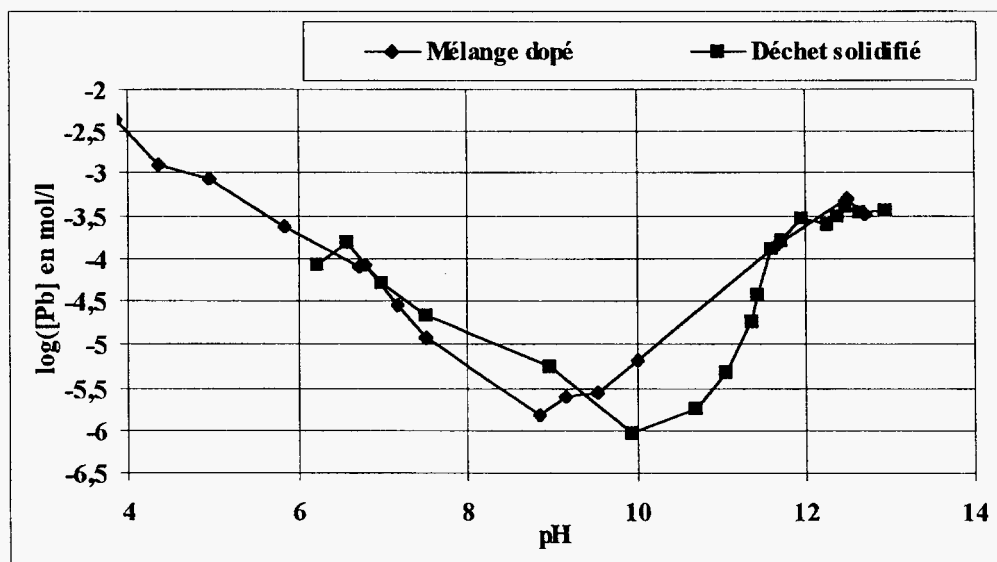
- **Comparaison entre le déchet solidifié et le mélange de déchets bruts dopé**

Les figures ci-dessous représentent la solubilité de l'arsenic, du zinc et du plomb dans le déchet solidifié et dans le déchet brut.

- **Le plomb**

Nous observons que la solidification déplace le minimum de solubilité du plomb de pH = 9 vers pH = 10.

Les quantités de plomb relarguées sont comparables pour les plages de pH inférieures à 7,5 et supérieures à 11,5. Entre pH = 9,5 et pH = 11,5, le plomb semble moins disponible dans la matrice ciment (malgré l'absence de points expérimentaux entre pH 10 et pH 11 pour le mélange non solidifié du fait de sa plus faible CNA).



**Figure 12**  
**Solubilité du plomb dans le déchet solidifié et le déchet brut**

- **Le zinc**

Pour le zinc, nous observons des modifications plus importantes de la disponibilité du polluant.

Nous constatons que cette disponibilité est supérieure dans la plage pH = 10-13 pour le déchet brut par rapport au déchet solidifié. Toutefois, les concentrations en du zinc sont nettement supérieures pour les pH compris entre 7 et 10 dans le déchet solidifié.

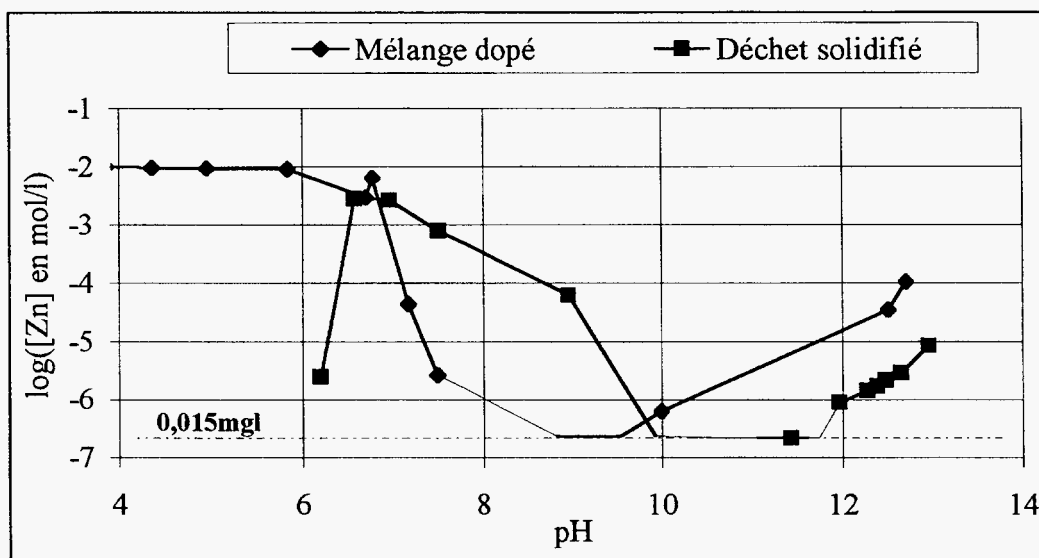


Figure 13  
Solubilité du zinc dans le déchet solidifié et le déchet brut

On observe une très nette chute de la teneur en zinc à pH 6,2, correspondant également à une chute en arsenic. Cette zone de pH est la zone de plus faible solubilité du système Zn - As(V) décrit par Nishimura. Des données complémentaires seraient nécessaires pour conclure sur ce point.

- L'arsenic

Les niveaux de solubilité à des pH supérieurs à 9,5 sont analogues. La zone de plus faible solubilité semble par contre s'être déplacée de 7,5-9 vers < 6. On note de plus une disponibilité plus importante de l'arsenic au pH le plus élevé obtenu par ajout de soude, qui a pour effet d'abaisser la concentration en calcium, donc de déplacer l'équilibre de l'arséniate de calcium.

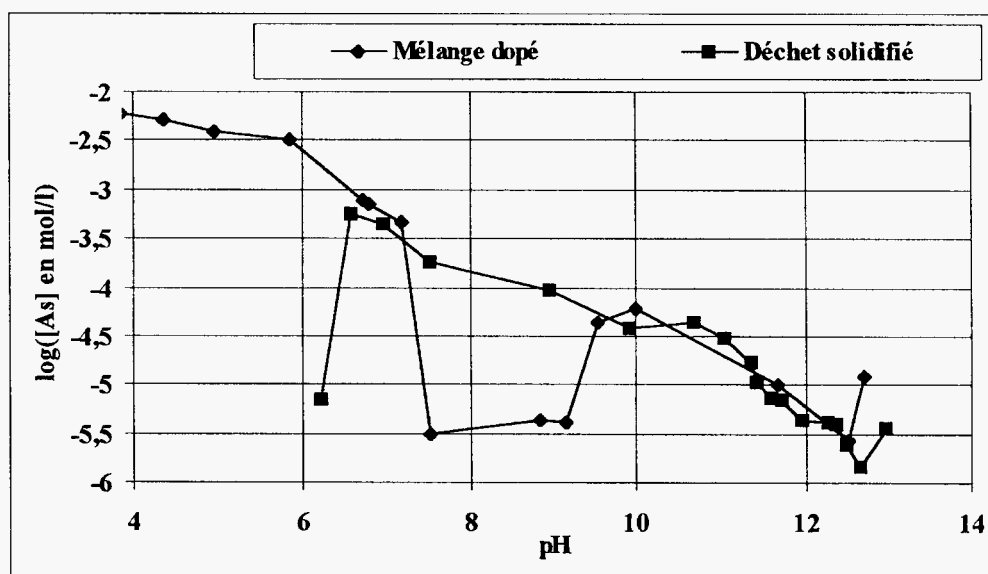


Figure 14  
Solubilité de l'arsenic dans le déchet solidifié et le déchet brut

## 4.2 Lixiviation à long terme du déchet solidifié

### 4.2.1 Procédure opératoire

- Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes ont été obtenues par carottage à sec dans les blocs. Cette technique est préconisée dans les normes NF X 31-211 et NF X 31-212. Les éprouvettes ont ensuite été tronçonnées de manière à obtenir une hauteur de 2 cm pour un diamètre de 4 cm, puis elles ont été dépoussiérées.

Les chutes de carottage ont été conservées en vue des études sur matériaux broyés.

- Mode opératoire

L'objectif est d'étudier à partir de tests de lixiviation de longue durée (environ 6 mois), le comportement à la lixiviation d'éprouvettes monolithiques soumises à deux différents contextes chimiques (eau déminéralisée et milieu alcalin) afin de caractériser la dynamique du processus de relargage.

Deux valeurs de ratio volume de lixiviat/surface d'échange ont été étudiés :

- $R = 2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ ,
- $R = 10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ .

Initialement, compte tenu des relativement faibles niveaux de disponibilité du plomb, un seul ratio de  $2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  ( $20 \text{ l/m}^2$ ) avait été prévu. Au vu des fortes concentrations mesurées sur les deux premiers lixiviats, il a été décidé d'utiliser un ratio de  $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  pour l'une des trois éprouvettes. Un éventuel relargage plus important lors des deux premières mises en contact n'a donc pas pu être pris en compte. Les résultats cumulés sont donc des valeurs par défaut.

Les éprouvettes monolithiques sont posées sur du grillage en matière plastique pour permettre un contact par toutes les faces avec la solution et placées dans les récipients en polyéthylène fermés pour limiter les échanges avec l'extérieur (évaporation, carbonatation, oxydation...).

Deux types de solutions de lixiviation sont utilisées :

- de l'eau déminéralisée (le pH de la solution évolue librement et est imposé par la matrice elle-même),
- un milieu alcalin.

La composition du milieu alcalin utilisé a été la même que du programme de la première année. L'objectif est de reconstituer un milieu peu agressif vis-à-vis de la matrice ciment et censé représenter une eau en contact prolongé avec celle-ci (par exemple le lixiviat d'un site de stockage de déchets solidifiés par liants hydrauliques).

Constitution du milieu alcalin pour un litre de solution :

- Quantité de Na(OH) : 0,24 g
- Quantité de K(OH) : 0,45 g
- Quantité de Ca(OH)<sub>2</sub> : 1 g
- pH de la solution : 12,5 ± 0,2

#### 4.2.2 Étude de la dynamique de relargage des espèces

##### • Étude du pH

La figure ci-dessous présente les valeurs du pH à la fin de chaque séquence au cours de la lixiviation à long terme dans l'eau déminéralisée et dans le milieu alcalin.

##### - Milieu alcalin

En ce qui concerne le milieu alcalin, nous constatons globalement que le pH du lixiviat est resté approximativement constant entre 12,7 et 13. Ceci est dû à la non-agressivité du milieu vis-à-vis de la matrice. Le pH est contrôlé essentiellement par la nature de la solution de lixiviation.

##### - Eau déminéralisée

En ce qui concerne la lixiviation à l'eau déminéralisée, le pH des lixiviats à la fin des différents temps de contact est compris entre 12,3 et 13. A chaque renouvellement, le pH de la solution de lixiviation augmente depuis une valeur initiale (pH voisin de 6,5 pour l'eau déminéralisée) jusqu'à une valeur se rapprochant de celle de la saturation, en fonction principalement des flux d'hydroxydes alcalins, de la durée de la période d'immersion de l'éprouvette, ainsi que du ratio liquide/solide. Dans ce cas, c'est la matrice qui impose ses conditions au milieu extérieur.

Il est à noter que lorsque le ratio volume/surface d'échange est plus grand, le pH est plus faible dans le cas de la lixiviation à l'eau déminéralisée (mêmes temps de contact).

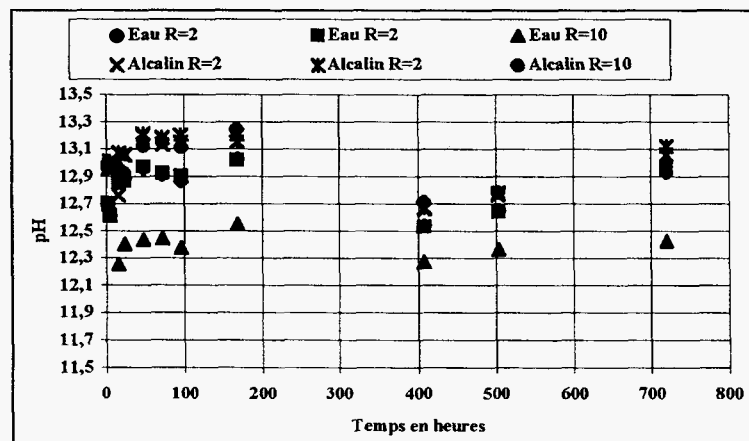


Figure 15  
Variations du pH au cours de la lixiviation



Ces variations de pH dans la solution conditionnent le relargage des espèces dites "amphotères".

- Étude de la dynamique de relargage des métaux dits "amphotères" et de l'arsenic

L'étude de la dynamique des espèces telles que le plomb, le zinc et l'arsenic, a été réalisée pour les deux types de lixiviations (milieu alcalin et eau déminéralisée). Les figures ci-dessous représentent les masses cumulées relarguées au cours de la lixiviation en fonction du temps.

L'analyse qualitative de ces résultats nous permet de remarquer que le relargage se fait en deux phases dynamiquement différentes. En effet, il est très rapide jusqu'à 500 heures, puis il se ralentit ; il augmente toujours, mais avec une pente plus faible.

- Le plomb

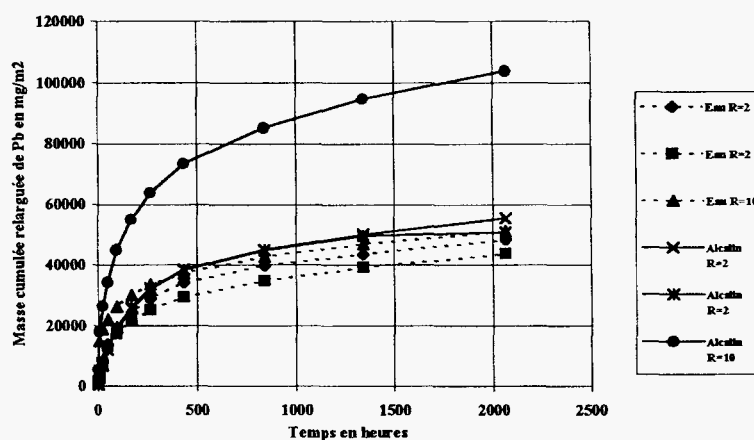


Figure 16  
Masse cumulée relarguée de plomb en  $\text{mg/m}^2$  au cours de la lixiviation

Nous pouvons constater que le relargage du plomb dépend logiquement :

- . de la solution de lixiviation,
- . du ratio volume/surface d'échange pour le même lixiviant.

- . Solution de lixiviation

Les pH des lixiviats obtenus par la lixiviation à l'eau déminéralisée sont plus faibles que ceux du milieu alcalin, ce qui justifie un relargage moins important du plomb. Celui-ci, comme nous l'avons montré précédemment (voir paragraphe 4.1), a en effet une solubilité qui dépend fortement du pH dans les pH alcalins. C'est la confirmation de la tendance observée dans le cadre de la première année.

### Ratio volume/surface d'échange

En ce qui concerne le ratio volume/surface d'échange, la lixiviation à l'eau déminéralisée ne fait pas apparaître de différence importante entre  $R = 2$  et  $R = 10$ . Il faut noter ici que deux effets contraires se produisent : pour  $R = 2$ , les pH sont légèrement plus élevés (donc tendance à augmenter la disponibilité du plomb), mais les concentrations sont également plus élevées (baisse du gradient, donc tendance à limiter le flux).

Par contre, nous observons clairement, dans le cas du milieu alcalin, que le relargage du plomb est beaucoup plus important pour un ratio de  $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  que pour un ratio de  $2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ . En effet, pour des valeurs de pH cette fois analogues, les gradients de concentration diminuent plus vite dans le cas du ratio  $2 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  que dans celui du ratio  $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ , compte tenu du plus faible volume de solution.

### - Le zinc

Il faut tout d'abord remarquer que le relargage du zinc est très faible ( $< 40 \text{ mg/m}^2$  sur 200 heures). Cela est cohérent avec la faible disponibilité du zinc observée en conditions stationnaires.

En ce qui concerne les résultats sur la lixiviation à l'eau déminéralisée avec un ratio de 10, les concentrations étaient très proches de la limite de détection (voir annexe 5). Du fait des concentrations plus faibles, très éloignées de la saturation, le relargage du zinc est plus important pour  $R = 2$  que pour  $R = 10$ , en accord avec le caractère amphotère du zinc et les pH plus basiques obtenus avec  $R = 2$ .

Le phénomène est donc inversé par rapport aux observations faites pour le plomb. Toutefois, il est délicat d'interpréter des tendances relatives de comportement avec des valeurs si faibles.

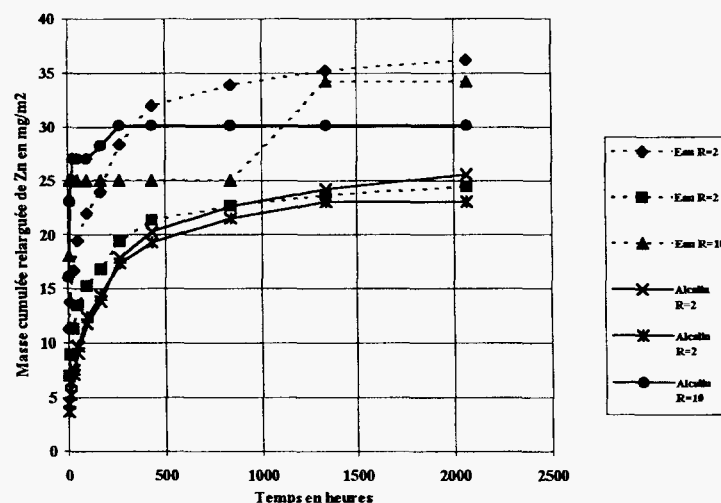
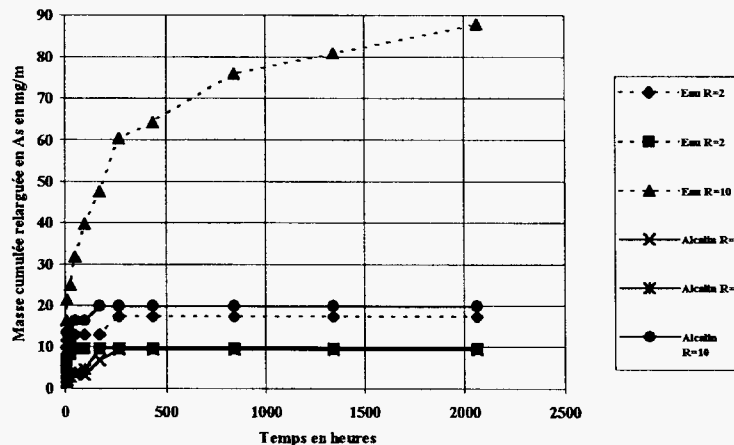


Figure 17  
Masse cumulée relarguée de zinc en mg/kg sec au cours de la lixiviation

### - L'arsenic

Le relargage de l'arsenic est également lié au pH, comme l'a montré l'étude de disponibilité. En effet, plus le pH est faible, plus la solubilité de l'arsenic est élevée. La lixiviation à l'eau déminéralisée avec un ratio de  $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  donne les solutions de pH les plus faibles et les concentrations les plus élevées en arsenic.

Les autres résultats sont plus difficilement interprétables car les concentrations dans les lixiviats étaient proches des limites de détection ( $< 0,05 \text{ mg/l}$ ) de l'appareil d'analyse.



**Figure 18**  
Masse cumulée relarguée d'arsenic en  $\text{mg/m}^2$  au cours de la lixiviation

On observe tout de même un relargage minimal en milieu alcalin, ce qui, là aussi, est cohérent avec la très faible disponibilité de l'arsenic observée en milieu alcalin calcique.

### • Étude de la dynamique du relargage des espèces très solubles

Ces trois éléments ont été étudiés uniquement pour la lixiviation à l'eau déminéralisée.

#### - Le calcium

Les résultats de la masse cumulée relarguée de calcium montrent que le ratio volume/surface d'échange joue ici un rôle très important. Le ratio  $10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$  permet d'extraire beaucoup plus de calcium (plus de deux fois plus).

Comme nous l'avons déjà constaté précédemment, la solubilité du calcium diminue entre  $\text{pH} = 11,5$  et  $\text{pH} = 13$ . Le pH du milieu explique donc en partie le relargage du calcium. De plus, les concentrations dans les lixiviats pour  $R = 2$  sont très élevées (entre 500 et 1000  $\text{mg/l}$ ), c'est-à-dire proches de la saturation en chaux.

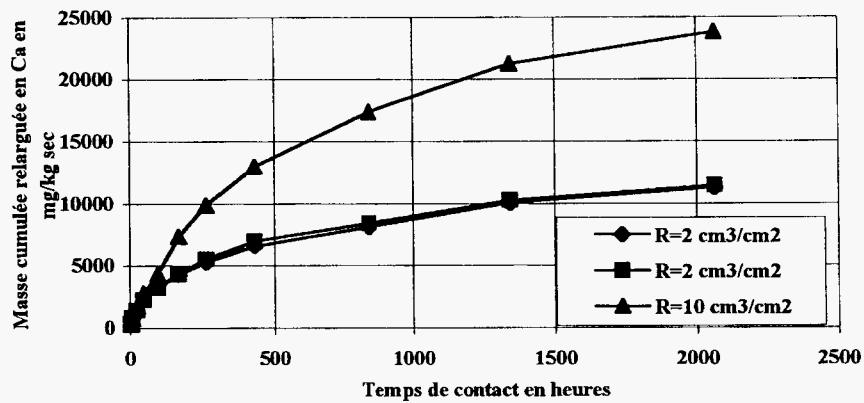


Figure 19  
Masse cumulée relarguée de calcium en mg/kg sec au cours de la lixiviation

- Le sodium et le potassium

Les espèces sont généralement considérées comme très solubles et leur solubilité est généralement considérée comme indépendante du pH. La dynamique de leur relargage est généralement conforme au modèle diffusionnel.

Pour le sodium, on peut noter le relargage cumulé tout de même légèrement supérieur pour R = 10. Une éventuelle non-homogénéité des échantillons (R = 2) peut être à l'origine de l'étalement des deux niveaux de relargage observés tant pour le sodium que pour le potassium.

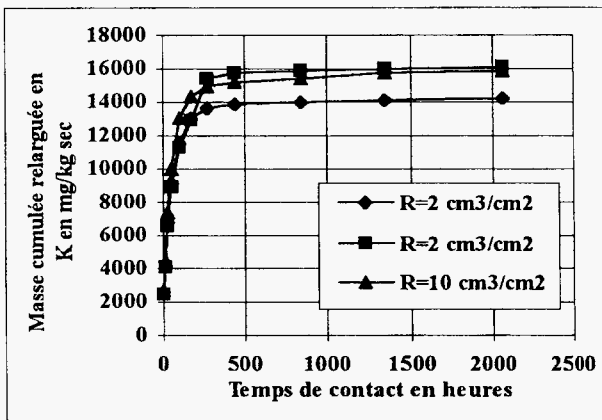


Figure 20  
Relargage du potassium

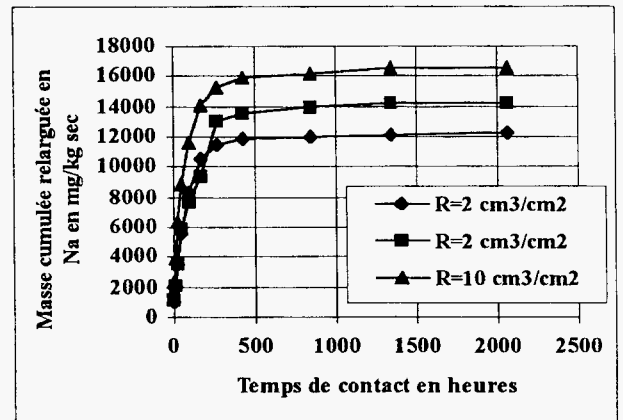


Figure 21  
Relargage du sodium

## 5 Conclusion

Les principaux résultats de cette première phase du programme expérimental sont les suivants :

- **Le problème de la détermination de la disponibilité des métaux dans les déchets est crucial**

Les différents éléments en sont les suivants :

- La minéralogie

On note en particulier que la disponibilité du plomb dans les cendres volantes est beaucoup plus faible que celle de l'oxyde de plomb (seul ou dans la matrice solidifiée).

- Le contexte chimique de la solution

Citons par exemple l'augmentation très sensible de la concentration en arsenic dans les lixiviats dans lesquels l'ajout de soude a limité la teneur en calcium.

- Le temps de contact et le ratio liquide/solide

Une étude de sensibilité paramétrique conduite en parallèle du programme a mis en évidence des teneurs en plomb très sensibles au temps de contact et à la force ionique des solutions. Ces résultats pourront être discutés lors de la réunion du 10 septembre 1997 et pourraient être utilisés dans une suite éventuelle de l'étude des équilibres géochimiques appliquée au plomb.

- La préparation de l'échantillon

Il est probable que le séchage à l'air et le broyage des poudres soumises au test d'influence du pH ont conduit à une carbonatation au moins partielle des déchets. Cela pourrait être à l'origine de la grande différence de disponibilité, notamment du plomb, observée d'une part sur le déchet brut ayant subi le test X 31-210 et sur le déchet solidifié monolithique, d'autre part sur les échantillons soumis au test d'influence du pH (justement après séchage et broyage).

- **La dynamique du relargage sur monolithe est très dépendante du contexte chimique de la solution, elle-même très liée au ratio liquide/solide**

Des antagonismes peuvent apparaître entre contrôle du pH et maintien d'un gradient entre l'interface et la solution. Cet aspect de la lixiviation devra être pris en compte aussi bien dans la normalisation des procédures expérimentales que dans la modélisation du relargage.

- **Les tendances de comportement sont cohérentes avec celles observées lors de la première année, mais plus complexes du fait de la nature des déchets et de la volonté de respecter des conditions plus réalistes de lixiviation** (plus faible ratio liquide/solide)
  
- **Il faudra décider si la suite du programme devra être davantage orientée :**
  - vers l'optimisation des procédures et des modèles pour les solidifiats existants,
  - vers l'étude de déchets non dopés,
  - vers l'étude de matrices plus réalistes, notamment avec un autre liant que le CPA (CLK, aluminates,...).

## **6 Références bibliographiques**

1. Loi du 15 juillet 1975 modifiée le 13 juillet 1992. Code permanent environnement et nuisances. Montrouge : Editions Législatives, 1995, p8106-8122.
2. Arrêté du 18 décembre 1992. Code permanent environnement et nuisances. Montrouge : Editions Législatives, 1993, p1886-1897.
3. **Agence française de normalisation**. Déchets - Essai de lixiviation. Normalisation Française.N°X31-210. Paris : AFNOR, 1992.13p.
4. **BOUCHELACHEM A., MAGNIE M.C., BILLARD H.** Traitement par stabilisation / solidification de résidus dangereux. TSM N°5. Mai 1995, p407-412.
5. **Association Technique de l'Industrie des Linats Hydrauliques (Ed)**. La normalisation française des ciments. Paris : Centre d'Information sur le Ciment et ses applications, 1994,55p.
6. **TAYLOR, H.F.W.** Cement Chemistry. 2ème édition. London : Academic Press, 1992, 475p.
7. **GLASSER, F.P.** Chemistry of Cement Solidified Waste forms. In : Chemistry and microstructure of solidified waste forms. Edited by R.D. SPENCE. Boca Raton (Florida) : Lewis Publishers, 1993, p1-39.
8. **ADASKA, W.S., TRESOUTHICK, S.W., WEST, P.B.** Solidification and stabilization of wastes using portland ciment. Shokie (Illinois) : Portland Cement Association, 1991, 16p.
9. **VERNET, C.** Stabilité chimique des hydrates - Mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques. In : La durabilité des bétons. Edited by J. BARON et J.P. OLLIVIER. Paris : Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, p129-169.
10. **ZAMORANI, E., SERRINI, G.** Stabilization of hazardous inorganic waste in cement-based matrices. In : Cement Industry Solutions to Waste Management. Proceedings of International Symposium, Calgary, Oct 7-9, 1992. Edited by R.W. PIGOTT. Vancouver (Alberta) : Canadian Portland Association, 1992, p373-382.
11. **BISHOP, P.L.** Leaching of inorganic hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 1988, Vol.5, N°2, p129-143.
12. **ROY, A., EATON, H.C., CARTLEDGE, F.K., TITTLEBAUM, M.E.** Solidification/stabilization of hazardous waste : evidence of physical encapsulation. Environmental Science and Technology, 1992, Vol.26, p1349-1353.

- 13 . MEHU, J., MOSZKOWICZ, P., BARNA, R., PHILIPPE, P., MAYEUX, V.** French qualification procedure for solidification processes. In : Environmental Aspects of Construction with Waste Materials. Proceedings of the International Conference, WASCON'94. Edited by J.J.M. GOUMANS, H.A. VAN DER SLOOT et T.G. AALBERS. Amsterdam : Elsevier, 1994, p281-292.
- 14 . DUVAL, R., HORNAIN, H.** La durabilité du béton vis à vis des eaux agressives. In : La durabilité des bétons. Edited by J. BARON et J.P. OLLIVIER. Paris : Presse nationale de l'Ecole des Ponts et Chaussées, 1992, p351-391.
- 15 . ADENOT, F.** Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment. Thèse : Doctorat ès Sciences : Université d'Orléans, 1992, 240p.
- 16 . Agence française de normalisation.** Déchets - Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation Française.N°X31-211. Paris : AFNOR, 1994.13p.
- 17 . MOSZKOWICZ, P.,SANCHEZ, F., BARNA, R., MEHU, J.** Pollutants leaching behavior from solidified wastes : a selection of adapted various models.
- 18 . SANCHEZ, F.** Etude de la lixiviation de milieux poreux contenant des espèces solubles : Application au cas de la lixiviation des déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thèse doctorat, INSA Lyon, 1996, 245p.
- 19 . BARNA, R.** Etude de la diffusion des polluants dans les déchets solidifiés par liants hydrauliques. Thèse : Doctorat ès Sciences : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994, 210p.
- 20 . CRANK, J.** Free an moving boundary problems. New York : Oxford University Press, 1984, 425p.
- 21 . POURBAIX, M.** Atlas des équilibres électrochimiques à 25°C. Paris : Gauthiers-Villars & Cie, 1963, 553p.
- 22 . NISHIMURA, T., ITOH, C.T., TOZAWA, K.** Stabilities and solubilities of metals arsenites an arsenates in water and effect of sulfate and carbonate ions on their solubilities. In : Arsenic metallurgy fundamentals and applications. Edites by G.REDDY, J.H.HENDRIX et P.B. QUENEAU. Pensylvanie : 1988, p77-98.
- 23 . PICQUET, I.** Techniques de stabilisation physi-chimique à bas de liant hydraulique appliquées aux résidus miniers sulfurés et arséniés. Thèse : Doctorat ès Sciences : Institut National Polytechnique de Lorraine; 1995, 269p.
- 24 . Agence française de normalisation.** Déchets - Détermination du caractère solide massif. Normalisation Française.N°X31-212. Paris : AFNOR, 1994.15p.



## **7 Annexes**

### **Annexe 1**

Caractérisation des déchets bruts

### **Annexe 2**

Influence du pH en conditions stationnaires :

- Cendres volantes
- Déchet minier
- Mélange 2/3 cendres volantes, 1/3 déchet minier

### **Annexe 3**

Influence du pH en conditions stationnaires :

- Mélange dopé 51 % cendres volantes, 26 % déchet minier, 23 % PbO
- Déchet solidifié

### **Annexe 4**

Lixiviation à long terme - Eau déminéralisée

### **Annexe 5**

Lixiviation à long terme - Milieu alcalin

### **Annexe 6**

Données bibliographiques sur la solubilité de l'arsenic

**ANNEXE 1**  
**CARACTÉRISATION DES DÉCHETS BRUTS**

HUMIDITÉ ET COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE				
		Cendres volantes	Déchet Salsigne	Mélange 1/3 Déchet Salsigne, 2/3 Cendres volantes
Humidité	en %	1,3	59,8	20,84
Zinc	en mg/kg sec	14 489	467	11 199
Plomb	en mg/kg sec	5 413	704	3 565
Arsenic	en mg/kg sec	3 850	165 909	23 232
Calcium	en mg/kg sec	162 809	409 091	161 580
Sodium	en mg/kg sec	107 342	20 136	71 813
Potassium	en mg/kg sec	60 335	246	50 269

TEST X31-210 DU MÉLANGE 1/3 DÉCHET MINIER, 2/3 CENDRES VOLANTES				
Paramètres	L1	L2	L3	Total
Volume en ml	970	990	1 000	
pH	12,7	12,51	11,75	
conductivité en mS	25,2	4,34	1,16	
Cl en mg/l	7 499	358,6	41,66	
Cl en mg/kg sec	91 890	4 485	526	96 901
SO <sub>4</sub> en mg/l	1 146	279	152	
SO <sub>4</sub> en mg/kg sec	14 045	3 489	1 917	19 451
Pb en mg/l	10,76	3,69	0,21	
Pb en mg/kg sec	131,85	46,15	2,62	180,62
Zn en mg/l	2,04	0,835	0,331	
Zn en mg/kg sec	25	10,45	4,18	39,63
Na en mg/l	2 148	104,2	12,01	
Na en mg/kg sec	26 321	1 303,16	151,72	27 775,2
K en mg/l	2 902	139,5	14,81	
K en mg/kg sec	35 560	1 745	187	37 492
Ca en mg/l	1 683	414,3	136,3	
Ca en mg/kg sec	20 623	5 181,4	1 722	2 752,6
As en mg/l	0,158	0,1	1,214	
As en mg/kg sec	1,936	1,251	15,336	18,523
Fraction soluble en mg/kg sec	199 661	23 249	6 253	229 163

**ANNEXE 2**  
**INFLUENCE DU pH EN CONDITIONS STATIONNAIRES**  
(T°C ambiante, 315µm, L/S=10 ml/g, 24h d'agitation)

CENDRES VOLANTES										
	Masse d'acide ajoutée en g (HNO3 à 65%)	Moles d'acide ajoutée par kg de matx broyé	pH	Conductivité calculée en mS	CONCENTRATION EN MG/L					
					Pb	As	Zn	Ca	Na	K
A15	2g de NaOH		13,8	61,8	27,7	0,03	35,7	0,09	11700	6270
A1	0,72g de Na OH		12,7	33,9	3,3	0,12	4,42	<LD	8050	8150
A2	0,0	0,0	10,6	29,7	<LD	<LD	0,05	1810	2787	3157
A3	0,5	0,5	9,9	30,8	<LD	<LD	0,02	3050	12050	6780
A4	1,5	1,6	9,4	33,8	<LD	<LD	>LD	4125	6325	7480
A5	2,0	2,1	8,9	37,0	<LD	<LD	0,10	4580	5900	7330
A6	2,5	2,7	8,3	38,9	0,15	<LD	1,24	6105	7150	8400
A7	3,5	3,7	7,1	41,4	2,7	0,08	411	6850	5775	6650
A8	4,5	4,8	6,8	44,3	5,9	<LD	987	7055	6400	4950
A9	5,0	5,3	6,6	46,8	11,4	1,13	975	9420	4725	6900
A11	6,0	6,3	6,3	50,7	28,9	<LD	1386	8930	5200	5390
A10	6,0	6,4	5,7	50,8	43,7	<LD	1271	5500	5875	6600
A12	7,0	7,4	5,0	52,7	92,9	<LD	1514	10090	6350	6690
A13	8,0	8,5	4,6	58,9	173,9	<LD	1658	10600	5100	6680
A14	9,0	9,5	4,0	58,4	124,6	<LD	1084	10680	6075	6180

DÉCHET MINIER										
	Masse d'acide ajoutée en g (HNO3 à 65%)	Moles d'acide ajoutée par kg de matx broyé	pH	Conductivité calculée en mS	CONCENTRATION EN MG/L					
					Pb	As	Zn	Ca	Na	K
B1	0,0	0,0	12,9	7,0	2,3	1,8	0,30	931,1	4,4	0,95
B2	4,5	4,8	12,4	29,8	0,43	3,2	<LD	6700	3,3	1,0
B3	5,5	5,8	12,3	27,2	0,35	4,9	0,02	9510	2,8	0,99
B4	6,0	6,3	12,2	29,3	0,27	5,0	<LD	9800	2,2	0,94
B5	9,5	10,0	12,0	39,9	0,26	11,5	0,17	12860	2,4	2,5
B10	9,5	10,0	12,0	39,6	0,94	8,1	0,15	13360	2,2	2,6
B9	7,0	7,4	11,9	30,6	0,12	6,2	<LD	11260	2,5	1,1
B6	8,0	8,5	10,5	34,0	0,51	49,5	0,09	10450	2,4	3,2
B7	11,0	11,6	10,4	45,0	0,12	156,6	0,01	15610	1,9	2,0
B11	9,5	10,1	9,5	40,7	0,13	1119	0,04	11770	1,9	2,3
B8	15,0	15,9	8,1	55,7	0,09	4624	0,10	20660	2,3	2,7
B12	20,2	21,4	5,7	68,1	0,18	9596	0,42	28340	2,5	3,2

MELANGE 1/3 DÉCHET MINIER, 2/3 CENDRES VOLANTES										
	Masse d'acide ajoutée en g (HNO3 à 65%)	Moles d'acide ajoutée par kg de matx broyé	pH	Conductivité calculée en mS	CONCENTRATION EN MG/L					
					Pb	As	Zn	Ca	Na	K
C1	0.72 g de NaOH		13,1	34,7	10,5	1,9	4,6	125	6460	3785
C2	0,0	0,0	12,3	24,2	1,7	2,0	1,4	1468	4110	3890
C3	1,0	1,1	10,2	26,4	<LD	40,4	<LD	2500	3900	3730
C4	2,0	2,1	10,1	30,2	<LD	111	<LD	3920	3880	3985
C5	2,5	2,6	9,8	32,9	<LD	141	<LD	4640	3910	4060
C6	3,5	3,7	9,1	36,5	<LD	299	<LD	6275	3910	4290
C7	4,0	4,2	8,7	38,0	<LD	454	0,03	6740	4300	4245
C8	4,5	4,8	8,0	40,2	0,08	623	0,40	7190	4110	3905
C11	5,8	6,1	7,4	39,3	<LD	539	7,3	10690	5360	5120
C9	5,5	5,8	7,2	43,6	0,35	597	18,0	11240	5530	4895
C10	6,0	6,3	6,9	44,2	0,25	774	77	11660	5480	4875
C12	7,0	7,4	6,9	45,8	0,11	777	140	12480	6760	5670
C13	8,0	8,5	6,6	47,7	0,32	800	437	11870	2919	3955
C14	8,6	9,1	6,4	46,2	0,61	600	320	10270	2482	3378
C15	9,1	9,6	6,3	53,6	1,3	666	495	12600	2859	3923
C16	10,2	10,7	4,9	78,1	4,9	879	718	13220	2868	3935

**ANNEXE 3**  
**INFLUENCE DU pH EN CONDITIONS STATIONNAIRES**  
(T°C ambiante, 315µm, L/S=10 ml/g, 24h d'agitation)

MELANGE DOPE 51% CENDRES VOLANTES, 26% DECHET MINIER, 23% PbO										
	Masse d'acide ajoutée en g (HNO3 à 65%)	Mole d'acide ajoutée par kg de matx broyé	pH	Conductivité calculée en mS	CONCENTRATION EN MG/L					
					Pb	As	Zn	Ca	Na	K
CD1	0,77g de NaOH		12,7	21,0	69,4	0,90	6,9	236,5	4746	2688
CD2	<LD	<LD	12,5	23,9	106	0,21	2,3	1009	1884	2648
CD3	1,0	1,0	11,7	23,5	29,7	0,75	<LD	1857	1944	2776
CD5	2,0	2,1	10,0	22,6	1,4	4,6	0,04	3055	2029	2878
CD6	2,5	2,7	9,5	22,3	0,58	3,3	<LD	3650	1878	2660
CD7	3,5	3,7	9,2	21,3	0,52	0,31	<LD	4932	1872	2876
CD8	4,0	4,2	8,8	20,7	0,32	0,33	<LD	5946	2076	2892
CD9	5,0	5,2	7,5	20,1	2,4	0,24	0,17	6432	1863	2608
CD10	6,0	6,4	7,2	20,4	6,1	35,0	2,8	7107	1851	2598
CD12	7,5	8,0	6,8	19,4	17,1	54,2	424	8660	2105	2892
CD11	7,0	7,4	6,7	19,8	16,1	58,7	190	7679	1826	2545
CD13	8,0	8,5	5,8	18,4	49,8	245	596	9253	1951	2732
CD14	8,5	9,0	5,0	17,5	176	293	616	9551	1914	2671
CD15	9,0	9,5	4,4	16,8	258	380	633	10190	1969	2732
CD16	10,0	10,6	3,9	15,7	900	443	650	10260	1971	2713
CD17	10,5	11,1	3,7	15,6	2815	493	633	10110	1886	2589
CD18	11,0	11,7	3,6	14,9	3936	544	655	10580	1974	2675

DECHET SOLIDIFIE										
	Masse d'acide ajoutée en g (HNO3 à 65%)	Mole d'acide ajoutée par kg de matx broyé	pH	Conductivité calculée en mS	CONCENTRATION EN MG/L					
					Pb	As	Zn	Ca	Na	K
S1	0,78g de NaOH		13,0	16,3	75,3	0,27	0,54	286	3616	1230
S2	<LD	<LD	12,7	22,0	73,1	0,11	0,19	1011	798	1168
S3	1,02	1,08	12,5	20,1	85,1	0,18	0,14	1995	782	1126
S4	1,99	2,11	12,4	17,9	65,6	0,30	0,11	3093	757	1107
S5	2,51	2,66	12,3	17,6	52,3	0,31	0,09	3785	748	1126
S6	3,48	3,68	12,0	17,1	61,6	0,33	0,06	4509	725	1103
S7	4,56	4,83	11,7	14,8	32,9	0,53	<LD	7048	902	1372
S8	5,55	5,87	11,6	14,0	27,6	0,54	<LD	8143	814	1443
S18	4,9	5,19	11,4	16,2	8,0	0,80	<LD	7880	778	1156
S9	6,26	6,62	11,4	13,6	3,7	1,3	<LD	9594	810	1192
S10	7,03	7,44	11,1	12,5	0,98	2,2	<LD	10410	811	1103
S11	7,74	8,19	10,7	12,5	0,38	3,3	<LD	8134	613	871
S12	8,49	8,98	9,9	11,7	0,20	2,8	0,016	7028	490	657
S13	9,04	9,57	9,0	10,1	1,14	6,9	4,04	7533	493	646
S14	9,74	10,31	7,5	9,6	4,5	13,4	51,7	13180	825	1022
S15	10,27	10,87	7,0	8,4	10,5	33,4	172	14090	809	985
S16	11	11,64	6,6	8,1	31,2	41,8	184	16370	879	983
S17	11,72	12,40	6,2	20,6	17,3	0,52	0,16	6756	895	1199

ANNEXE 4  
LIXIVIATION A LONG TERME. EAU DEMINERALISEE

Eau déminéralisée R=2 cm																				
Temps de contact en heures	pH	Conductivité en mS	Concentration en mg/l					Temps de contact en heures cummées	Masse cumulée relarguée en mg/m2											
			Pb	As	Zn	Na	Ca		K	Pb	As	Zn	Na	Ca	K					
0							0													
IA1	12,7	8,3	59,9	0,49	0,57	55,2	174	1301	1198	9,86	11,30	11030	3486	26020						
IA2	12,6	6,3	150,3	0,08	0,12	49,2	239	849	4204	11,52	13,74	20868	8264	42994						
IA3	12,9	10,3	196,1	<LD	0,15	77,7	321	1349	8126	11,52	16,72	36400	14688	69974						
IA4	12,9	9,7	287,3	0,07	0,14	104,5	438	1183	13872	12,92	19,48	57300	23440	93634						
IA5	13,0	9,8	269,5	<LD	0,13	139,0	542	1174	19262	12,92	22,00	85100	34280	117114						
IA6	12,9	8,1	251,8	<LD	0,10	110,0	437	753	24298	12,92	24,02	107100	43020	132174						
IA7	12,9	6,7	233,6	0,22	0,22	434	504	316	28970	17,40	28,42	115780	53100	138494						
IA8	13,0	6,5	253,6	<LD	0,18	243	668	104	34042	17,40	32,06	120640	66460	140580						
IA9	12,5	6,7	282,7	<LD	0,10	11	748	51	39696	17,40	33,96	120860	81420	141608						
IA10	12,7	6,0	192,9	<LD	0,07	108	996	67	43554	17,40	35,26	123020	101340	142954						
IA11	12,9	4,6	233,8	<LD	0,05	39	622	48	48230	17,40	36,26	123810	113780	143915						

Eau déminéralisée R=2 cm																				
Temps de contact en heures	pH	Conductivité en mS	Concentration en mg/l					Temps de contact en heures cummées	Masse cumulée relarguée mg/m2											
			Pb	As	Zn	Na	Ca		K	Pb	As	Zn	Na	Ca	K					
0							0													
IB1	12,7	8,4	56,8	0,27	0,35	574	170	1259	1135	5,38	6,98	11482	3398	25180						
IB2	12,6	6,5	139,8	0,08	0,10	491	247	831	3931	7,04	8,92	21292	8332	41796						
IB3	12,9	10,5	192,9	0,05	0,12	729	304	1272	7789	8,12	11,34	35864	14418	67236						
IB4	12,9	9,7	271,4	0,07	0,11	1150	429	1197	13217	9,56	13,48	58864	22988	91176						
IB5	13,0	10,2	214,2	<LD	0,09	965	467	1159	17501	9,56	15,26	78164	32328	114356						
IB6	12,9	8,5	195,7	<LD	0,08	855	547	818	21415	9,56	16,78	95264	43268	130716						
IB7	12,9	7,1	188,2	<LD	0,13	1780	608	1217	25179	9,56	19,36	130864	55428	155056						
IB8	13,0	6,9	204,4	<LD	0,10	316	731	198	29267	9,56	21,38	137184	70048	159016						
IB9	12,5	7,0	276,7	<LD	0,07	169	723	59	34801	9,56	22,70	140564	84508	160199						
IB10	12,6	7,0	212,3	<LD	0,05	103	924	62	39047	9,56	23,68	142624	102988	161429						
IB11	13	5,8	232,4	<LD	0,04	37,7	596	44	43695	9,56	24,48	143378	114908	162309						

Eau déminéralisée R=10 cm																				
Temps de contact en heures	pH	Conductivité en mS	Concentration en mg/l					Temps de contact en heures cummées	Masse cumulée relarguée mg/m2											
			Pb	As	Zn	Na	Ca		K	Pb	As	Zn	Na	Ca	K					
0							0													
IC1	12,7	8,4	44,9	0,16	0,18	1185	144	1374	4486	16,30	18,00	118500	14430	137400						
IC2	12,6	6,6	103,2	0,05	0,071	850	241	951	14806	21,46	23,05	203500	38530	232500						
IC3	12,3	2,8	38,5	0,03	<LD	228	92	272	18651	24,86	25,05	226250	47710	259650						
IC4	12,4	2,6	34,3	0,07	<LD	221	97	239	22077	31,76	25,05	248300	57360	283500						
IC5	12,4	2,8	42,1	0,08	<LD	258	136	274	26288	39,76	25,05	274050	71160	310850						
IC6	12,4	2,4	36,7	0,08	<LD	226	280	119	29956	47,56	23,05	296650	99160	322750						
IC7	12,4	2,4	35,1	0,13	<LD	105	230	51	33463	60,41	23,05	307100	122160	327835						
IC8	12,6	2,5	36,7	0,04	<LD	61	282	27	37135	64,21	23,05	313200	150360	330525						
IC9	12,3	2,9	56,3	0,12	<LD	25	401	27	42767	75,91	23,05	315680	190460	333185						
IC10	12,4	2,8	40,1	0,05	0,09	31	357	30	46779	80,87	34,25	318750	226110	336175						
IC11	12,4	2,0	44,0	0,07	<LD	8	234	9	51179	87,87	34,25	319500	249510	337075						

**ANNEXE 5**  
**LIXIVIATION A LONG TERME. MILIEU ALCALIN**

Milieu alcalin R=2 cm										
	Temps de contact en heures	pH	Conductivité en mS	Concentration en mg/l			Temps de contact en heures cumulées	Masse cumulée relarguée en mg/m <sup>2</sup>		
				Pb	As	Zn		Pb	As	Zn
	0						0			
IIA1	3	13,0	11,6	43,5	0,13	0,22	3	870,2	2,64	4,48
IIA2	5	13,0	9,8	141	<LD	0,10	8	3694	2,64	6,44
IIA3	16	12,8	7,0	153	<LD	0,03	24	6756	2,64	7,10
IIA4	24	13,1	12,6	275	0,03	0,10	48	12256	3,20	9,08
IIA5	48	13,2	13,6	342	<LD	0,13	96	19088	3,20	11,76
IIA6	72	13,1	12,1	328	0,18	0,11	168	25656	6,78	13,86
IIA7	96	13,2	10,0	315	0,13	0,20	264	31946	9,34	17,88
IIA8	168	13,2	15,3	329	<LD	0,12	432	38526	9,34	20,26
IIA9	408	12,7	9,0	321	<LD	0,12	840	44944	9,34	22,64
IIA10	504	12,8	8,2	256	<LD	0,08	1344	50070	9,34	24,22
IIA11	720	13,1	7,9	270	<LD	0,07	2064	55470	9,34	25,62
Milieu alcalin R=2 cm										
	Temps de contact en heures	pH	Conductivité en mS	Concentration en mg/l			Temps de contact en heures cumulées	Masse cumulée relarguée en mg/m <sup>2</sup>		
				Pb	As	Zn		Pb	As	Zn
	0						0			
IIB1	3	13,0	12,0	28,5	0,07	0,19	3	570,2	1,34	3,70
IIB2	5	13,0	10,1	107	0,03	0,08	8	2716	2,02	5,28
IIB3	16	13,1	13,5	209	0,09	0,12	24	6898	3,82	7,58
IIB4	24	13,1	12,3	268	<LD	0,11	48	12250	3,82	9,72
IIB5	48	13,2	13,8	358	0,04	0,13	96	19408	4,56	12,40
IIB6	72	13,2	12,0	333	0,25	0,10	168	26077	9,62	14,42
IIB7	96	13,2	9,9	312	<LD	0,15	264	32307	9,62	17,38
IIB8	168	13,2	9,5	300	<LD	0,10	432	38297	9,62	19,30
IIB9	408	12,7	9,2	326	<LD	0,11	840	44815	9,62	21,52
IIB10	504	12,8	8,0	240	<LD	0,08	1344	49617	9,62	23,10
IIB11	720	13,12	8,0	57	<LD	<LD	2064	50757	9,62	23,10
Milieu alcalin R=10 cm										
	Temps de contact en heures	pH	Conductivité en mS	Concentration en mg/l			Temps de contact en heures cumulées	Masse cumulée relarguée en mg/m <sup>2</sup>		
				Pb	As	Zn		Pb	As	Zn
	0						0			
IIC1	3	13,0	11,8	54,6	0,08	0,16	3	5462,0	7,70	16,10
IIC2	5	13,0	10,0	127	0,06	0,07	8	18162	13,40	23,09
IIC3	16	13,0	6,9	82,0	<LD	0,04	24	26357	13,40	27,09
IIC4	24	12,9	6,5	78,2	0,03	<LD	48	34180	16,30	27,09
IIC5	48	13,1	8,2	107	<LD	<LD	96	44890	16,30	27,09
IIC6	72	13,2	7,6	102	0,04	0,01	168	55100	19,90	28,29
IIC7	96	13,1	7,1	87,5	<LD	0,02	264	63848	19,90	30,19
IIC8	168	13,2	7,7	95,9	<LD	<LD	432	73439	19,90	30,19
IIC9	408	12,7	7,3	118	<LD	<LD	840	85239	19,90	30,19
IIC10	504	12,8	7,0	94,6	<LD	<LD	1344	94697	19,90	30,19
IIC11	720	12,99	5,1	92	<LD	<LD	2064	103897	19,90	30,19

## ANNEXE 6

### DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA SOLUBILITÉ DE L'ARSENIC

- Nishimura [22] s'est intéressé aux solubilités et domaines de stabilité de nombreux arsénites et arséniates en fonction du pH. Il a notamment étudié les systèmes Ca - As(III) - H<sub>2</sub>O et Zn - As(V) - H<sub>2</sub>O dont les diagrammes sont représentés dans les figures ci-dessous.

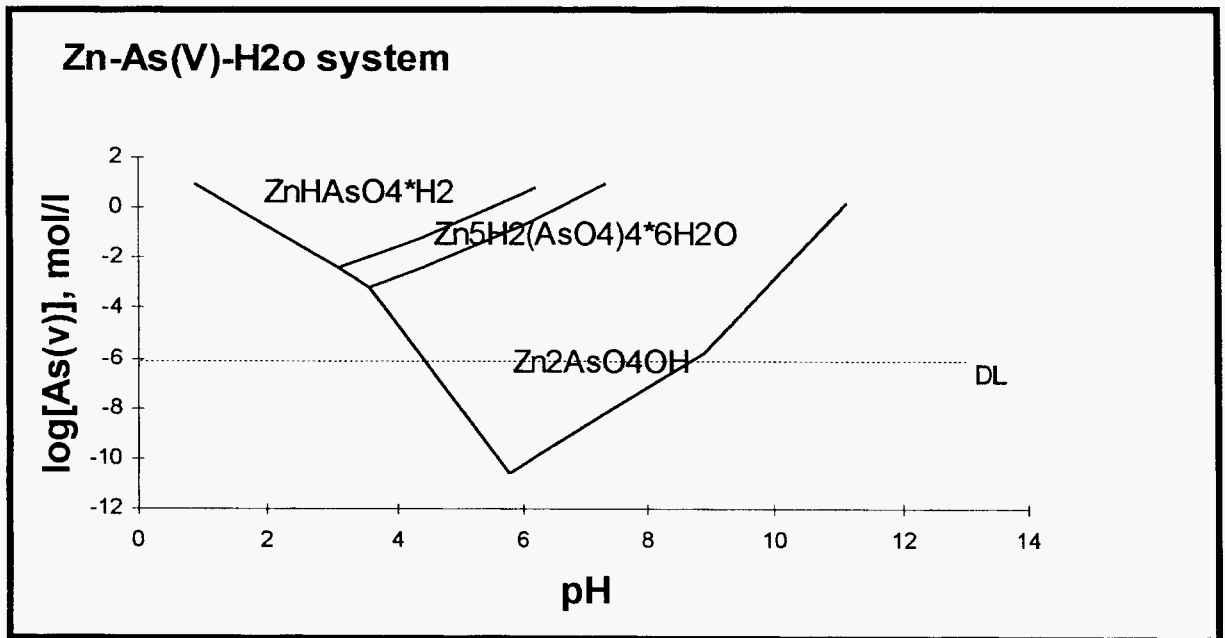


Diagramme représentant le système Zn - As(V) - H<sub>2</sub>O

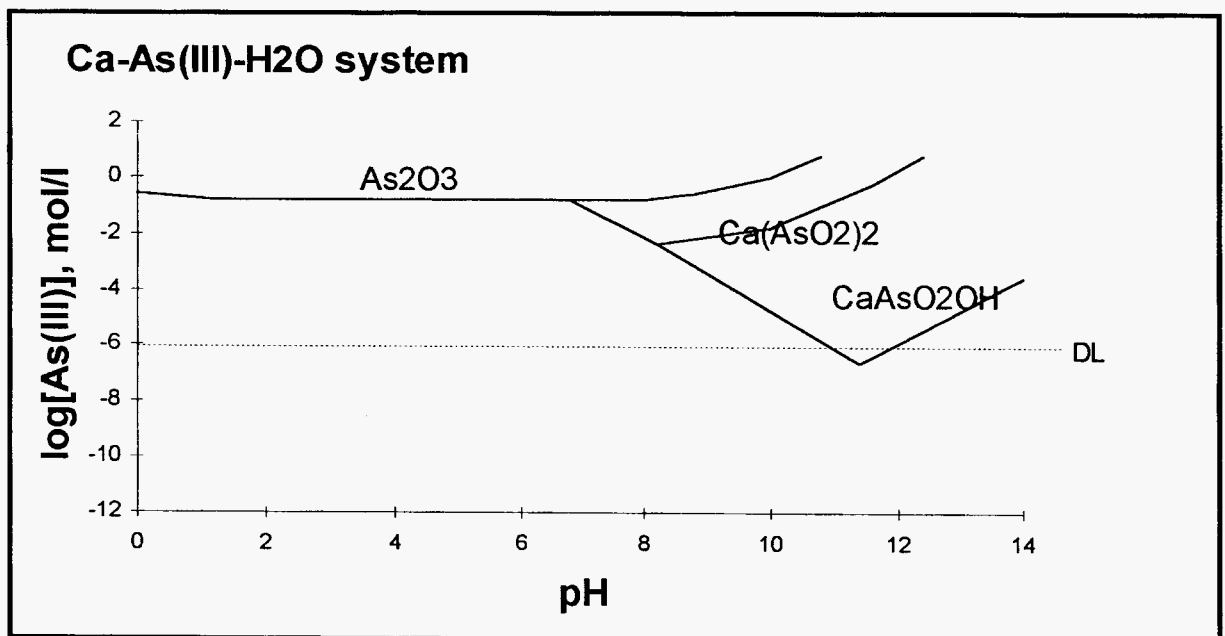


Diagramme représentant le système Ca - As(III) - H<sub>2</sub>O



**Application de la démarche expérimentale  
de la première année et modélisation des  
résultats de la lixiviation d'un sol pollué  
solidifié par liant hydraulique**





# Sommaire

<b>1</b>	<b><u>Étude du sol en provenance de Rutgers</u></b>	<b>4</b>
1.1	Caractéristiques du sol	4
1.2	Étude de la solubilité des polluants contenus dans le sol en fonction du pH	4
1.2.1	Protocole opératoire	4
1.2.2	Résultats expérimentaux	6
1.2.3	Conclusions	12
<b>2</b>	<b><u>Solidification du sol</u></b>	<b>14</b>
2.1	Essais préliminaires	14
2.2	Solidification du sol	15
<b>3</b>	<b><u>Étude des paramètres physiques du sol solidifié</u></b>	<b>16</b>
3.1	Humidité	16
3.2	densité humidité sèche	16
3.3	CAE	16
<b>4</b>	<b><u>Étude de la solubilité des polluants</u></b>	<b>18</b>
<b>5</b>	<b><u>Estimation de l'eau des pores de la matrice contenant le sol solidifié/stabilisé</u></b>	<b>29</b>
5.1	Estimation du rapport L/S pour le matériau saturé	29
5.2	Etude expérimentale de la solution en équilibre avec la matrice pour différents ratios liquide/solide	30
5.3	Conclusions	34
<b>6</b>	<b><u>Etude du comportement à la lixiviation du sol pollué solidifié à base de CPA 55</u></b>	<b>36</b>
6.1	Protocole opératoire	36
6.2	Résultats expérimentaux	37
6.2.1	Comportement à la lixiviation à l'eau déminéralisée du solidifiat (ratio L/S 2 et 10 cm)	38
6.2.2	Comportement à la lixiviation en milieu alcalin du solidifiat (ratio L/S 2 et 10 cm)	46
6.3	Conclusions	50
<b>7</b>	<b><u>Application de la démarche de modélisation aux résultats de la lixiviation des solidifiats contenant le sol pollué en plomb</u></b>	<b>51</b>
7.1	Relargage de la fraction soluble	52
7.2	Relargage de la basicité apparente	54
7.3	Relargage du sodium	56

7.4	Relargage du potassium	58
7.5	Relargage du calcium	59
7.6	Relargage du plomb	62
7.6.1	Lixiviation à l'eau déminéralisée	62
7.6.2	Lixiviation en milieu alcalin	64
7.7	Comparaison des résultats des lixiviations monolithiques réalisées à l'INSA et a Rutgers	65
8	<b><u>Conclusions</u></b>	69
8.1	Caractérisation du pouvoir acido-basique et de la solubilisation des éléments en fonction du pH	69
8.2	Estimation de la composition initiale de l'eau des pores	70
8.3	Étude du comportement à la lixiviation dynamique des matériaux poreux monolithiques	71
8.4	Modélisation du comportement à la lixiviation des éprouvettes monolithiques	72
	<b>Annexe</b>	<b>73</b>

# **1 Étude du sol en provenance de Rutgers**

## **1.1 Caractéristiques du sol**

Le sol a été envoyé par le laboratoire du professeur David Kosson, Département of Chemical and Biochemical Engineerings, Rutgers University, New Jersey, fin septembre 1997.

Les informations communiquées à cette date concernant le sol sont :

- contenu total en plomb : approximativement 43 000 mg/kg
- capacité d'échange cationique : 5,5 meq/100 g
- matière organique : 3,25 %
- carbone organique : 1,88 %
- azote Kjeldahl total : 0,09 %
- rapport sable/limon/argile : 68 %/26 %/6 %
- texture : sol sablonneux.

La masse de sol reçue a été d'environ 3 kg.

L'humidité du sol a été déterminée par séchage à l'air jusqu'à masse constante dans une étuve chauffée à  $103^{\circ} \pm 2^{\circ}$  C. Elle est de 7,32 %.

## **1.2 Étude de la solubilité des polluants contenus dans le sol en fonction du pH**

La même procédure expérimentale est appliquée sur les échantillons de sol et de sol solidifié.

### **1.2.1 Protocole opératoire**

Environ dix points expérimentaux (dix échantillons de sol et respectivement de sols solidifié d'environ 10 g chacun) sont nécessaires.

Pour éviter les phénomènes de carbonatation pendant le séchage, nous avons remplacé l'étape habituelle de séchage/broyage par :

- le tamisage préalable du matériau à 1 mm. Seulement le refus sera broyé (sans séchage et en limitant au maximum le temps de broyage) mais sans être séché ;

- le broyage du matériau à une granulométrie inférieure à 1 mm, sans séchage.

#### a) Essais préliminaires

Avant de lancer le test complet effectué sur dix échantillons, nous avons cherché à calibrer les quantités d'acide à ajouter pour faire varier le pH de 4 au pH du matériau.

Un échantillon d'environ 10 g de sol et respectivement de sol solidifié, tamisés et non séchés sont suivis. Nous ajoutons 100 ml d'eau permutée et laissons agir pendant 48 h. Puis nous avons suivi le pH sans filtrer la solution en ajoutant progressivement de l'acide nitrique 1M jusqu'à atteindre un pH inférieur à 4.

Ces ajouts d'acide nitrique se sont faits sur plusieurs jours d'intervalle de trois ou deux heures. Nous avons remarqué que le temps de contact influait sur la variation de pH observé, et nous en avons tenu compte dans le calcul des quantités de réactifs ajoutées.

#### b) Test de solubilité en conditions stationnaires

La procédure consiste en une série de mise en contact de seize échantillons d'environ 10 g broyés à 1 mm sans séchage avec 100-150 ml de solution d'acide nitrique à 65 % de concentrations différentes pour les pH acides et respectivement d'hydroxyde de sodium pour atteindre les pH très alcalins. La procédure opératoire suit le principe du test CNA (Capacité de Neutralisation l'Acide). Afin d'obtenir une gamme de contextes chimiques plus large allant de pH = 13 à pH = 4, nous avons ajouté de la soude (NaOH), base étant a priori la moins perturbatrice vis-à-vis du système chimique au-delà du pH "naturel" du déchet et respectivement de l'acide nitrique, HNO<sub>3</sub> pour les régions acides (acide non complexant). **Le rapport liquide/solide est de 10ml/1g de matériau sec.**

Une étude cinétique a été menée en parallèle. Ainsi, pour une valeur de pH légèrement plus basique que celle de l'eau en contact avec le matériau, pour l'eau déminéralisée en contact avec le matériau et respectivement pour le cas d'une solution légèrement acide, trois échantillons de chaque type ont été mis en œuvre. Un échantillon de chaque type a été suivi après 24 heures de mise en contact (donc trois pH pour le sol et respectivement le sol solidifié). Un deuxième échantillon de chaque type va être suivi après 48 heures de contact et le troisième avec tous les autres, c'est à dire après 7 jours de contact.

Après une mise en équilibre à température ambiante ( $23 \pm 3^\circ \text{C}$ ) sous agitation pendant sept jours (dix retournements/minute) et filtration à  $0,45 \mu\text{m}$ , le pH, le potentiel et la conductivité sont mesurées.

Les solutions obtenues ont été analysées après stabilisation à pH = 2 pour les concentrations en plomb, arsenic, zinc, calcium, sodium et potassium.

Les conditions stationnaires que nous avons considérées dans l'étude de l'influence du pH sont donc celles-ci :

- température ambiante :  $23 \pm 3^\circ \text{C}$ ,

- granulométrie : 1 mm,
- ratio liquide/solide : 10 ml/g,
- temps de mise à l'équilibre : 7 jours d'agitation.

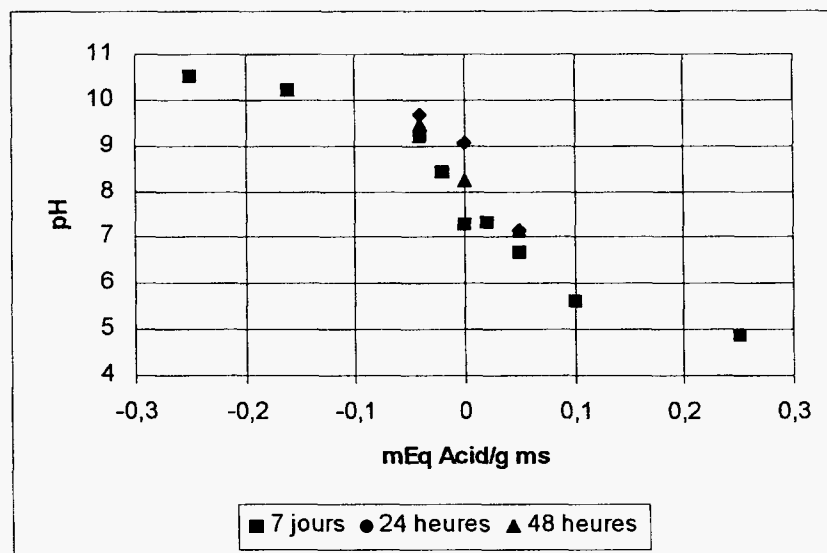
### 1.2.2 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux obtenus par POLDEN en application du test de solubilité en conditions stationnaires sur le sol pollué sont présentés dans l'annexe A1 du rapport.

#### Comportement acido-basique du sol

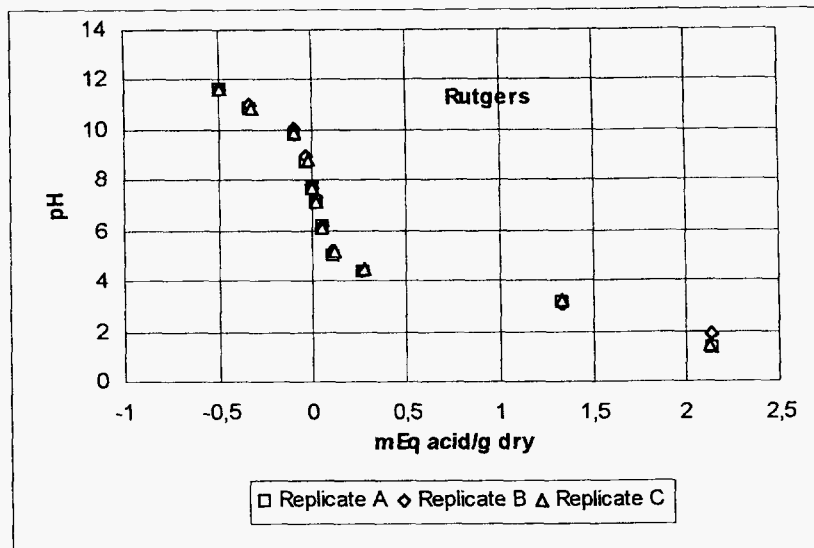
La représentation graphique de l'évolution du pH en fonction de la solution en contact avec le sol montre l'absence d'un comportement tampon dans la région de pH de 5 à 10. Le contact du sol avec l'eau déminéralisée conduit à une solution faiblement basique.

L'influence du temps de contact (1 jours, 2 jours ou 7 jours) est surtout importante sur le pH de l'eau déminéralisée en contact avec le sol (pH naturel) : si au bout de 24 heures le pH est de 9,08, il baisse après deux jours à 8,26 pour atteindre au bout d'une semaine 7,28. Ce comportement ne se reproduit plus aussi nettement pour les autres paramètres (comme par exemple la conductivité des solutions) ou pour le cas des deux autres solutions (à pH 9 et respectivement 7).

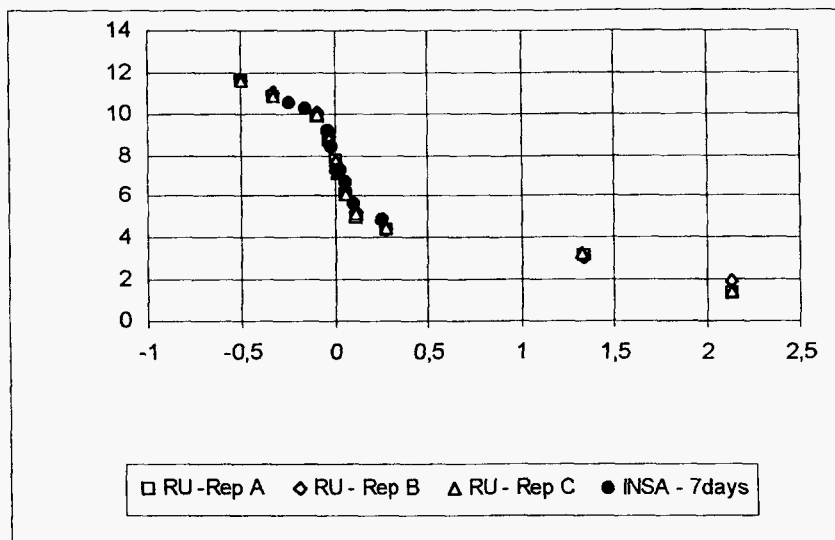


**Figure 1 :**  
**Capacité de neutralisation acide du sol (INSA)**

Dans les graphiques suivants nous présentons les résultats obtenus à Rutgers pour l'étude du comportement acido-basique du sol (trois séries d'échantillons) ainsi que la synthèse, sur le même graphique, des résultats expérimentaux obtenus par les deux laboratoires.



**Figure 2**  
Capacité de neutralisation acide du sol Rutgers

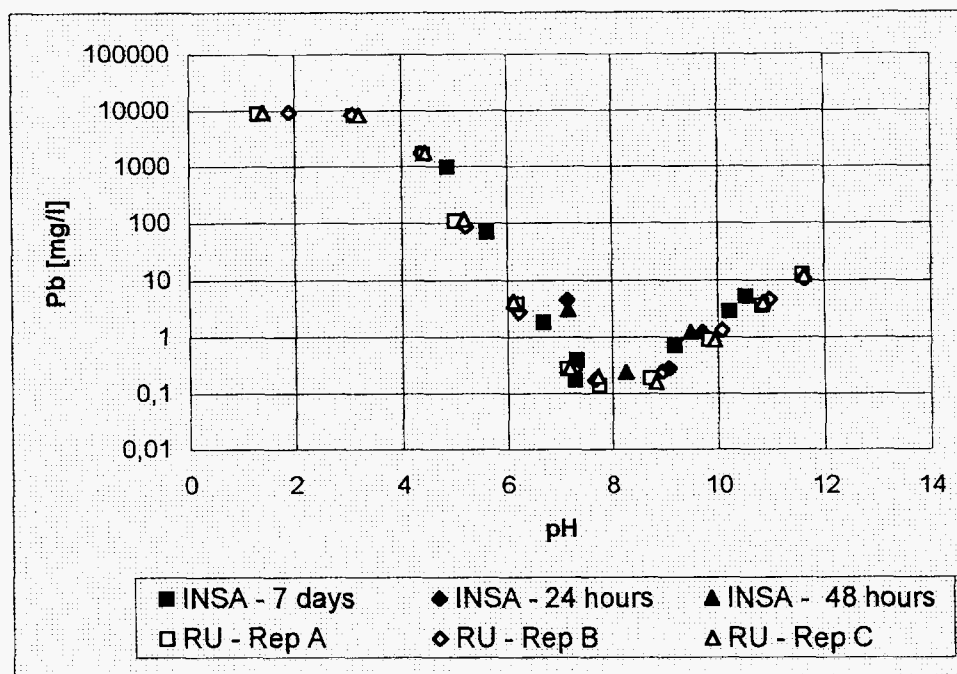


**Figure 3**  
Comparaison des résultats INSA - Rutgers

On note la très bonne concordance des résultats expérimentaux obtenus par les deux laboratoires. L'échantillonnage du sol est validé.

## Solubilité du plomb

Dans le graphique suivant, nous présentons les résultats analytiques du dosage du plomb. Les résultats de solubilité du plomb obtenus par l'application du test par POLDEN et Rutgers University sont très cohérents.



**Figure 4**  
**Solubilisation du plomb par le sol pollué**

Le comportement amphotère du plomb est mis en évidence. Le minimum de solubilité du plomb se situe dans la région de pH 7 à 9.

Conformément aux données de la littérature, dans la région des lixiviations très acides on solubilise quantitativement le plomb. Le graphique montre que le contenu en plomb du sol a été sous-estimé : il est proche de 10 %.

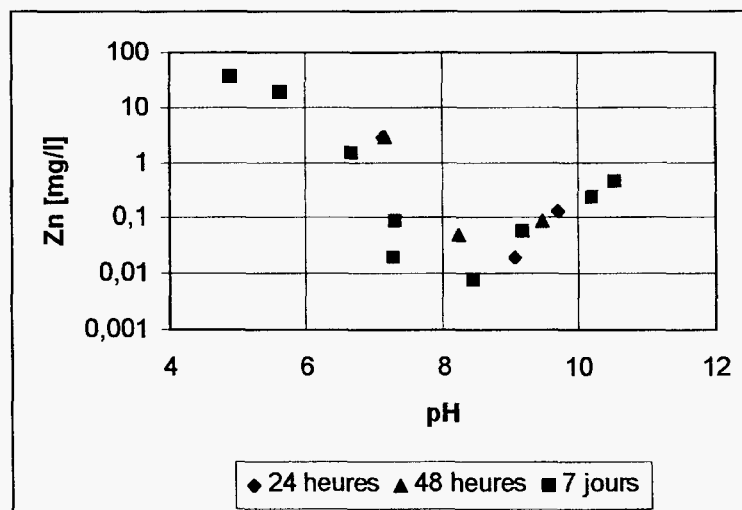
L'influence du temps de contact (1 jour, 2 jours et respectivement 7 jours) sur la concentration du plomb en solution est identique pour les trois cas : la concentration diminue avec l'augmentation du temps de contact.

De la même manière, pour les solutions alcalines (le pH évolue avec le temps de 9,7 à 9,19) la diminution de la solubilité du plomb correspond à son comportement amphotère. Cependant, pour les solutions les moins basiques (le pH diminue de 7,15 (1 jour) à 6,68 pour un contact de 7 jours) la concentration du plomb devrait augmenter au lieu de diminuer de 4,5 à 1,8 mg/l.

Ce comportement montre la complexité physico-chimique du système sol/lixiviant : la solubilité du plomb ne dépend pas uniquement du pH du lixiviant et de son évolution.

## Solubilité du zinc

La représentation graphique de la solubilité du zinc contenu dans le sol en fonction du pH de la solution de lixiviation montre le comportement amphotère du zinc. Le minimum de solubilité du zinc contenu dans le sol se trouve dans la région de pH 8-9.



**Figure 5**  
**Solubilisation du zinc par le sol pollué**

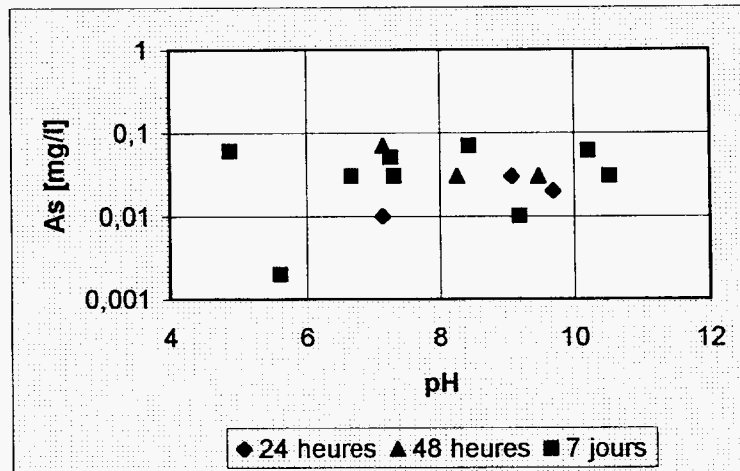
L'influence du temps de contact sol/solution sur la solubilisation du zinc est du même type que pour le plomb : la concentration en zinc des lixiviats du sol diminue avec l'augmentation du temps de contact de 1 jour à 7 jours. Le même comportement est observé aussi pour les trois essais avec ajout d'acide (pH de 7,5 à 24 heures, 7,16 à 48 heures, et 6,68 à 7 jours), quand la concentration du zinc devrait augmenter (conséquence de la diminution du pH et donc de son influence sur la solubilité du zinc).

Il apparaît, comme pour le cas du plomb, que la solubilisation du zinc par le sol n'est pas contrôlé uniquement par le pH de la solution en contact.



## Solubilité de l'arsenic

La variation de la concentration en arsenic des lixiviats en équilibre avec le sol, pour les différentes conditions acido-basiques étudiées, est présentée dans le graphique suivant.



**Figure 6**  
**Solubilisation de l'arsenic par le sol**

Le graphique montre le niveau faible de concentration de l'arsenic. La solubilisation de l'arsenic semble globalement peu influencée par la variation du pH (à l'exception du point à pH 5,61 qui pourrait être mis en relation avec la diminution de la solubilité de l'arsenic dans cette zone de pH, dans le cas des systèmes contenant également du zinc en solution). Dans le cas de l'arsenic, la durée de contact sol/lixiviant n'influence pas globalement sur la concentration en solution.

## Solubilité des alcalins et du calcium

Dans les graphiques suivants, nous présentons l'évolution de la concentration en potassium et en calcium en fonction du pH final des solutions en équilibre avec le sol (nous avons utilisé la soude comme ajout pour les solutions alcalines).

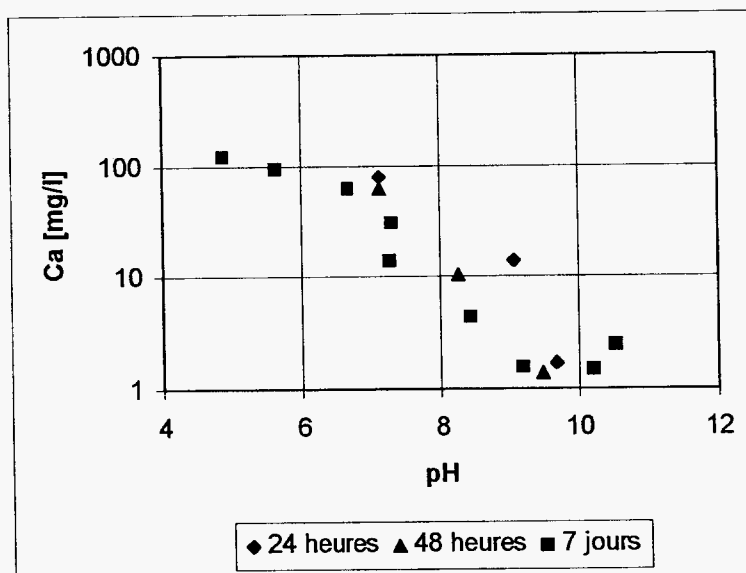


Figure 7  
Solubilisation du calcium par le sol

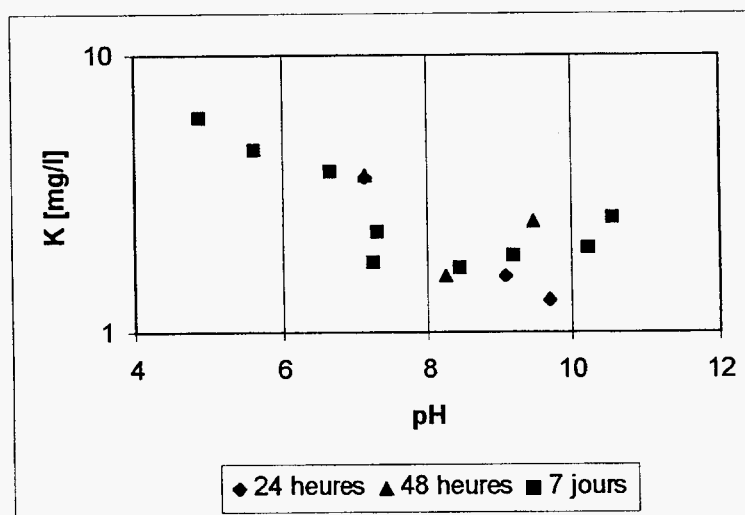
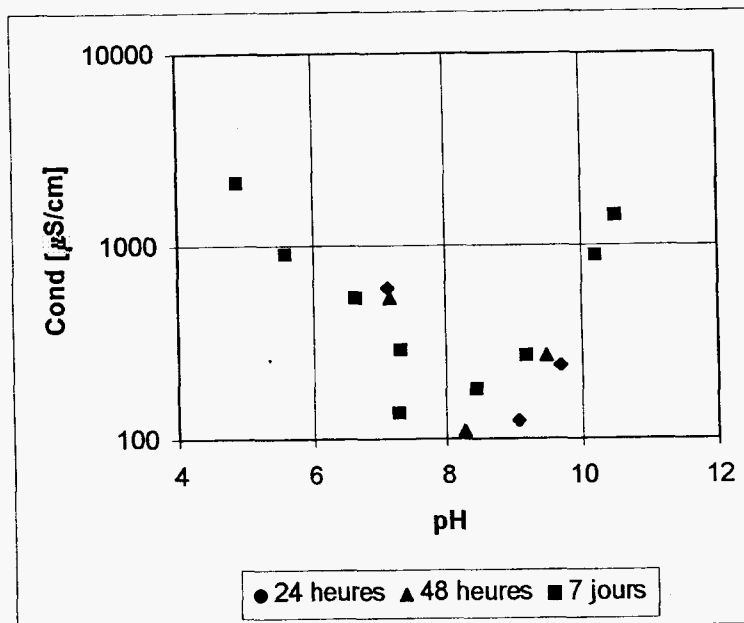


Figure 8  
Solubilisation du potassium par le sol

Un minimum relatif de solubilisation peut être observé pour les deux éléments dans la région de pH faiblement basique, qui peut être relié à la stabilité globale du sol en contact avec les solutions de lixiviation (voir graphique suivant qui présente l'évolution de la conductivité des lixiviats en fonction du pH). Évidemment, la conductivité du lixiviat inclut la conductivité de la solution initiale, qui n'est l'eau déminéralisée que pour un seul point.



**Figure 9**  
**Évolution de la conductivité des solutions du sol**

Cette hypothèse peut expliquer également la faible augmentation de la concentration en calcium avec l'augmentation, car on est encore en dessous des concentrations de saturation de la chaux.

On peut considérer que le temps de contact n'influe pas sur la concentration en solution de ces éléments.

### 1.2.3 Conclusions

En conclusion de cette étude de solubilité de certains éléments du sol nous pouvons observer :

- le sol se caractérise par une faible capacité acido-basique ;
- on retrouve le comportement amphotère notamment du plomb et du zinc ;
- le relargage de l'arsenic et des alcalins semble peut dépendant des pH finaux des lixiviants ;
- le niveau de solubilisation du plomb est important, celui du zinc et surtout de l'arsenic sont faibles ;
- il apparaît que le temps de contact sol/lixiviant a une influence surtout en ce qui concerne la solubilisation du plomb et du zinc. Les concentrations sont toutes décroissantes avec le temps sans que l'on puisse lier cette tendance systématiquement avec le seul pH. Cependant, l'observation devrait être confirmée par des études supplémentaires ;

- les tests, menés séparément à POLDEN et à Rutgers University sur des échantillons provenant du même sol, donnent les mêmes résultats expérimentaux et attestent d'une bonne reproductibilité de la méthode.

## **2 Solidification du sol**

Le liant hydraulique utilisé à POLDEN INSA pour la solidification du sol pollué en plomb (en provenance de Rutgers University) a été le ciment Portland (CPA 55). Ce liant a été couramment utilisé dans le cadre des phases antérieures du programme.

### **2.1 Essais préliminaires**

Conformément aux acquis des phases antérieures du programme, deux formulations ont été mises en œuvre sur des petites quantités :

	<b>Formulation 1</b>	<b>Formulation 2</b>
Liant CPA	120 g	90 g
Sol humide	180 g	210 g
H2O	69,31 g	69,31 g
E ajoutée/ciment	0,58	0,77
Ciment/sol humide	0,67	0,43

Les paramètres qui ont été suivis afin de permettre le choix de la formulation à sélectionner ont été :

- la faisabilité de la prise,
- le comportement mécanique des matériaux après une cure de 28 jours.

Les deux solidifiats se sont caractérisés par des propriétés très proches. Nous avons donc choisi la formulation 2 pour la poursuite du programme expérimental. En effet, nous avons favorisé l'étude de la formulation avec un contenu moindre en ciment (24 %).

## 2.2 Solidification du sol

La mise en œuvre de la formulation retenue a été réalisée conformément au protocole expérimental habituel inspiré par la norme NFEN 196-1.

La quantité d'eau a été réduite par rapport aux essais préliminaires afin d'assurer une meilleure compacité du solidifiat.

Le rapport eau ajoutée/ciment obtenu est ainsi de 0,73 et le rapport sol humide/ciment est de 2,33.

Les masses utilisées pour la solidification au laboratoire sont :

	g	%
CPA	1 072	24,59
Sol humide	2 500	57,36
Eau ajoutée	787	18,05
Total	4 359	100

Le solidifiat a été conservé à l'abri de l'air pendant quatre semaines (période de cure).

### **3 Étude des caractéristiques physiques du sol solidifié**

Les paramètres physiques suivis dans notre étude sont importants pour la modélisation du comportement à la lixiviation du sol solidifié. Le programme expérimental a été établi en prenant en compte la Procédure d'Évaluation Approfondie (PEA) des matériaux contenant des déchets stabilisés/solidifiés à base de liants hydrauliques (ADEME).

#### **3.1 Humidité**

L'humidité moyenne du matériau est obtenue par le séchage jusqu'à masse constante des trois éprouvettes de sol solidifié.

La température de séchage est de  $60 \pm 1^\circ \text{C}$ . Le temps de séchage a été de 25 jours. Les résultats de la dynamique du processus sont présentés en annexe A2 du présent rapport. L'humidité moyenne est de 16,87 %.

#### **3.2 Densité humide et sèche**

Les densités apparentes des matériaux humide et sec ont été obtenues par les mesures géométriques (volume apparent) et de masses humide et sèche pratiquées sur les éprouvettes soumises au séchage.

Les résultats expérimentaux sont présentés en annexe A2.

La densité apparente humide du sol solidifié est de  $1,857 \text{ g/cm}^3$  ; la densité apparente du matériau sec est de  $1,589 \text{ g/cm}^3$ .

#### **3.3 Capacité d'Absorption en Eau (CAE)**

La CAE est étudiée conformément au chapitre 4 de la Procédure d'Évaluation Approfondie (PEA).

Le test est effectué en parallèle sur trois éprouvettes (i de 1 à 3) obtenues par tronçonnage à sec. Elles ont été séchées et caractérisées du point de vue de leur dimensions physiques (points précédents du programme expérimental) : surface d'échange, masse initiale et masse sèche (notée  $m_{si}$ )

### **Protocole expérimental**

Les éprouvettes sont soumises au contact avec l'eau déminéralisée pendant 14 jours. Les éprouvettes sont posées sur des grillages pour permettre l'accès et la libre circulation autour de l'eau. Le rapport liquide/solide est de 20. Les récipients sont en polyéthylène et bien fermés pour éviter les transferts avec l'air ambiant. La température est celle ambiante ( $23 \pm 3^\circ \text{C}$ ). A la fin de la période de contact, chaque éprouvette est soigneusement sortie du récipient, tout de suite égouttée de l'eau par contact avec du papier filtre sur toutes ces faces. Ensuite, elle est pesée immédiatement : la masse est notée  $m_i$ .

La solution est récupérée et filtrée sur papier filtre (porosité). Le précipité séché est pesé (masse notée  $P_i$ ). La fraction soluble de la solution est également déterminée (résidu sec). On obtient ensuite, en tenant compte du volume de chaque lixiviat, la fraction soluble de chaque éprouvette,  $fs_i$ .

### **Résultats**

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau figurant en annexe A2. La Capacité d'Absorption en Eau (CAE) de chaque éprouvette ( $i = 1$  à 3) se détermine ensuite :

$$CAE_i (\%) = 100 \times (m_i + p_i + fs_i - m_{si}) / m_{si}$$

La CAE du matériau (moyenne des trois déterminations), est de 19,36 %. Conformément à la PEA (chapitre 4) et à nos travaux antérieurs, la valeur de la CAE peut être utilisée, dans une première approximation, pour l'estimation de la porosité ouverte initiale du matériau soumis à la lixiviation.

### **Estimation de la porosité ouverte du matériau à partir de la CAE**

L'expression de la CAE (%) conformément à sa définition nous permet d'estimer que le volume (en ml) d'eau ( $\delta = 1 \text{ g/ml}$ ) absorbé par 100 g de matériau sec est numériquement égal à la CAE. On néglige ainsi la masse d'eau fixée par la surface de l'éprouvette.

La connaissance de la densité apparente du matériau sec nous permet donc de déterminer le volume apparent du matériau.

En utilisant comme porosité ouverte accessible à la lixiviation le rapport entre le volume du système poreux ouvert (considéré entièrement rempli par l'eau) et le volume apparent de l'échantillon, l'estimation de la porosité ouverte (%) à partir de la CAE (en %) se calcule :

$$\varepsilon (\%) = CAE (\text{en } \%) \times \text{densité sèche ( en g/ml)}.$$

Ainsi le sol solidifié a une porosité ouverte d'environ 30 %. Cette valeur se situe dans la gamme des valeurs usuelles de porosité ouverte pour ce type de matériau.



## **4 Étude de la solubilité en fonction du pH des polluants contenus dans le sol solidifié**

La procédure expérimentale appliquée a été décrite au chapitre 2.2 de notre rapport. Les résultats des déterminations analytiques figurent dans le tableau en annexe A3.

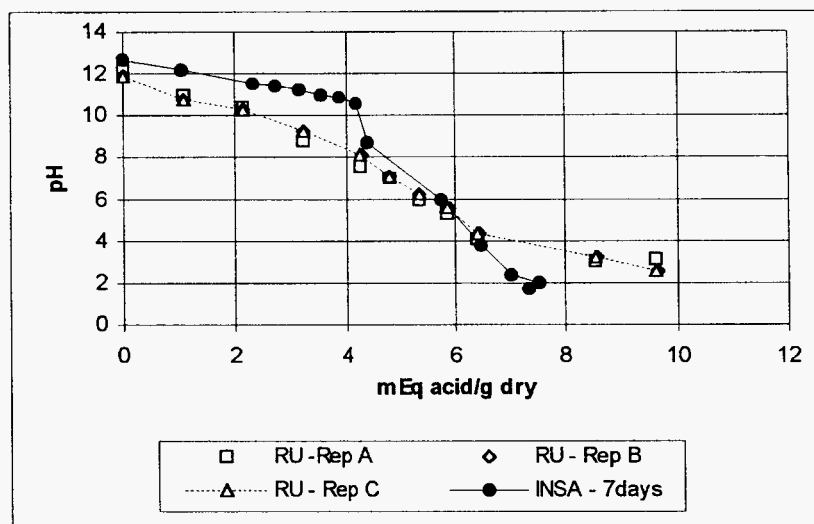
### **Comportement acido-basique du sol solidifié**

Comme attendu, la solution obtenue par le contact de l'eau déminéralisée avec le sol solidifié a un caractère fortement basique, spécifique au liant hydraulique utilisé : le ciment CPA 55.

L'influence du temps de contact (1 jour, 2 jours et 7 jours) est faible sur l'évolution du pH (et d'ailleurs, des autres paramètres suivis) des solutions obtenues par la mise en contact avec de l'eau déminéralisée : l'installation du régime stationnaire semble assez rapide dans ce cas.

Pour le cas des solutions acides mises en contact avec les échantillons de matériau broyé, l'installation du régime stationnaire est plus lente. La vitesse du processus est d'autant plus faible que la quantité d'acide est plus importante. Généralement, le pH augmente avec le temps de contact. Ceci s'explique par le pouvoir basique important du matériau et par le processus lent de transfert de matière des particules vers la solution de lixiviation. En effet, le temps nécessaire à l'atteinte de l'état stationnaire est fonction des caractéristiques physico-chimiques du matériau (par exemple, composition, granulométrie etc) et des conditions expérimentales (par exemple, température, agitation, caractéristiques du lixiviant etc). Par conséquent, le choix des paramètres expérimentaux doit être adapté au problème traité : il n'y a pas une réponse unique.

Le laboratoire du professeur Kosson a également étudié le même sol solidifié par un autre liant hydraulique. Dans le graphique suivant nous présentons la courbe de titration acide des deux matériaux.



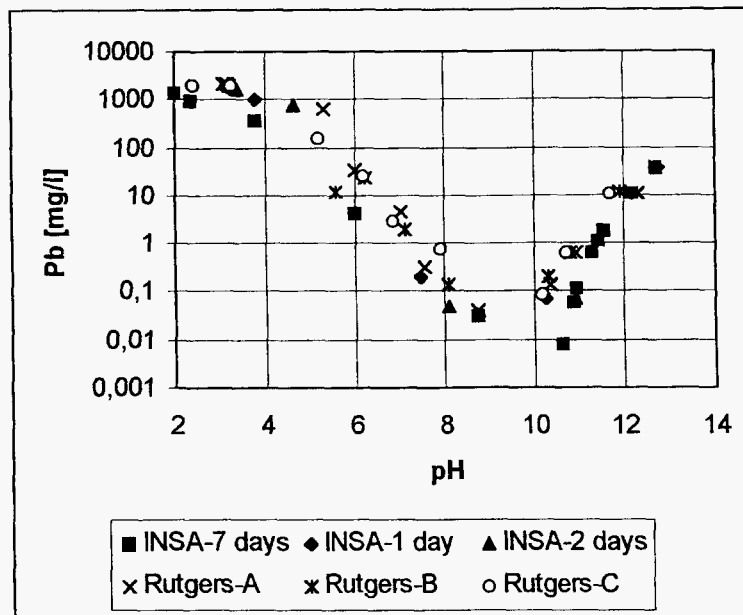
**Figure 10**  
**Capacité de neutralisation acide du sol solidifié**

Le solidifiant obtenu par POLDEN semble posséder une plus forte CNA que celui réalisé par Rutgers pour les pH > 8. Cependant, son pouvoir basique est plus faible pour les pH plus acides (<4) que le solidifiant préparé par Rutgers. Le comportement peut être mis en relation avec la caractéristique du ciment CPA utilisé dans la solidification réalisée par POLDEN : l'hydratation du CPA 55 produit une quantité significative de chaux qui constituerait une partie importante de la "réserve" d'alcalinité du matériau. Une fois cette chaux consommée vers pH 10,5, on assiste à une relativement rapide chute du pH.

### Solubilité du plomb

La représentation graphique de la concentration du plomb en fonction du pH final de la solution en contact avec le sol solidifié confirme son caractère amphotère connu.

Sur le même graphique, nous présentons les résultats obtenus par POLDEN (INSA) et Rutgers.



**Figure 11**  
Solubilisation du plomb par le sol solidifié

Les résultats montrent une assez bonne concordance. Quelques observations peuvent être présentées :

- le minimum de solubilité du plomb est observé pour les pH 9-10 ;
- l'influence du temps contact (1 jour, 2 jours et 7 jours) sur la concentration du plomb en solution accompagne l'évolution du pH des lixiviats. Ainsi, dans la région basique (pH > 10) l'augmentation du pH détermine une augmentation de la concentration du plomb passé en solution. Dans la région des pH < 9, l'augmentation du pH détermine la diminution de la concentration en plomb des lixiviats. Contrairement à ce que nous avons noté sur le sol seul, le comportement du plomb semble ici plus "logique".
- la solubilisation du plomb par le solidifiat réalisé à Rutgers semble supérieure au solidifiat POLDEN dans les régions de pH 5-8 et 10-11. Ceci pourrait prouver une éventuelle stabilisation du plomb par la solidification à base de CPA 55 ;
- aux extrémités des intervalles de pH les concentrations en plomb des lixiviats obtenus à POLDEN et à Rutgers sont semblables ;
- les concentrations maximales sont inférieures à celles obtenues sur le sol seul, même pondéré par la dilution dans le liant.

## Solubilité du zinc

La représentation graphique de la concentration du zinc en fonction du pH des lixiviats du sol solidifié montre un comportement amphotère du zinc moins évident. En effet, un minimum de solubilité du zinc apparaît pour les valeurs de pH 8-11.

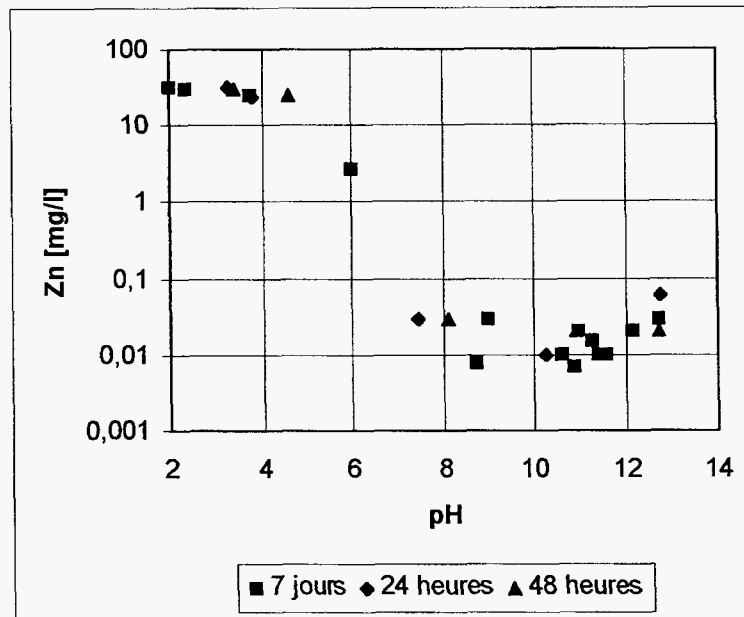


Figure 12  
Solubilisation du zinc par le sol solidifié

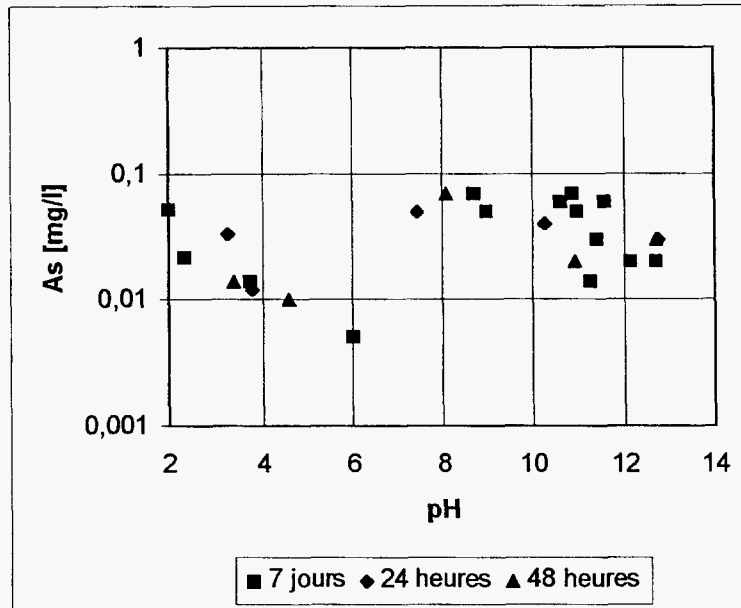
Mais ce minimum est très plat : l'augmentation de la solubilisation du zinc ne se manifeste que pour les valeurs de pH les plus basiques (pH > 12).

L'influence du temps de lixiviation sur le passage en solution (solubilisation) du zinc est assez faible.

Il faut remarquer que les concentrations en zinc des lixiviats (à l'exception des pH très acides) sont très faibles (< 0,05 mg/l).

## Solubilité de l'arsenic

L'étude du sol a montré une faible solubilisation de l'arsenic. Le sol solidifié confirme l'observation : tous les lixiviats contiennent moins de 0,1 mg/l d'arsenic.



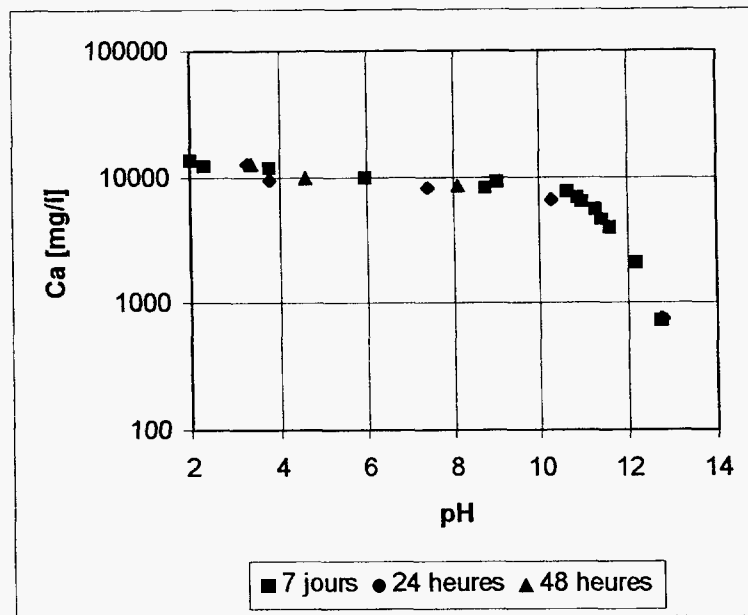
**Figure 13**  
**Solubilisation de l'arsenic par le sol solidifié**

La représentation graphique de la concentration en arsenic des lixiviats en fonction du pH permet la mise en évidence de deux régions de minimum de concentration, une autour des pH acides 4-6 (spécifique aux systèmes contenant du zinc) et l'autre dans la région des pH alcalins supérieurs à 9 (spécifique aux systèmes contenant du calcium). On note également la dispersion importante des résultats analytiques, surtout pour  $\text{pH} > 10$ .

Le temps de lixiviation court augmente la solubilisation de l'arsenic pour les lixiviations acides et la diminue, généralement, dans le cas des lixiviations basiques.

### Solubilité du calcium

Le calcium est un des éléments constitutifs majeurs du sol solidifié avec le ciment CPA 55. Ceci est mis en évidence par le niveau important de sa solubilisation (graphique suivant).



**Figure 14**  
**Solubilisation du calcium par le sol solidifié**

La diminution de la concentration en calcium des lixiviats accompagne l'augmentation du pH : elle diminue de 50 % entre le pH 1,7 et 11. Pour les valeurs de pH > 11 on retrouve le comportement spécifique de la précipitation du calcium (chaux) : diminution drastique du calcium solubilisé.

### Solubilité des alcalins

Dans les graphiques suivants, nous présentons les variations des concentrations du sodium et du potassium en fonction de la valeur finale du pH des lixiviats.

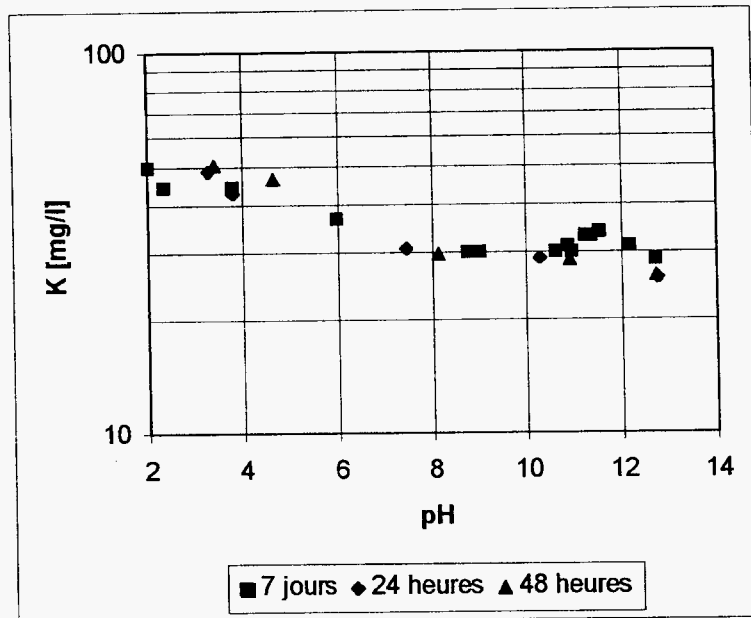


Figure 15  
Solubilisation du potassium par le sol solidifié

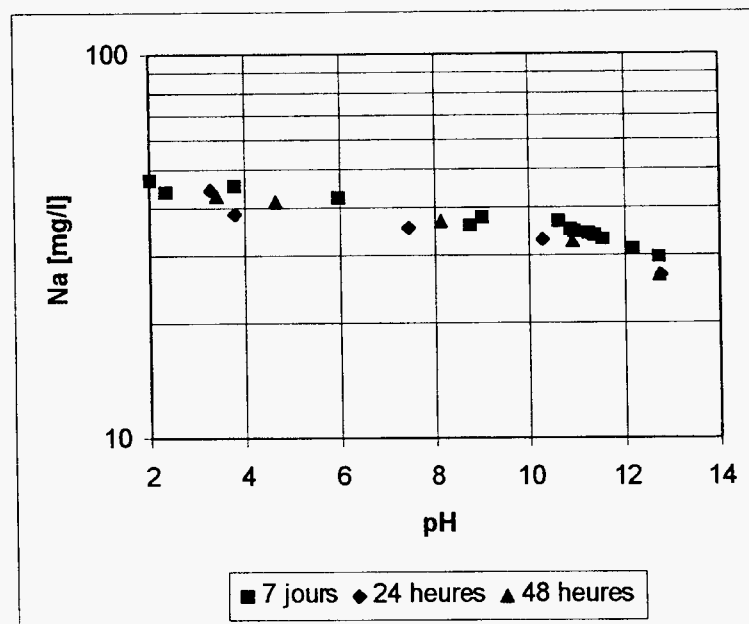


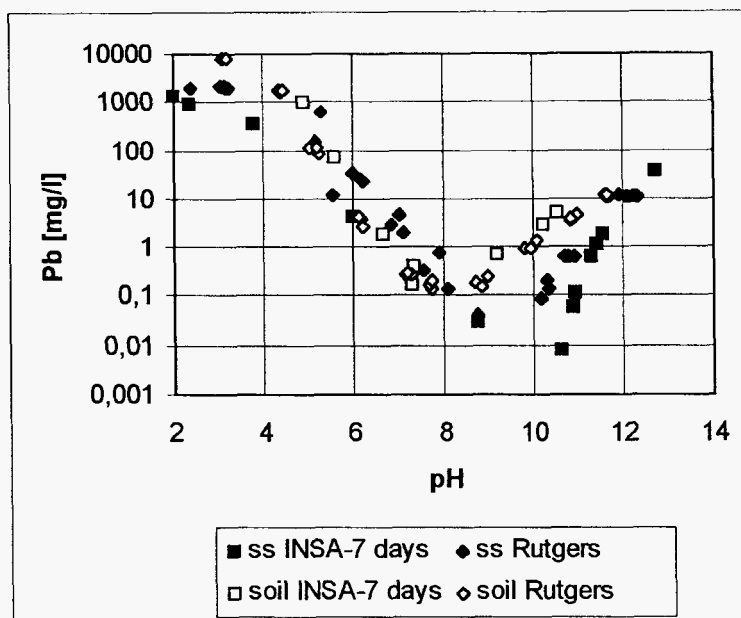
Figure 16  
Solubilisation du sodium par le sol solidifié

Les temps de contact courts ont comme conséquence une plus faible solubilisation du sodium, pour tous les pH observés, ainsi que pour le comportement du potassium (à l'exception des pH les plus acides).

La mise en solution du sodium augmente faiblement avec la diminution du pH des lixiviats, en accompagnement de l'attaque acide sur l'intégrité du matériau. Le comportement du potassium est légèrement différent. En effet, la représentation de la concentration en potassium des lixiviats montre un minimum de solubilité, assez plat, dans la région des pH faiblement basiques.

## Comparaison de la solubilité du plomb entre le sol et le sol solidifié

Nous disposons des résultats obtenus à POLDEN et à Rutgers concernant la solubilité du plomb en fonction du pH, obtenus pour le sol et pour le sol solidifié – deux matériaux (graphique suivant).



**Figure 17**  
Comparaison de la solubilisation du plomb par le sol et par le sol solidifié

Leur comparaison sur le même graphique montre une certaine évolution dans le comportement du plomb, situé globalement dans une enveloppe de niveaux de solubilisation.

Si le caractère amphotère du plomb est évident pour les trois matériaux (sol et sol solidifiés), la caractérisation du minimum de solubilité diffère :

- concentration d'environ 0,1 mg de plomb par litre pour un pH d'environ 8 dans le cas du sol ;
- concentration plus faible (d'environ 0,05 mg de plomb par litre) pour un pH 9-10 dans le cas du sol solidifié, voir de 0,01 pour le pH 11 du sol solidifié à l'INSA-POLDEN.

La solubilisation du plomb par le sol devient nettement supérieure à celle du sol solidifié pour les pH des lixiviations très acides (< 5), quand également l'intégrité des matériaux est attaquée. Dans cette région apparaît également la limitation apportée par le contenu total en plomb (concentrations en plomb plus faible pour le sol solidifié).

Les résultats montrent également une différence dans le comportement du plomb contenu dans le sol solidifié et lixivié dans la région des pH moyennement basiques ( $8 < \text{pH} < 11$ ) : la solubilisation du plomb est d'un ordre de grandeur

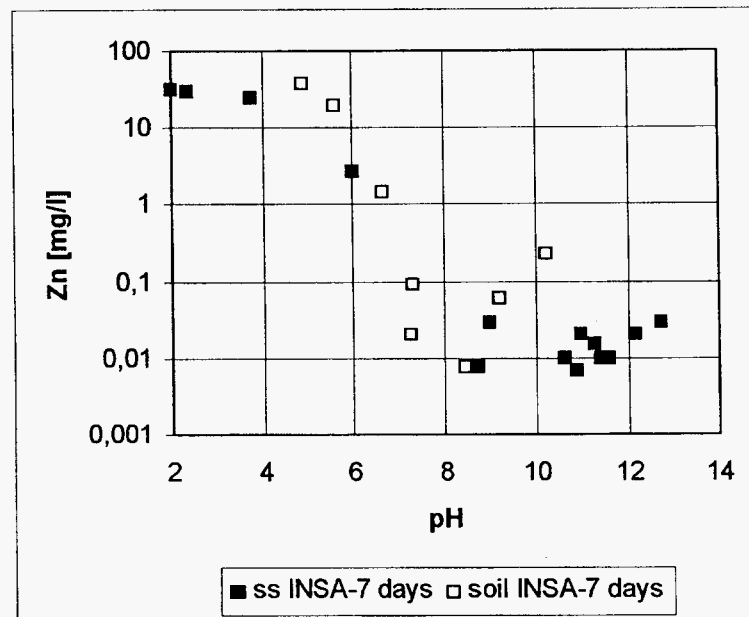


plus faible dans le sol solidifié que dans le sol. Le résultat montre donc, d'un point de vue du comportement à la lixiviation, une stabilisation du plomb dans le sol solidifié, tant qu'il garde son pouvoir basique. Par contre, aux pH très basiques (> 12) les concentrations redeviennent du même ordre et le plomb est à nouveau relativement disponible dans les sols solidifiés.

### Comparaison de la solubilité du zinc dans le sol et le sol solidifié

Nous disposons uniquement des résultats POLDEN concernant l'analyse du zinc dans les lixiviats en fonction du pH.

Dans le graphique suivant, nous avons superposé les concentrations en zinc des lixiviats du sol et du sol solidifié, en fonction du pH.



**Figure 18**  
**Solubilisation du zinc par le sol et par le sol solidifié**

La solubilisation du zinc par le sol et par le sol solidifié est globalement du même ordre pour les pH neutre et acides.

Le sol solidifié solubilise nettement moins le zinc pour les pH > 10. Comme pour le comportement à la lixiviation du plomb, il semble que la solidification du sol amène une stabilisation du zinc.

Il faut également noter le contenu en zinc extrêmement faible dans les lixiviats alcalins du sol solidifié.

## Conclusions

Le sol pollué en plomb et solidifié à l'aide du ciment CPA 55 a un important pouvoir basique : environ 5 m équivalents  $H^+$ /g solidifiant sec broyé sont nécessaires pour atteindre le pH 7 après 7 jours de mise en contact.

Le solidifiant ne présente pas un pouvoir tampon.

Nous avons étudié l'évolution des propriétés des solutions après 1, 2 et 7 jours de contact sous agitation. Le temps de contact broyé/lixiviant le plus long est à favoriser surtout pour le sol en l'état, dans les conditions expérimentales utilisées, pour mieux approcher l'installation du régime stationnaire. On peut donc considérer que les données de solubilité des éléments à retenir sont celles obtenues après 7 jours de lixiviation.

Les résultats expérimentaux de la solubilisation des éléments suivis nous permettent d'observer que :

- Les éléments alcalins, tel le sodium et le potassium, montrent une solubilisation peu influencée par le pH. Évidemment, avec l'augmentation de l'acidité, on augmente la déstructuration et la dissolution des phases solides et donc on augmente nécessairement la mise en solution de tous les éléments ;
- Le calcium est très peu solubilisé dans la région des pH très alcalins, supérieurs à 12 (comportement classique) ;
- Les niveaux de solubilisation du zinc et de l'arsenic sont très faibles pour les pH alcalins (autour de 0,01 mg/l). Ceci pose le problème du dosage analytique de ces éléments et donc de la fiabilité des résultats, notamment du suivi pendant les lixiviations sur monolithe.
- Les résultats font apparaître une apparente stabilisation du zinc obtenue par la solidification du sol avec le CPA 55. En effet, pour les valeurs de pH > 9, la solubilisation du zinc semble d'un ordre de grandeur au moins inférieur pour le sol solidifié comparé au sol ;
- Le comportement amphotère du plomb est confirmé également dans le cas du sol solidifié. Si les concentrations du plomb dans les lixiviats très acides (pH < 5) sont plus faibles pour le cas du sol solidifié que pour le sol seul (effet de dilution par solidification et déstructuration du solide par l'attaque acide puissante), les niveaux de solubilisation du plomb par le sol et par le sol solidifié sont très proches pour la gamme de pH entre 5 et 8. Une nouvelle différence de solubilisation du plomb apparaît dans la gamme de pH de 9 à 11, en fonction du matériau : le sol solidifié à base de CPA solubilise moins le plomb. On pourrait donc considérer qu'une stabilisation du plomb ait lieu dans ces conditions. Le plomb est à nouveau disponible pour les pH > 12.

Les études menées en parallèle à POLDEN et à Rutgers montrent une très bonne concordance des résultats expérimentaux. Elles mettent également en évidence le rôle joué par le choix du liant et de la formulation de solidification sur la solubilisation de certains polluants (le cas du plomb par exemple) ainsi que sur le pouvoir basique du solidifiant.

## **5 Estimation de la composition de l'eau des pores du solidifié**

L'objectif est ici d'estimer la composition initiale de l'eau des pores en équilibre avec la matrice. Cela fait partie des objectifs proposés à la normalisation au niveau européen (CENTC 292 WG6). Il est actuellement à l'étude.

La méthode de caractérisation de l'eau des pores utilisée ici consiste en une succession de plusieurs mises en contact d'échantillons de matériau avec de l'eau déminéralisée avec des valeurs décroissantes du rapport liquide/solide, suivie d'une extrapolation des valeurs et tendances mesurées vers le niveau de rapport L/S correspondant à la porosité mesurée.

L'eau des pores est une solution très concentrée en espèces solubles qui se trouve dans le système poreux saturé de la matrice. La solution est censée être en équilibre avec la matrice. Pour l'appréhender, par des moyens expérimentaux autres que les tests de compression sous très haute pression, deux types d'études sont nécessaires.

### **5.1 Estimation du rapport L/S pour le matériau saturé**

Nous proposons l'estimation du rapport L/S pour le matériau sec à partir de l'estimation de sa porosité ouverte (à l'aide de la CAE).

En effet, la porosité ouverte  $\varepsilon$  a été estimée :

$$\varepsilon \text{ (en \%)} = \text{CAE (en \%)} \cdot \text{densité sèche (g/ml)}$$

et le rapport

$$L/S_{\text{sec}} = \frac{V_{\text{eau}}}{d_{\text{séch.Éprouvette}}}$$

En prenant en compte que le volume de la porosité ouverte ( $V_{\text{eau}}$ ) peut être calculé par la porosité  $\varepsilon$  de l'éprouvette, on obtient :

$$L/S_{\text{sec}} = \frac{\text{CAE}(\%)}{100}$$

Donc la CAE représente un élément nécessaire à l'estimation de la composition de la solution des pores.

Ainsi, pour le cas du matériau obtenu par la solidification à l'aide de CPA du sol pollué, le rapport L/S sec nécessaire à atteindre expérimentalement serait d'environ 0,2 ml/g.

## **5.2 Étude expérimentale de la solution en équilibre avec la matrice pour différents ratios solide/liquide**

### **Protocole expérimental**

La granulométrie des échantillons utilisés est inférieure à 315 µm. Le matériau humide a été broyé sous azote. Le séchage a été évité afin de réduire la carbonatation des échantillons. Le temps de contact solide/liquide est de trois jours. La température est celle ambiante ( $23 \pm 1^\circ \text{C}$ ).

Les échantillons broyés et pesés, sont mis en contact avec des quantités différentes d'eau déminéralisée : on obtient ainsi les rapports L/S (solide/liquide) 5, 2, 1, 0,5, 0,3. La mise en équilibre est réalisée dans des récipients en polyéthylène, fermés. Ils sont agités continuellement, par retournement. Après filtration sous azote à 0,45 µm, on dose le sodium, le potassium, le calcium, le zinc, le plomb et l'arsenic. On mesure également le pH, le potentiel et la conductivité.

Afin d'éviter la carbonatation, les solutions sont manipulées avec soin et à l'abri de l'air, sous azote.

### **Résultats expérimentaux**

Les résultats des dosages analytiques et des mesures de pH, EH et conductivité sont présentés dans le tableau situé en annexe A4.

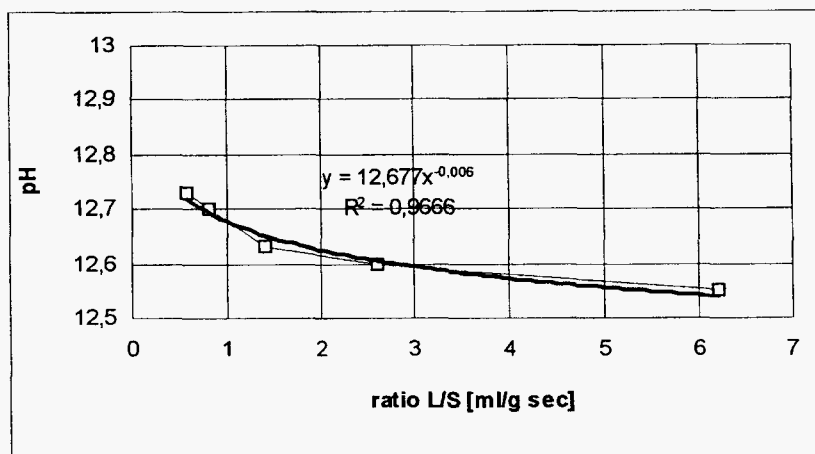
Dans les graphiques suivants nous présentons l'évolution en fonction du rapport L/S (ml d'eau déminéralisée/g de matériau sec) des paramètres physico-chimiques suivis dans les lixiviats.

La transformation du rapport (L/S humide) en (L/S sec) est réalisée en tenant compte de l'humidité initiale du matériau, H (en %) :

$$LS \text{ sec (en mg/l)} = \frac{100(L / Shumide) + H}{100 - H}$$

### Évolution du pH

Dans le graphique suivant nous observons l'augmentation du pH avec la diminution du ratio L/S.



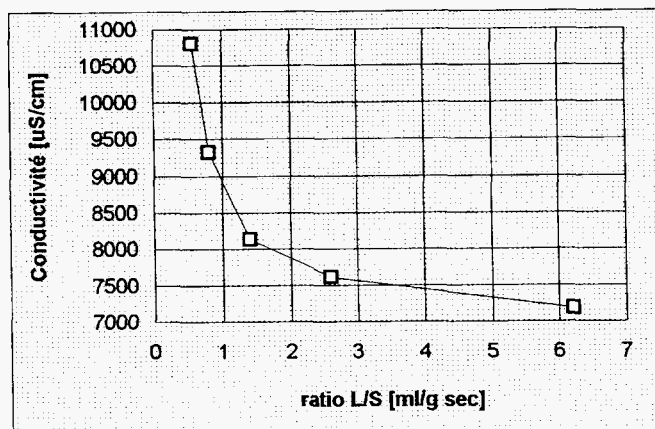
**Figure 19**  
**Évolution du pH en fonction du ratio L/S**

Pour L/S sec d'environ 0,2, le pH de la solution serait probablement d'environ 13. Une estimation peut être obtenue par l'intersection de la courbe de régression avec L/S = 0,2.

Ainsi, pour la régression exponentielle  $\text{pH} = 12,677x^{-0,006}$  (L/S), pour L/S = 0,2 on calcule une valeur de pH = 12,8.

### Évolution de la conductivité

Les mesures de conductivité en fonction de la variation du ratio L/S sont présentées dans les graphiques suivants.



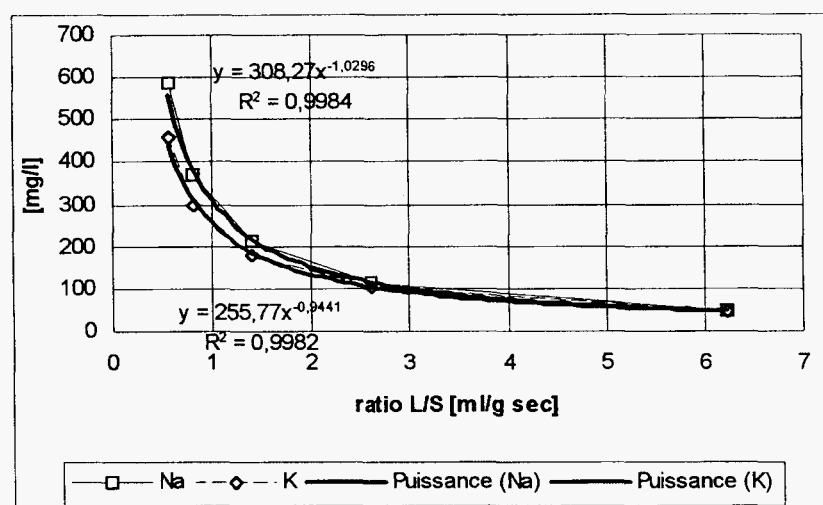
**Figure 20**  
Variation de la conductivité en fonction du ratio L/S

Pour le ratio L/S d'environ 0,2, la solution pourrait avoir une conductivité d'environ 15 mS/m.

### Évolution de la concentration des alcalins (sodium et potassium) et du calcium

Le graphique de l'évolution de la concentration en sodium et en potassium des solutions en fonction de la diminution du rapport L/S montre également un comportement croissant de leur concentration.

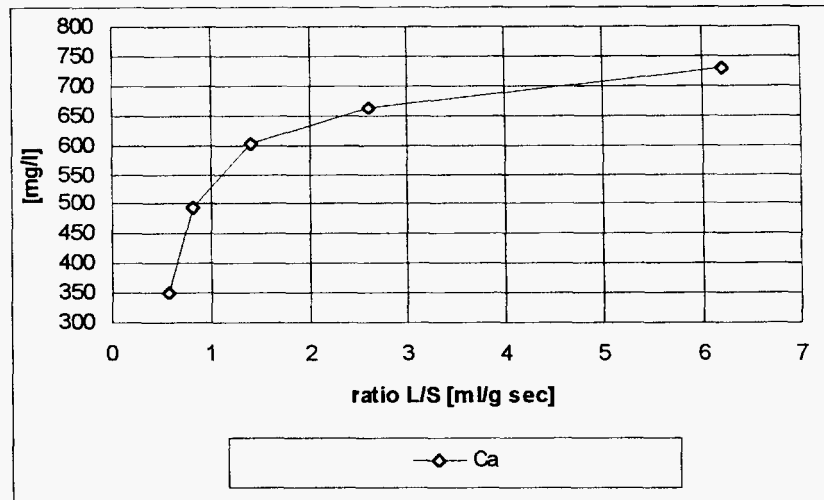
Il faut également remarquer le comportement très proche des deux alcalins.



**Figure 22**  
Variation de la concentration en sodium et potassium en fonction du ratio L/S

L'application du même type de régression pour les deux alcalins (de type puissance) donnerait pour le cas d'un rapport L/S = 0,2 les concentrations suivantes dans la solution des pores :

- sodium : 1 620 mg/l
- potassium : 1 170 mg/l



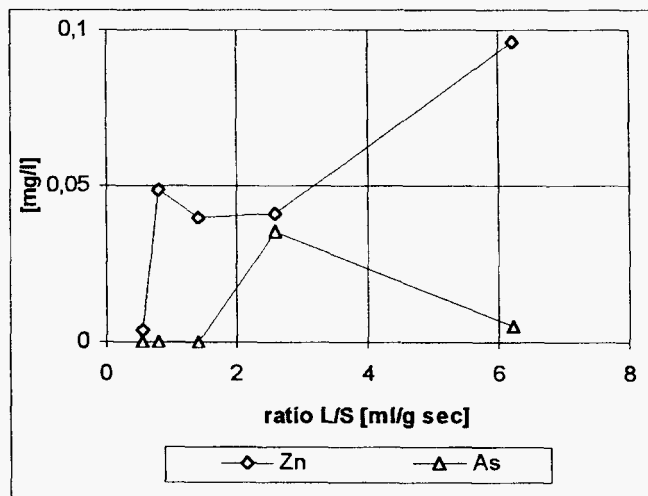
**Figure 23**  
Variation de la concentration du calcium en fonction du ratio L/S

La concentration en calcium diminue avec la diminution du rapport L/S.

Pour le rapport L/S de 0,2 et le pH supérieur à 13, la concentration en calcium de la solution pourrait être très faible, voir négligeable.

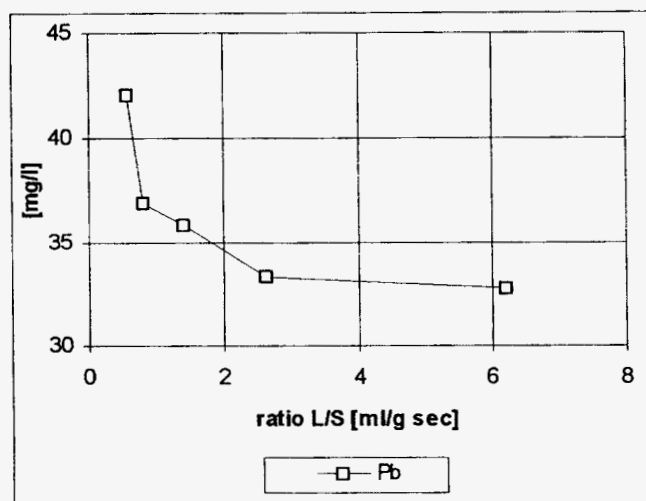
**Évolution de la concentration des polluants (arsenic, zinc et plomb) en fonction de la diminution du ratio L/S**

Les résultats des déterminations analytiques sont présentés dans les deux graphiques suivants.



**Figure 24**  
Variation de la concentration en zinc et en arsenic en fonction du ratio L/S





**Figure 25**  
Variation de la concentration en plomb en fonction du ration L/S

Il semblerait que la solution des pores ne contient pas des quantités dosables d'arsenic et de zinc. Ceci peut être mis en rapport avec l'observation de l'apparente stabilisation du zinc par la solidification du sol.

Quant au contenu en plomb, on confirme apparemment son comportement amphotère : avec la diminution du ratio L/S on augmente le pH de la solution et donc la concentration du plomb.

### 5.3 Conclusions

Ces valeurs sont globalement cohérentes avec les niveaux obtenus dans le test d'influence du pH ( $\approx 0,02$  mg/l de zinc et d'arsenic et  $\approx 50$  mg/l de plomb).

La composition de l'eau des pores de la matrice contenant le sol solidifié à base de CPA apparaît comme une solution très basique, à fort contenu en alcalins et plomb. Son estimation par l'utilisation des régressions significatives (notamment avec un nombre suffisant de déterminations expérimentales) pourrait faire l'objet d'un programme de recherche à part entière. Cependant, nous rappelons que le comportement et les propriétés de ces solutions extrêmement concentrées (force ionique très grande et donc coefficients de fugacité très faibles) restent encore un objet d'étude également théorique.

Dans le tableau suivant, nous reprenons quelques compositions de l'eau des pores à six mois de maturation [publiées par Longuet et collab, "Corrosion TPE", vol 21 n° 3, p. 155] pour des pâtes pures de CPA et CLK.

La méthode de recueillement utilisée est l'extraction par pression de la solution continue dans les éprouvettes. Les concentrations (en mg/kg de solution) étant exprimées en oxydes, nous les avons recalculées en concentrations élémentaires (mg/kg de solution).

Le rapport eau/ciment utilisé pour la réalisation des solidifiats est E/C = 0,5.

	Concentrations, mg/kg de solution							
	pH	Si	Al	S	Ca	Na	K	S <sup>2-</sup>
CPA 0	-	24,3	-	127,6	0	2 537	17 260	-
CPA 1	13,9	-	-	88,8	0	3 591	21 326	-
CPA 2	13,9	25,7	2,6	600	0	3 969	20 222	-
CLK	13,1	12,6	4,8	89,2	0	1 261	3 386	65

Les auteurs de l'article remarquent que la composition de l'eau en contact avec la matrice dans le système poreux est essentiellement composée de KOH et NaOH. L'utilisation d'une solution saturée en chaux pour simuler l'eau des pores apparaît peu conforme à la réalité.

L'étude montre que, en fonction des caractéristiques du liant hydraulique, la présence des sulfures peut être notable. Or ceci peut avoir une signification particulière dans la stabilisation, notamment des métaux tel que le plomb.

La comparaison des valeurs estimées par le traitement par régression de nos essais expérimentaux avec les données de littérature présentées notamment pour le cas de la pâte de CLK, montre une bonne concordance.

## **6 Étude du comportement à la lixiviation du sol pollué solidifié à base de CPA 55**

La lixiviation du solidifiant poreux monolithique est réalisée selon le test proposé par la PEA pour ce type de matériau.

En accord avec les étapes antérieures du programme de recherche, deux types de lixiviants (l'eau déminéralisée et respectivement le milieu alcalin) et deux ratios lixiviant/matériau sont étudiés expérimentalement.

### **6.1 Protocole opératoire**

Les éprouvettes monolithiques sont obtenues par tronçonnage à sec. Elles sont de taille  $4 \times 4 \times 4 \text{ cm}^3$ .

Deux éprouvettes sont lixiviées pour chaque type de test.

Le rapport volume de liquide (L en  $\text{cm}^3$ )/surface de l'échantillon (S en  $\text{cm}^2$ ) ainsi que la nature du lixiviant diffèrent.

Ainsi, quatre types de lixiviation sont menées en parallèle :

- lixiviation à l'eau déminéralisée avec un rapport L/S = 2 cm
- lixiviation à l'eau déminéralisée avec un rapport L/S = 10 cm
- lixiviation à l'eau alcaline avec un rapport L/S = 2 cm
- lixiviation à l'eau alcaline avec un rapport L/S = 10 cm

L'eau alcaline utilisée pour les deux dernières lixiviations a la même composition que dans la phase précédente du programme, à savoir : **0.24 g de NaOH, 0,45 g de KOH et 1 g de Ca (OH)<sub>2</sub> pour 1 litre d'eau déminéralisée.**

Le rythme de changement des solutions est imposé par les temps de contacts éprouvette/solution qui sont successivement de 3 heures, 5 heures, 16 heures, 24 heures, 2 jours, 3 jours, 3 jours, 4 jours, 1 semaines, 2 semaines, 3 semaines, 3 semaines. La durée est donc de 11 semaines (77 jours). On obtient ainsi 12 solutions de lixiviation à analyser.

Il n'est pas possible d'interrompre la succession des étapes une fois le test lancé : le temps passé par l'échantillon à l'abri du lixiviant est réduit au maximum.

A chaque renouvellement de l'eau, les opérations à prévoir sont les suivantes :

- la solution de lixiviation est récupérée et filtrée sur papier filtre de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ . Le précipité obtenu par filtration est réintroduit dans le récipient pour la poursuite de la lixiviation ;
- le nouveau volume de lixiviat est ajouté, le récipient est refermé, et la nouvelle période de lixiviation commence ;
- on détermine immédiatement le pH, le potentiel d'oxydoréduction (mV) et la conductivité de la solution de lixiviation. Après la mesure de ces paramètres, la solution de lixiviation est séparée en deux ;
  - une première partie est complètement évaporée dans l'étuve à  $103 \pm 2^\circ \text{C}$  pour déterminer la fraction soluble par pesée,
  - la deuxième partie est acidifiée à un pH de l'ordre de 2 à l'aide d'acide nitrique, et gardée à l'abri de l'air et de la lumière en vue du dosage des espèces métalliques.

Paramètres physico-chimiques saisis : pH, conductivité, EH, fraction soluble.

Analyses chimiques : sodium, calcium, potassium, plomb, zinc, arsenic.

## **6.2 Résultats expérimentaux**

Les résultats des paramètres physico-chimiques et des dosages analytiques sont présentés dans les annexes suivantes :

- annexe A5 : lixiviation à l'eau déminéralisée avec L/S = 2 cm
- annexe A6 : lixiviation à l'eau déminéralisée avec L/S = 10 cm
- annexe A7 : lixiviation en milieu alcalin avec L/S = 2 cm
- annexe A8 : lixiviation en milieu alcalin avec L/S = 10 cm

Une première lecture des résultats expérimentaux confirme la prédiction faite lors de l'étude de solubilité en fonction du pH des polluants contenus dans le sol solidifié : le relargage du zinc et de l'arsenic est très faible (concentration souvent indétectables). Par conséquent, on ne peut pas suivre et interpréter d'une façon satisfaisante la dynamique de leur relargage.

### **6.2.1 Comportement à la lixiviation à l'eau déminéralisée du solidifié (ratio L/S 2 et 10 cm)**

#### **Paramètres physico-chimiques des lixiviats (pH, conductivité et potentiel redox)**

Les graphiques page suivante présentent l'évolution en fonction du temps de lixiviation des éprouvettes solides des paramètres mesurés à  $22^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$  dans les lixiviats : pH, conductivité et potentiel redox.

Le pH des lixiviats reste très alcalin (supérieur à 12) jusqu'à la fin des expérimentations (1 900 heures environ).

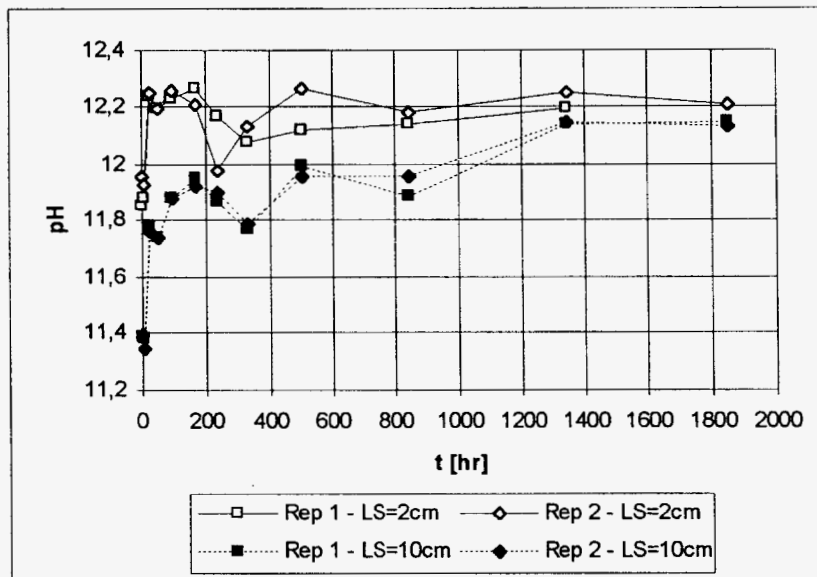
La dynamique d'ensemble de l'évolution des pH finaux de chaque séquence de lixiviation est pratiquement identique pour  $L/S = 2 \text{ cm}$  et  $L/S = 10 \text{ cm}$ . Cependant, les pH des lixiviats pour  $L/S = 2$  sont plus alcalins que pour  $L/S = 10$ , allant jusqu'à une différence de 0,4 unités. Cette différence peut être due à un effet de dilution : le volume d'eau est 5 fois plus grand pour  $L/S = 10$ . La différence de pH entre les deux séries diminue avec l'augmentation des temps de contact (les dernières lixiviations).

La conductivité des lixiviats obtenus pour  $L/S = 2$  est 2,5 fois supérieure pour les premières séquences de lixiviation à la conductivité des lixiviats pour  $L/S = 10$ . Dans la dernière moitié du suivi expérimental, la conductivité des lixiviats pour  $L/S = 2$  diminue beaucoup plus vite que celle des lixiviats pour  $L/S = 10$ .

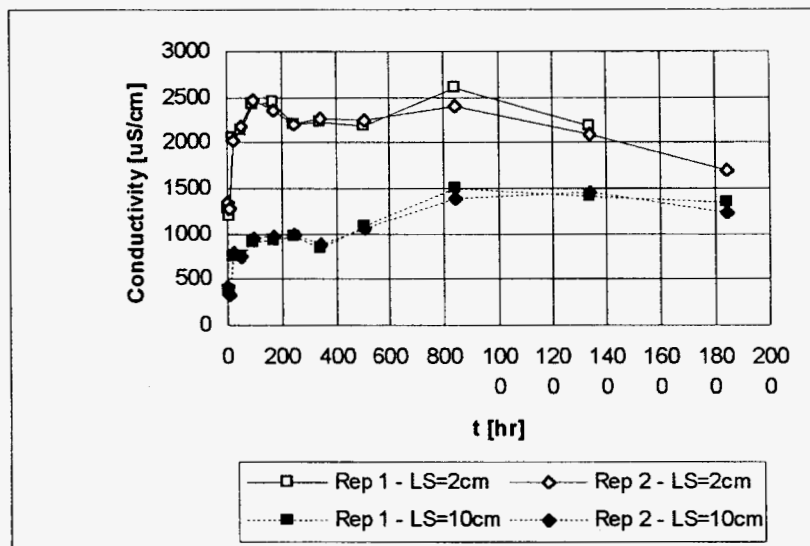
Le potentiel redox (par rapport à l'électrode standard de  $\text{H}_2$ ) est très peu dépendant du rapport  $L/S$ . Il est faiblement oxydant (150-200 mV) pour pratiquement tous les lixiviats.

#### **Fraction soluble globale**

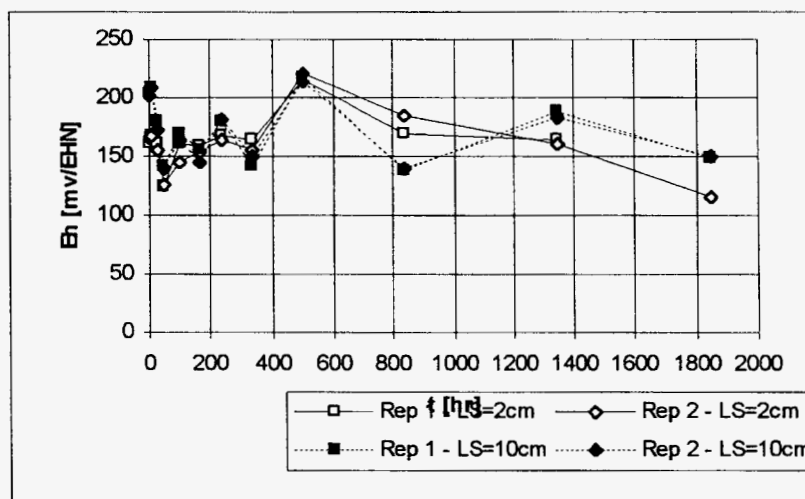
La représentation graphique de la fraction soluble cumulée en fonction du temps de lixiviation montre deux intensités différentes de la mise en solution des solubles, en fonction du rapport  $L/S$ . Ainsi, pour  $L/S = 10 \text{ cm}$ , le phénomène est environ 2,5 fois plus important que pour  $L/S = 2 \text{ cm}$ . Les deux graphiques montrent le même comportement pour l'expression surfacique ou massique des solubles cumulés relargués par les éprouvettes.



**Figure 26**  
Évolution du pH pendant la lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 27**  
Évolution de la conductivité pendant la lixiviation à l'eau déminéralisée



**Figure 28**  
Évolution du potentiel pendant la lixiviation à l'eau déminéralisée

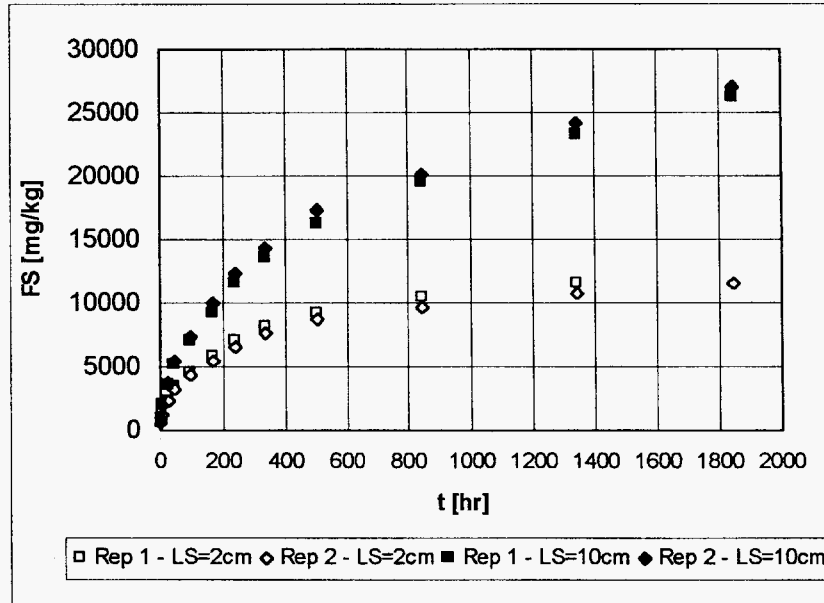


Figure 29  
Lixiviation cumulée (mg/kg) des solubles

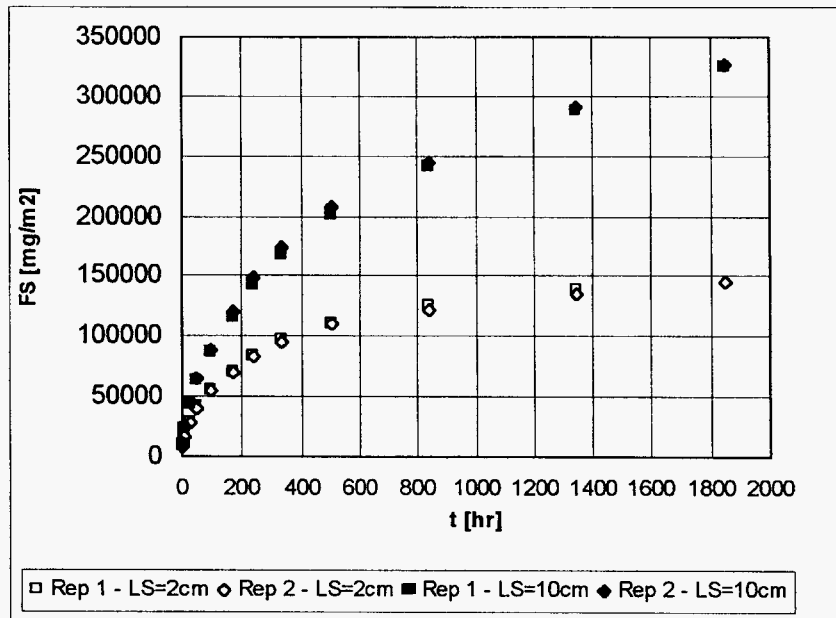


Figure 30  
Lixiviation cumulée (mg/m²) des solubles

En conclusion, le scénario de lixiviation, notamment le rapport L/S, influe d'une manière déterminante sur le comportement et le relargage des éléments solubles contenus dans la matrice.

Ainsi, la fraction soluble cumulée pour les éprouvettes identiques, soumises à la lixiviation à un ratio L/S = 10 est d'environ 2,5 % pendant que pour L/S = 2 elle est d'environ 1 %.

En effet, des limitations de relargage se produisent dans le cas du L/S = 2 par rapport à L/S = 10, car la composition dans les solutions, les équilibres physico-chimiques et les gradients de concentration qui s'en suivent sont différents.

Nous observons également la très bonne reproductibilité des résultats pour les deux séries de tests.

### Métaux alcalins (sodium, potassium)

Les graphiques suivants présentent le relargage massique et surfacique cumulé du sodium et du potassium.

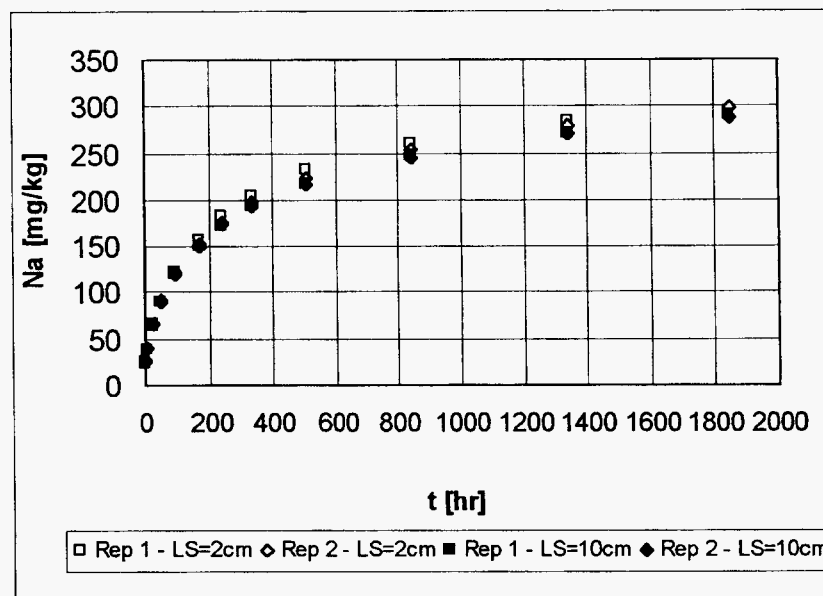
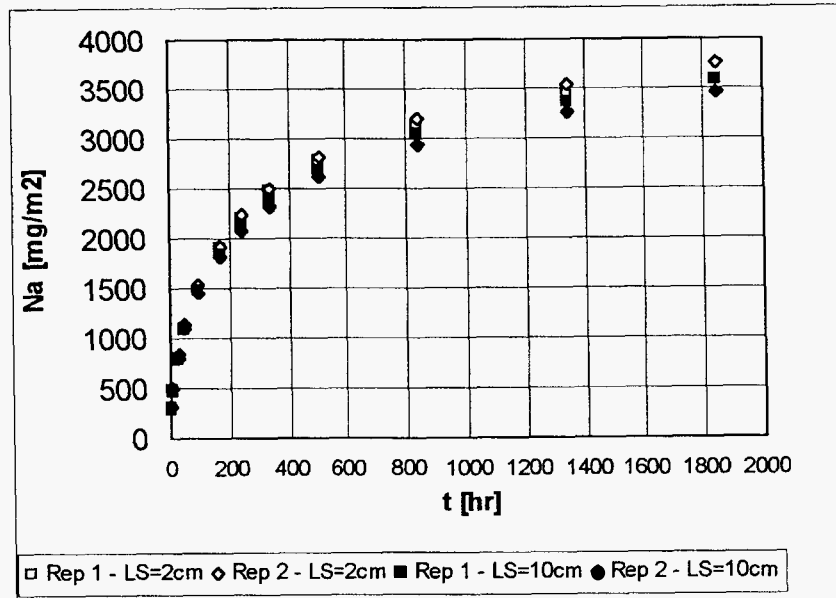
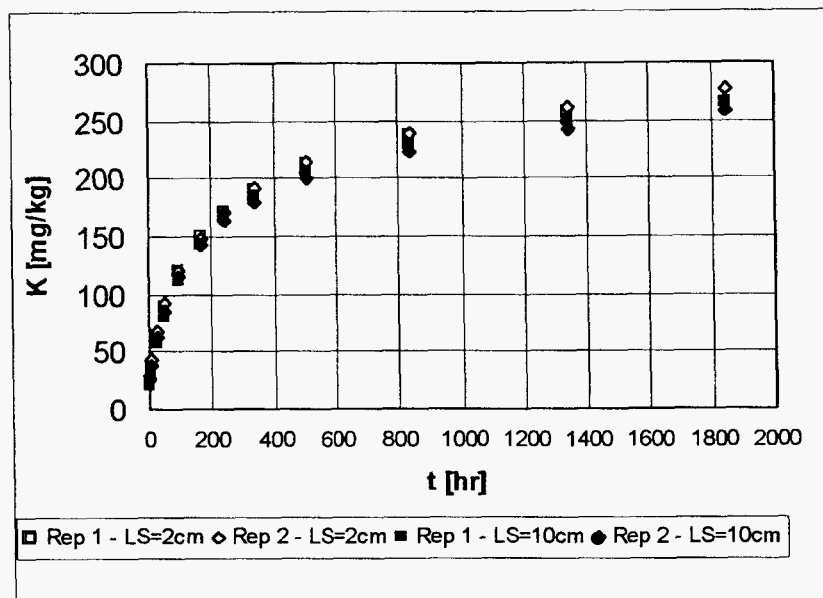


Figure 31  
Lixiviation cumulée (mg/kg) du sodium

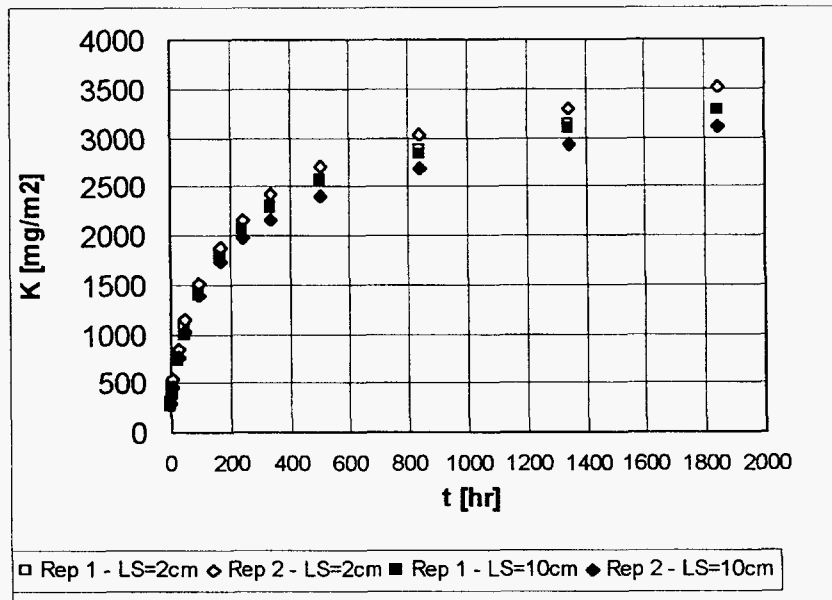




**Figure 32**  
Lixiviation cumulée (mg/m<sup>2</sup>) du sodium



**Figure 33**  
Lixiviation cumulée (mg/kg) du potassium



**Figure 34**  
Lixiviation cumulée ( $\text{mg/m}^2$ ) du potassium

Une première observation nous permet de constater que le relargage de ces métaux alcalins n'est pratiquement pas influencé par le rapport L/S.

La reproductibilité des phénomènes, sur les quatre éprouvettes lixiviées, est très bonne, tant pour le cas du sodium que pour le cas du potassium.

La dynamique du relargage semble se ralentir plus vite pour les alcalins que pour l'ensemble des solubles vers la fin de l'expérimentation.

En effet, ces ions sont réputés pour leur très grande solubilité et leur faible dépendance au contexte chimique de la solution. C'est souvent la raison pour laquelle ils sont choisis comme traceurs non radioactifs pour l'étude de la lixiviation.

Cependant, une observation plus poussée des résultats montre une tendance générale : le relargage cumulé des alcalins est plus important pour le faible L/S = 2 que pour L/S = 10. Et ceci, en contradiction avec le comportement global des solubles présenté plus haut.

Une explication possible du phénomène réside notamment dans le faible L/S = 2 cm qui engendre des solutions extérieures aux éprouvettes plus concentrées que pour L/S = 10 cm (donc de force ionique plus importante). Or, globalement, les équilibres physico-chimiques, développés avec la participation des alcalins dans les solutions pour L/S = 2 et L/S = 10 sont les mêmes (voir notamment le potentiel et le pH- l'activité du ion  $\text{H}^+$ , très proches).

Ceci implique que les activités des ions sodium et potassium en solution soient les mêmes. Comme la force ionique de la solution à L/S = 2 est supérieure à la

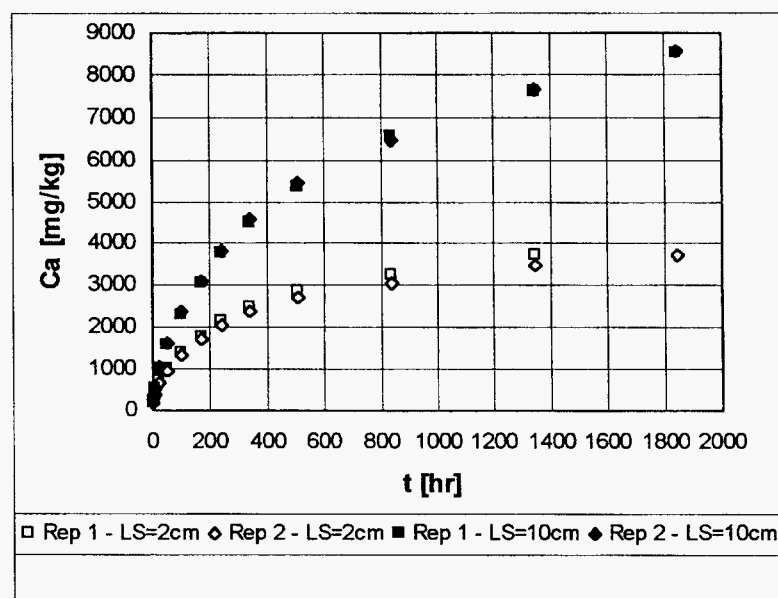
solution à L/S = 10, les coefficients d'activité (fugacité) pour le cas des solutions à L/S = 2 sont plus faibles que pour L/S = 10.

En conclusion, en prenant en compte l'activité en solution des ions de Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>, pour les deux types de tests (à L/S = 2 et 10 cm) on devrait trouver des relargages plus importants pour L/S = 2 cm que pour L/S = 10 cm. Et les résultats expérimentaux le montrent.

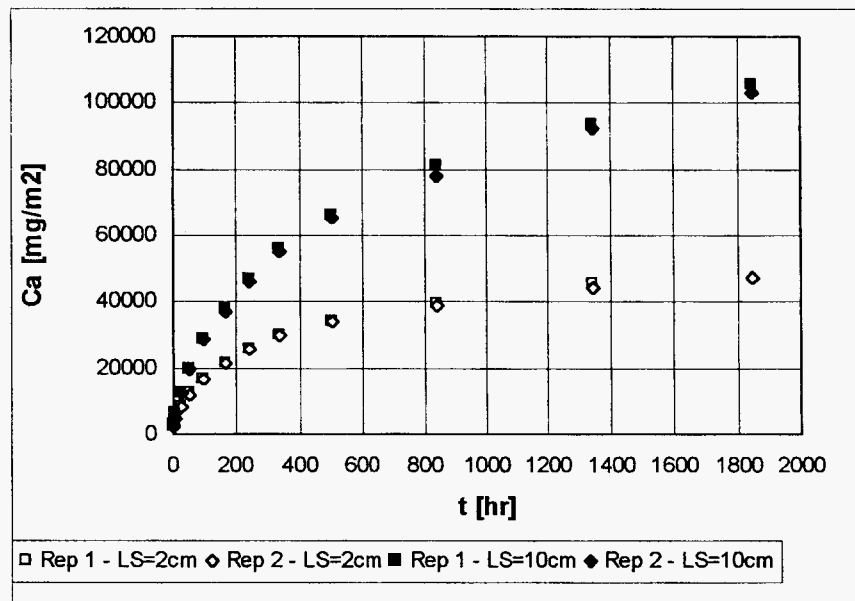
Nous concluons donc sur l'influence des ratios L/S extrêmement faibles sur les résultats de la lixiviation, même sans changement des mécanismes de transfert en solution. On intègre aussi le comportement non idéal de plus en plus important pour les solutions de plus en plus concentrées.

### Comportement à la lixiviation du calcium

Les résultats des études de solubilité en fonction du pH du calcium ont confirmé la forte influence des valeurs alcalines de pH sur la diminution de sa solubilité. L'augmentation du pH au-delà de 12 diminue fortement la concentration en calcium (précipitation de Ca(OH)<sub>2</sub>, K<sub>s</sub> = 10<sup>-5,2</sup>). Or les pH des lixiviats avoisinent le pH = 12,2 pour L/S = 2 cm et respectivement le pH = 12 pour L/S = 10 cm. En sachant que les éprouvettes ont une réserve importante en calcium et notamment en chaux (la portlandite est un produit d'hydratation du liant, le ciment CPA 55), cela explique les deux niveaux de relargage cumulé observés pour le calcium en fonction du ratio L/S.



**Figure 35**  
Lixiviation cumulée (mg/kg) de calcium

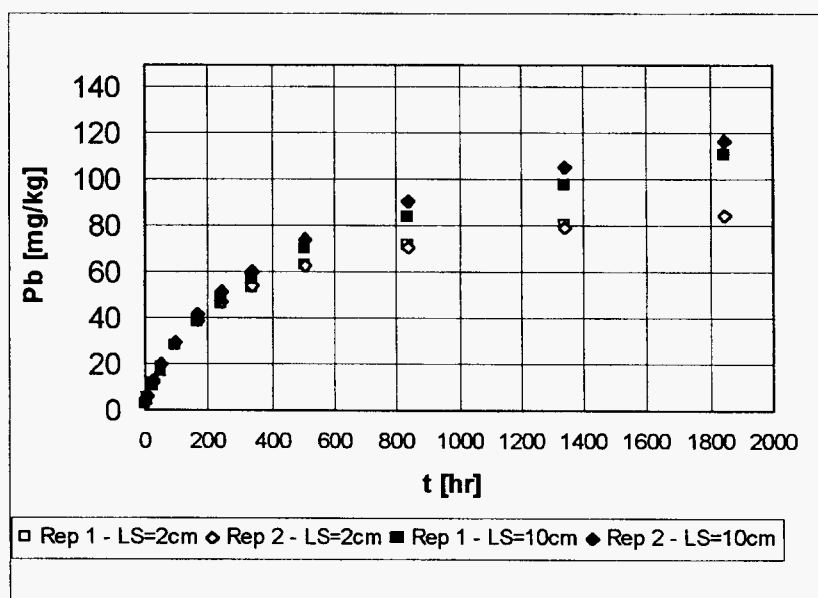


**Figure 36**  
Lixiviation cumulée (mg/m<sup>2</sup>) du calcium

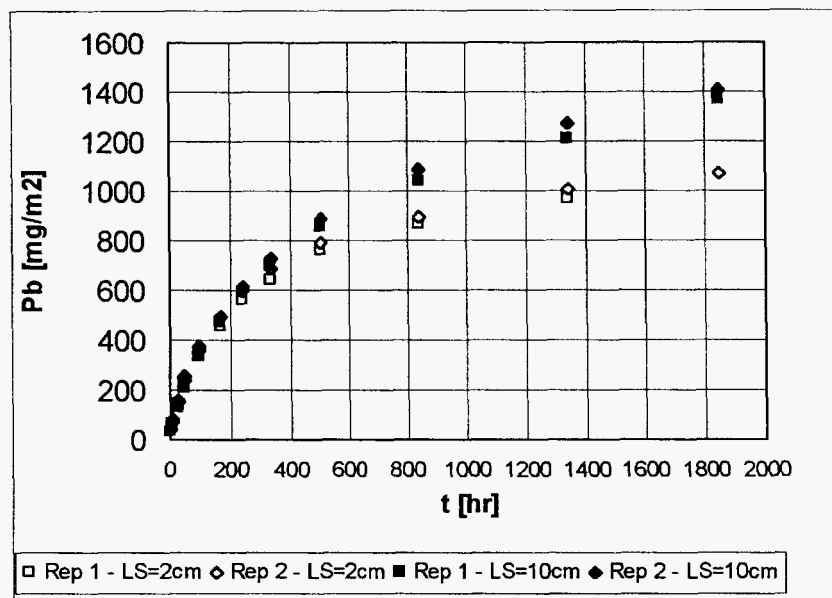
Ainsi, le relargage cumulé (surfaccique ou massique) de calcium est d'environ 2,5 fois supérieur pour  $L/S = 10$  au relargage pour  $L/S = 2$ . Ceci est la superposition d'une augmentation de 5 fois du volume de lixiviant et de la diminution (d'environ 2 fois) de la solubilité du calcium par l'augmentation du pH (voir la courbe de solubilité correspondante). Il est également important d'observer que les dynamiques des deux séries de courbes sont différentes, pratiquement depuis le début du suivi expérimental.

### Comportement à la lixiviation du plomb

Les deux graphiques suivants représentent la dynamique du relargage cumulé massique et surfaccique du plomb pour le cas du ratio  $L/S = 2$  cm et  $L/S = 10$  cm.



**Figure 37**  
Lixiviation cumulée (mg/kg) du plomb



**Figure 38**  
**Lixiviation cumulée (mg/m<sup>2</sup>) du plomb**

Les courbes montrent une intensité différente des phénomènes de transfert en solution du plomb. A partir d'environ 200 heures de lixiviation, les courbes du relargage cumulé décrochent nettement pour L/S = 10 cm en comparaison avec celle pour L/S = 2 cm.

Comme présenté lors de la description de la variation du pH des lixiviats, le ratio L/S = 2 cm induit des valeurs supérieures de pH en comparaison avec L/S = 10 cm. Le plomb a un comportement amphotère : sa solubilité augmente avec le pH alcalin (supérieur à 10, voir l'étude de solubilité). Ceci explique les concentrations en plomb plus importantes pour les lixiviats à L/S = 2 cm que pour L/S = 10 cm (d'environ 5-6 fois pour les premières séquences de lixiviation).

Comme le rapport volumique de lixiviat L/S = 10 cm/L/S = 2 cm est de 5, le relargage cumulé du plomb semble le même pour les deux séries de lixiviations : en effet, la modification de la solubilité est compensée par celle du volume du lixiviant. A partir d'environ 200 heures de lixiviation, la tendance du pH des lixiviats L/S = 10 cm est de s'approcher du pH des lixiviats à L/S = 2 cm. Comme conséquence, les concentrations du plomb dans les deux séries de lixiviations s'approchent et donc le rôle du volume supérieur pour L/S = 10 cm se manifeste de plus en plus : l'allure de la courbe de relargage cumulé en plomb est plus vive pour L/S = 10 cm que pour L/S = 2 cm en fin de suivi expérimental.

Nous remarquons également la bonne reproductibilité des résultats expérimentaux pour les deux suivis de tests.

### **6.2.2 Comportement à la lixiviation en milieu alcalin du solidifié (ratio L/S = 2 et 10 cm)**

Nous rappelons la composition du milieu alcalin utilisé comme lixiviant : 0,24 g NaOH, 0,45 g KOH et 1 g Ca(OH)<sub>2</sub> pour un litre d'eau déminéralisée.

La solution est censée être saturée en calcium et les alcalins sont entièrement dissous : 138 mg de sodium par litre et respectivement 313,4 mg de potassium par litre.

L'étude de l'eau des pores du solidifiat contenant le sol nous a permis d'estimer que la solution des pores du solidifiat devrait avoir une concentration en sodium supérieure à 600 mg/l et respectivement en potassium supérieure à 450 mg/l.

La comparaison avec le contenu du milieu alcalin fait apparaître que celui-ci a un contenu 4 fois inférieur en sodium et d'environ 0,3 inférieur en potassium par rapport à l'estimation de l'eau des pores.

L'estimation de la concentration en calcium peut être réalisée à partir de la solubilité de la chaux ( $K_S = 10^{-5,2}$ ) et du pH de la solution. Pour le pH de 12,6, la concentration calculée en calcium de la solution de chaux saturée est d'environ 160 mg/l et respectivement pour un pH = 12,7 elle est de 100 mg/l. Les résultats prennent en compte l'hypothèse de la solution idéale (activité = concentration).

Dans le tableau suivant, nous présentons les valeurs moyennes de certains paramètres à partir des tests pratiqués sur les lixiviations en milieu alcalin (L/S = 2 et 10) sur les deux séries d'éprouvettes pour les différents temps de contact. Ceci est possible sur les paramètres des lixiviats censés rester constants pendant les séquences successives de lixiviation.

moyennes	pH	conductivité μS/cm	EH mV	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l
L/S = 2 cm	12,67	6 551	154	135	240	417
L/S = 10 cm	12,7	7 395	152	130	230	456

Nous observons en effet que le pH final des lixiviats dans les deux séries (L/S = 2 cm et L/S = 10 cm) est pratiquement le même. En plus, les variations du pH dans les lixiviations successives sont extrêmement faibles (inférieures à 0,1 unités).

Le potentiel moyen des deux séries de lixiviation est le même. Quant à la conductivité moyenne, elle est supérieure pour L/S = 10 cm. Ceci montre qu'un relargage supérieur est à atteindre pour cette série de lixiviations.

Les concentrations moyennes en sodium des deux séries de lixiviations sont pratiquement égales (135 et 130 mg/l). La différence par rapport à la concentration initiale de sodium dans le lixiviant est négligeable (d'environ 2 %). Ceci permet de supposer que, en ce qui concerne le transfert de sodium entre le lixiviant et l'eau des pores de la matrice, une situation pseudo-stationnaire existe ( $\Delta C = 0$ ) malgré l'estimation de la concentration supérieure dans l'eau des pores.

Le comportement du potassium met en évidence par rapport à celui du sodium, une diminution d'environ 20 % des concentrations dans le lixiviant, et ceci depuis les premières lixiviations. Cependant, l'écart entre la concentration en potassium

dans le lixiviant et celle estimée dans l'eau des pores est plus faible que pour le cas du sodium.

Les concentrations moyennes de calcium dans les séries de lixiviats ( $L/S = 2$  et  $L/S = 10$  cm) montrent une solubilité beaucoup plus importante (d'environ 4 fois) du calcium par rapport aux calculs présentés plus haut.

Plusieurs hypothèses peuvent être considérées :

- les systèmes physico-chimiques étudiés sont plus complexes que le système eau/chaux utilisé comme base de calcul,
- les solutions analysées sont des solutions concentrées (coefficients d'activités inférieurs à 1) ce qui justifie des concentrations supérieures aux valeurs calculées,
- la filtration des lixiviats n'assure pas l'enlèvement complet des particules ou colloïdes (filtres de  $0,45 \mu\text{m}$ ). Au contraire, l'acidification à pH 2 qui s'en suit va assurer la dissolution du calcium présent dans les particules qui ont éventuellement traversé le filtre.

Nous constatons une plus forte mise en solution du calcium pour le ratio  $L/S = 10$  cm que pour  $L/S = 2$  cm.

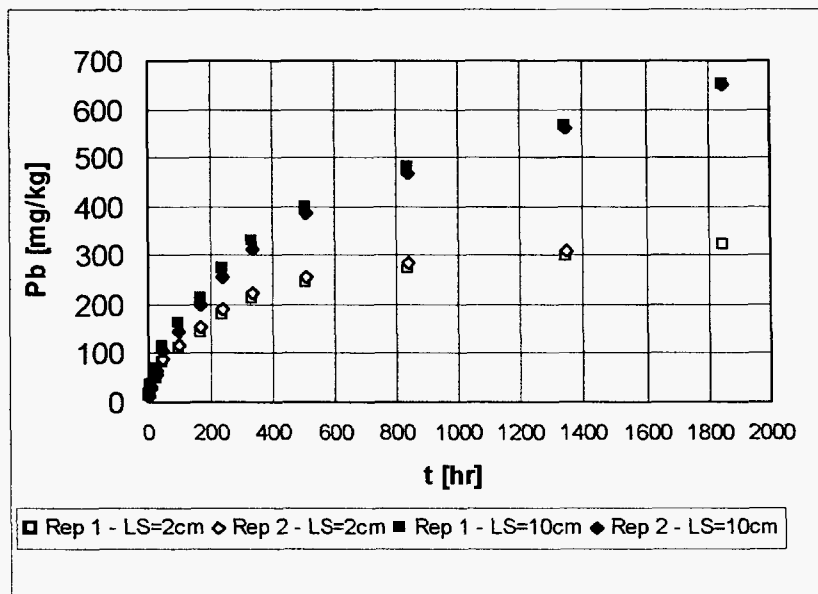
### **Comportement à la lixiviation en milieu alcalin du plomb contenu dans le sol solidifié**

Les études de la solubilité du plomb contenu dans le sol solidifié ont confirmé son comportement amphotère. Ainsi, pour les valeurs de pH très alcalin (d'environ 12,7), la concentration du plomb dans les solutions est supérieure à 30 mg/l dans les conditions du test expérimental.

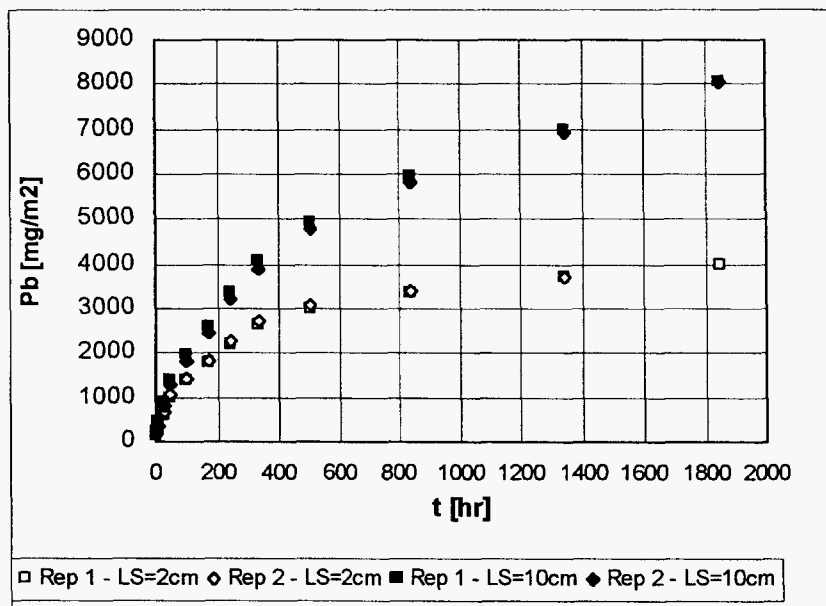
Les valeurs moyennes du pH des lixiviats dans les deux séries de lixiviations monolithiques ( $L/S = 2$  cm et  $L/S = 10$  cm) sont pratiquement identiques à 12,7.

Les résultats des dosages analytiques montrent des concentrations significatives en plomb dans les lixiviats, allant jusqu'à 22 mg de plomb par litre.

Dans les deux graphiques suivants, nous présentons le relargage massique et surfacique cumulé du plomb dans les séries  $L/S = 2$  cm et  $L/S = 10$  cm, milieu alcalin.



**Figure 39**  
Lixiviation cumulée (mg/kg) du plomb, milieu alcalin



**Figure 40**  
Lixiviation cumulée (mg/m2) du plomb, milieu alcalin



Les concentrations en plomb des lixiviats obtenus avec  $L/S = 2$  cm sont supérieures aux concentrations dans les lixiviats obtenus pour le ratio  $L/S = 10$  cm. La dynamique de la masse cumulée de plomb relargué est plus importante pour le ratio  $L/S = 10$  cm, car le volume de lixiviat est 5 fois supérieur au volume pour  $L/S = 2$  cm et parce que les solubilités, assez proches, n'arrivent pas à compenser l'écart des volumes. La reproductibilité des résultats est très bonne.

### **6.3 Conclusions**

Les résultats des lixiviations à l'eau déminéralisée et en milieu alcalin des éprouvettes de sol pollué en plomb et solidifié à l'aide de CPA 55 se caractérisent par une très bonne reproductibilité.

Les résultats obtenus par lixiviation monolithique confirment les conclusions de l'étude de solubilité en fonction du pH des éléments. Ainsi, le relargage du **zinc** et de **l'arsenic** est resté pratiquement indétectable.

Le relargage du **plomb** s'avère beaucoup plus important dans le milieu alcalin que dans l'eau déminéralisée. L'influence de la composition chimique du lixiviant confirme la nécessité de la prise en compte de la spécificité chimique du polluant lors de l'étude de son transfert par lixiviation du milieu poreux vers l'environnement. Dans le cas du plomb, il s'agit notamment de son caractère amphotère.

Le relargage des alcalins, **sodium** et **potassium** dans notre cas, montre que le comportement est faiblement influencé par les conditions du test. Ça revient à tenir compte de leur spécificité physico-chimique : les ions se caractérisent par une solubilité extrêmement grande et une réactivité chimique très faible en solution. On peut donc considérer que leur transfert dans le lixiviat est essentiellement un problème de transport diffusif qui suit une phase de dissolution rapide et "totale" dans la matrice poreuse. On obtient ainsi des relargages surfaciques cumulés pratiquement indépendants du ratio volume lixiviant/surface de transfert de masse (ratio  $L/S$ ).

Le comportement du **calcium**, métal alcalino-terreux, fait intervenir sa spécificité physico-chimique à travers la solubilité limitée de ses phases hydroxydes (chaux).

## 7 Application de la démarche de modélisation aux résultats de la lixiviation des solidifiats contenant le sol pollué en plomb

Les éprouvettes de sol solidifié à base de CPA sont des matériaux poreux. Soumises à une lixiviation à l'eau déminéralisée ainsi qu'au milieu alcalin, elles gardent l'essentiel de leur intégrité physique.

Les résultats des dosages analytiques dans les lixiviats permettent une première analyse du comportement à la lixiviation à travers le suivi de la dynamique du relargage cumulé. Plusieurs types de graphiques pourront être exploités : nous avons choisi la présentation logarithmique de la dynamique du flux surfacique cumulé (en tenant compte de la surface apparente des éprouvettes lixiviées).

Sur ces graphiques, nous avons représenté par des points les masses relarguées cumulées par unité de surface en fin de chaque séquence de lixiviation et respectivement par des droites de pente + 0,5 le phénomène d'accumulation spécifique à un relargage diffusionnel par un milieu semi infini isotrope et constant ayant une concentration nulle à l'interface solide/liquide :

$$M(t) = K \sqrt{t}$$

$$\text{où } K = \text{constante} = 2C_0.S.\sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

$C_0$  : contenu lixiviable

$S$  : surface de transfert

$D$  : coefficient de diffusion apparente

Une deuxième série de graphiques permet la comparaison des flux expérimentaux de matière et des flux simulés. Sur ces représentations graphiques nous figurons par des points les valeurs des flux moyens de chaque séquence de lixiviation au temps  $T_i$ .

En effet, en prenant en compte un phénomène de relargage en  $\sqrt{t}$ , le flux moyen relargué dans l'intervalle de temps  $[t_i-t_{i+1}]$  correspond au flux instantané relargué

$$\text{au temps } T_i = \left( \frac{\sqrt{t_i} + \sqrt{t_{i+1}}}{2} \right)^2.$$

Les flux simulés sont obtenus par calcul, en prenant en compte les hypothèses d'application d'un modèle prépondérant de transfert de masse. En effet, dans les étapes antérieures de nos programmes de recherche, deux modèles ont été plus particulièrement développés :

- premièrement, le modèle diffusionnel apparent. Ce modèle ne prend pas en compte la sensibilité physico-chimique de l'espèce suivie (c'est-à-dire une éventuelle variation de la

solubilité dans le contexte local). A partir de l'estimation d'un contenu total lixiviable  $c_0$  et d'un coefficient apparent de diffusion  $D$ , l'application du modèle à un solide de volume fini simule le relargage de l'espèce suivie (contrat 91-305) ;

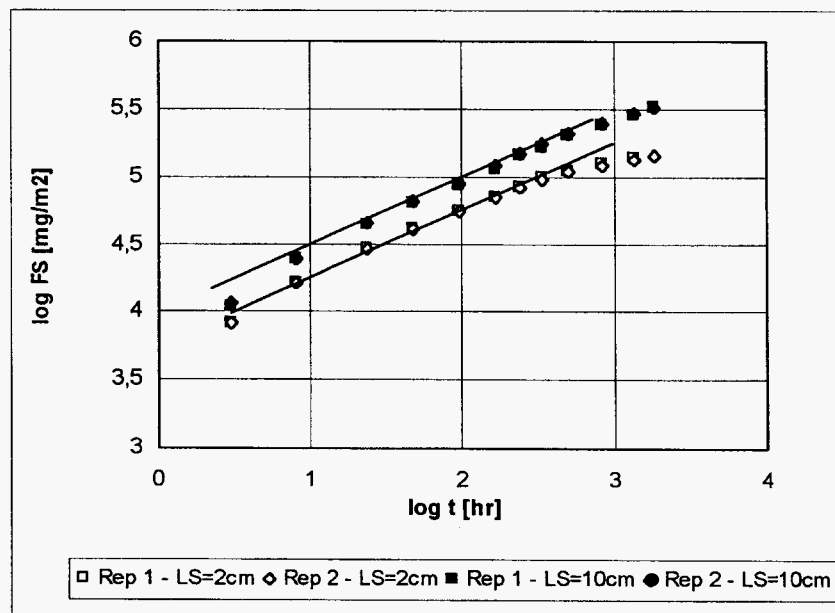
- le modèle couplant le transport diffusionnel de l'espèce suivie avec sa solubilité en fonction du pH tel que développé l'année précédente (94-319). Pour l'application du modèle, le pH est estimé dans la solution contenue dans le système poreux par la solubilisation et le relargage des composés basiques contenus dans la matrice. La description de la solubilité de l'espèce suivie en fonction du pH a été obtenue expérimentalement, lors de l'étude présentée au chapitre 5.

## 7.1 Relargage de la fraction soluble

La fraction soluble globale se compose de la somme des espèces solubles lixiviées à chaque séquence du test expérimental. Il s'agit d'un paramètre global. En effet, le contenu relatif en espèces lixiviées se modifie à chaque séquence. Donc la définition d'une spécificité physico-chimique de la fraction soluble est artificielle.

La description du relargage de la fraction soluble par le modèle diffusionnel apparent est cependant possible, après vérification des conditions d'application du modèle.

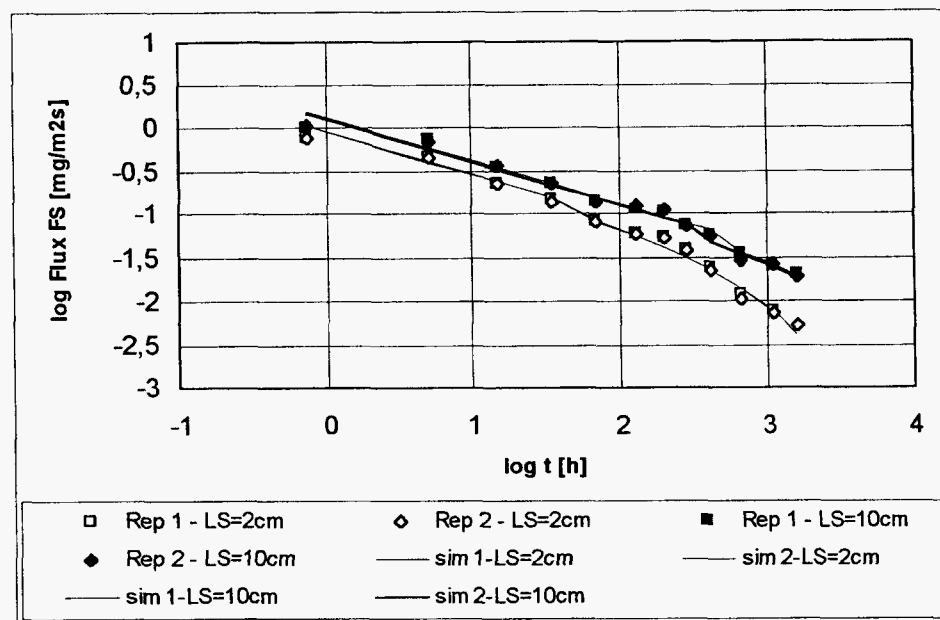
Le graphique suivant présente le relargage surfacique cumulé des solubles pour la lixiviation à l'eau déminéralisée (  $L/S = 2$  cm et  $L/S = 10$  cm).



**Figure 41**  
**Relargage cumulé des solubles**

Nous observons que le démarrage du processus se caractérise par une pente légèrement supérieure à 0,5. Ceci peut s'expliquer par des phénomènes de dissolution en surface des éprouvettes. Ensuite, la progression se situe bien sur une pente de 0,5, pour se tasser dans les trois derniers intervalles de temps, surtout pour L/S = 2 cm. Les deux intensités de relargage ainsi que le tassement plus net en fin d'étude pour L/S = 2 cm s'expliquent par la limitation du relargage due à un volume trop faible de solution (donc concentration à l'interface, côté liquide, non négligeable) particulièrement sensible pour les longues durées d'exposition.

L'apparent début de l'épuisement de la fraction soluble nous a permis d'appliquer l'étape d'identification des paramètres  $C_0$ ,  $\text{kg/m}^3$  (concentration lixiviable) et  $D_a$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$  (coefficient apparent de diffusion) et de simuler le relargage diffusionnel de la fraction soluble (tableau et graphique suivant).



**Figure 42**  
**Flux des solubles relargués**

Fraction soluble	L/S = 2 cm		L/S = 10 cm	
	$C_0$	$D$	$C_0$	$D$
épreuve 1	22,4	$2 \cdot 10^{-11}$	77,6	$3 \cdot 10^{-12}$
épreuve 2	22,1	$2 \cdot 10^{-11}$	75	$3 \cdot 10^{-12}$

La représentation graphique des flux simulés concorde avec les flux expérimentaux. L'estimation des paramètres reflète les conditions différentes d'application du modèle : pour L/S = 2 cm (limitation du relargage par la concentration en solution trop élevée) l'estimation de  $C_0$  fraction mobilisable dans les conditions du scénario des solubles est trois fois inférieure à celle au

ratio L/S = 10 cm, bien que le matériau est le même. Il apparaît que même le relargage de la fraction soluble est dépendant des conditions de lixiviation et en particulier du contexte à l'interface.

Le relargage de la fraction soluble n'a pas été interprété pour la lixiviation en milieu alcalin, jugé trop complexe du point de vue du suivi expérimental et de l'interprétation.

## 7.2 Relargage de la basicité apparente

Les éprouvettes lixiviées à l'eau déminéralisée imposent à la solution de lixiviation leur caractère basique. En effet, les lixiviats sont tous très basiques.

Nous essayons dans ce paragraphe d'interpréter la réponse basique du matériau lixivié par l'analyse du relargage de la basicité globale du matériau. Celle-ci est obtenue par l'estimation de la concentration des ions OH<sup>-</sup> dans les lixiviats en prenant en compte les hypothèses suivantes :

- les solutions ont un comportement idéal (coefficient d'activité = 1) ;
- le produit ionique de l'eau est  $10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$ .

A partir des valeurs de pH mesurées dans les lixiviats, on peut donc estimer la concentration en ions OH. Dans le graphique suivant, nous présentons la dynamique du relargage molaire surfacique cumulé des ion OH<sup>-</sup> pour les lixiviations à L/S = 2 cm et L/S = 10 cm.

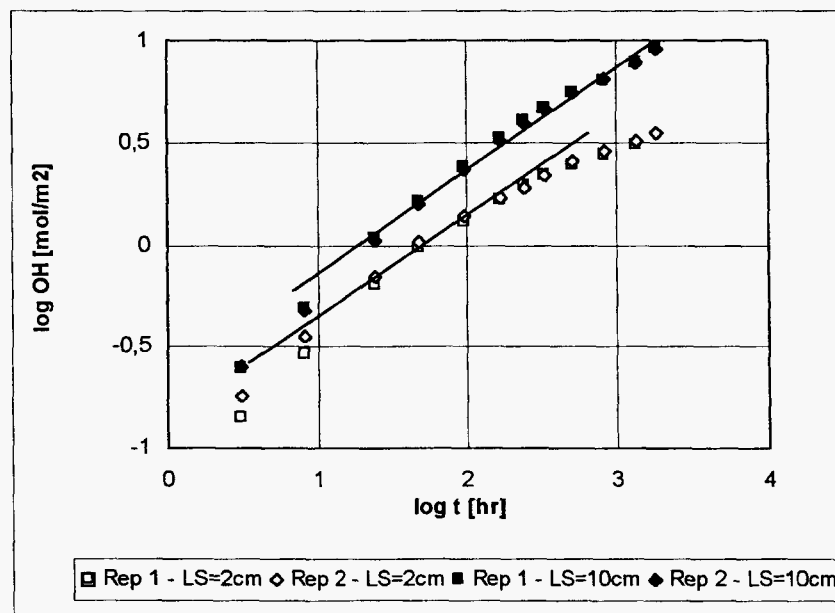


Figure 43  
Relargage cumulé de OH

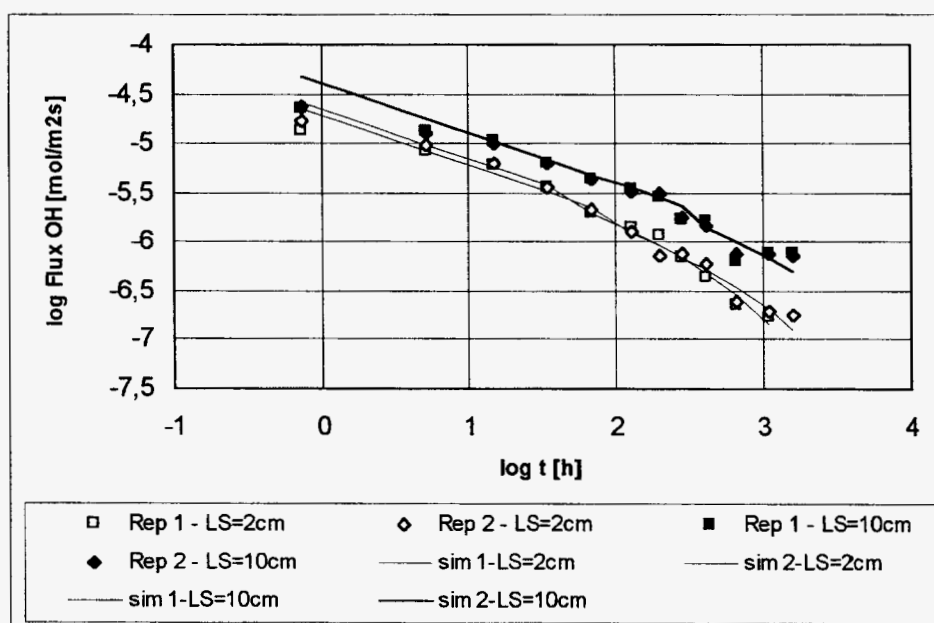
Comme pour le relargage des solubles, deux intensités du transfert en solution de la basicité apparaissent : une plus faible pour  $L/S = 2$  cm et une plus élevée pour  $L/S = 10$  cm.

La pente initiale du processus est supérieure à 0,5, signifiant l'intervention d'un phénomène de dissolution en surface.

Quant à la fin du suivi expérimental, si pour  $L/S = 10$  cm la pente du relargage cumulé est 0,5, pour  $L/S = 2$  cm celle-ci semble se tasser.

Dans le graphique suivant, nous présentons les simulations diffusionnelles du relargage du flux basique ( $\text{mol OH}/\text{m}^2\text{s}$ ) en utilisant les paramètres du tableau suivant ( $C_0$  en  $\text{kmol}/\text{m}^3$ ).

OH <sup>-</sup>	L/S = 2 cm		L/S = 10 cm	
	Co	D	Co	D
épreuve 1	0,5	$2 \cdot 10^{-11}$	2	$5 \cdot 10^{-12}$
épreuve 2	0,56	$1 \cdot 10^{-11}$	2	$5 \cdot 10^{-12}$



**Figure 44**  
**Flux de OH relargués**

La capacité de neutralisation acide du sol solidifié (étudiée au chapitre 5) donne (pour un  $\text{pH} = 7$ ) 5,25 mmol équivalent acide par gramme de sol solidifié.

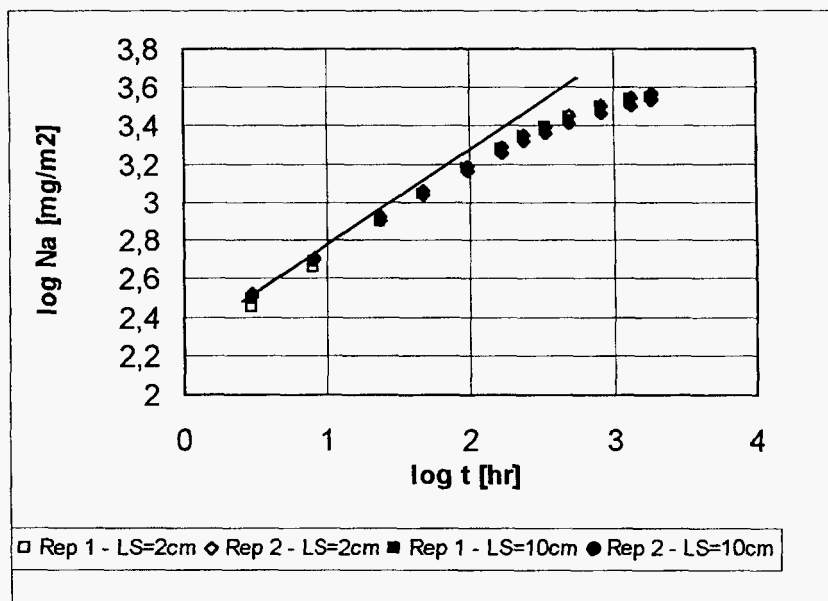
L'estimation par calcul d'un pouvoir basique global (ou capacité basique) du matériau par rapport au pH 7 est de 8,35 kmol OH/m<sup>3</sup> de sol solidifié sec. Cette valeur est logiquement bien supérieure à l'estimation obtenue par l'application du modèle diffusionnel (Co). En effet, la capacité basique du matériau par rapport à pH = 7 (donc bien inférieur à ceux obtenus en lixiviation) est obtenue par des réactions acido-basiques à l'équilibre, partiellement destructrices par rapport aux caractéristiques physiques du matériau.

Les simulations confirment le rôle limitant du faible rapport L/S sur le relargage effectif des espèces sensibles au contexte de la lixiviation.

### 7.3 Relargage du sodium

Le sodium est réputé pour son comportement physico-chimique peu influencé par les conditions de lixiviation. En effet, l'ion sodium a une grande stabilité chimique et une solubilité très importante, qui expliquent son utilisation souvent comme espèce de référence pour les études de lixiviation.

La représentation logarithmique du relargage surfacique cumulé du sodium pour L/S = 2 cm et L/S = 10 cm montre le même comportement, pratiquement indépendant du ratio L/S (dans les limites de temps étudiées).

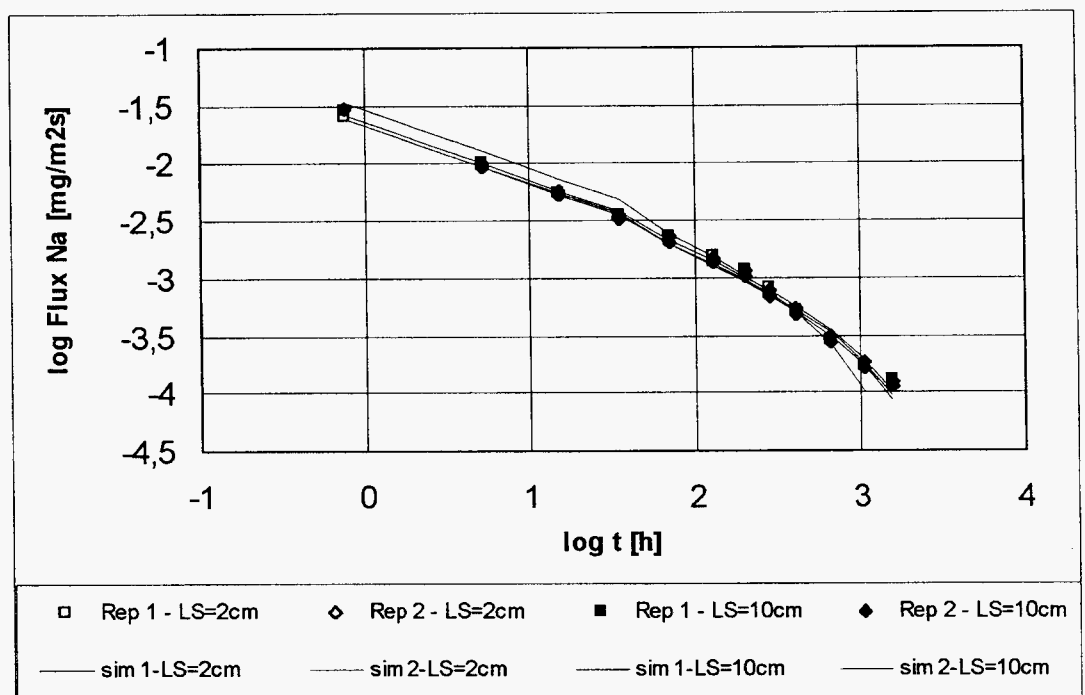


**Figure 45**  
**Relargage cumulé du sodium**

La pente du relargage, égale à 0,5 dans les premières séquences, diminue déjà avant 100 heures de lixiviation. Le phénomène témoigne du début de l'épuisement du sodium. Ceci nous a permis d'utiliser l'identification des paramètres du modèle diffusionnel apparent de relargage du sodium (tableau suivant).

Na	L/S = 2 cm		L/S = 10 cm	
	Co	D	Co	D
éprouvette 1	0,53	$3 \cdot 10^{-11}$	0,54	$2 \cdot 10^{-11}$
éprouvette 2	0,56	$2 \cdot 10^{-11}$	0,52	$2 \cdot 10^{-11}$

La comparaison entre les flux expérimentaux de sodium et les flux simulés est présentée dans le graphique suivant.



**Figure 46**  
Flux de sodium relargués

La concordance simulation/données expérimentales est ici très bonne.

Nous observons, par rapport aux études de lixiviation d'une durée plus longue, que le "flux résiduel" du relargage du sodium n'est pas encore installé.

Les paramètres du relargage diffusionnel apparent identifiés pour le comportement du sodium montrent, eux aussi, que la variation du L/S = 2 cm à 10 cm n'influe pas sur la lixiviation du sodium (Co et D pratiquement identiques).



## 7.4 Relargage du potassium

La représentation logarithmique de la dynamique du relargage surfacique cumulé du potassium montre un comportement très proche de celui du sodium.

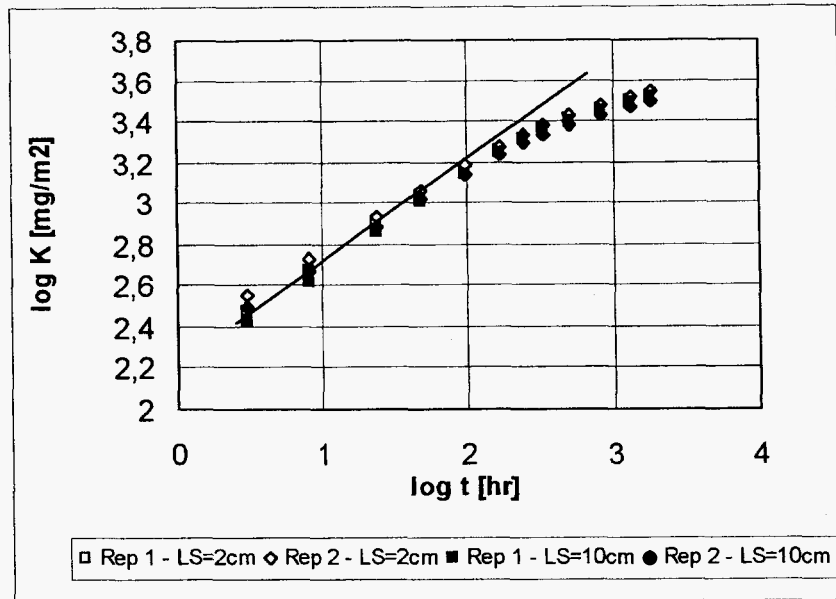


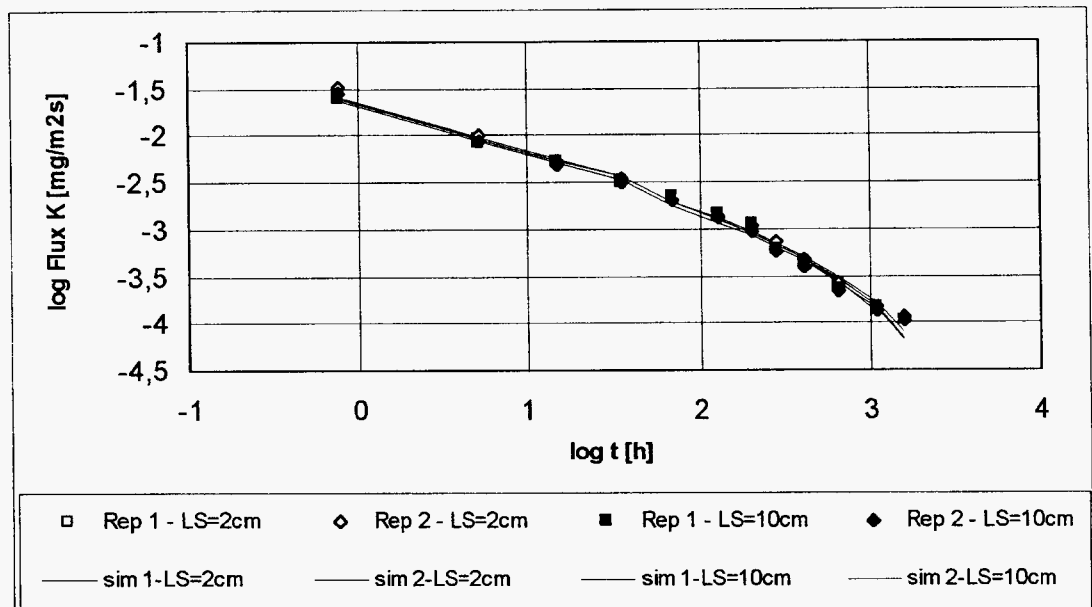
Figure 47  
Relargage cumulé du potassium

Le ratio L/S n'influe pas sur la lixiviation du potassium. Le très faible écart observé pour une des éprouvettes (L/S = 2 cm) peut être facilement justifié par une différence d'homogénéité – une dissolution initiale plus importante. Analogie au comportement du sodium, après une dynamique en pente + 0,5 jusqu'à environ 100 heures de lixiviation, la pente du relargage cumulé du potassium commence à diminuer nettement.

L'application du modèle diffusionnel apparent pour le transfert en solution par lixiviation du potassium a conduit aux estimations paramétriques suivantes.

Potassium	L/S = 2 cm		L/S = 10 cm	
	Co	D	Co	D
épreuve 1	0,5	$3 \cdot 10^{-11}$	0,5	$2 \cdot 10^{-11}$
épreuve 2	0,5	$2 \cdot 10^{-11}$	0,45	$2 \cdot 10^{-11}$

Les simulations des flux de potassium relargués par les quatre éprouvettes sont présentées dans le graphique suivant.



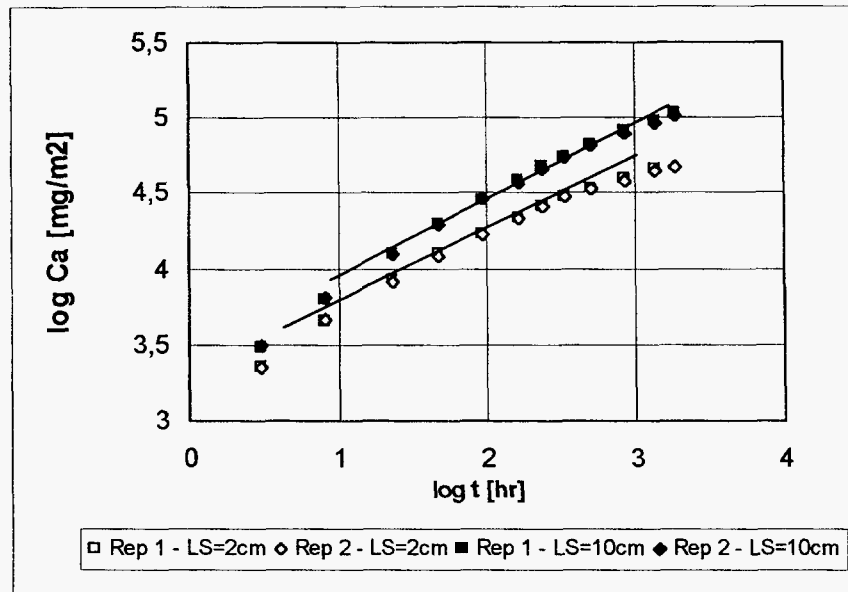
**Figure 48**  
**Flux de potassium relargués**

On observe là aussi la bonne concordance entre les simulations et les résultats expérimentaux. Comme dans le cas du sodium, les limites expérimentales du ratio L/S de lixiviation (2 et 10) n'influent pas sur le relargage du potassium.

## 7.5 Relargage du calcium

Contrairement à ce qui a été observé lors de l'évaluation de l'eau des pores initiale, l'analyse chimique des lixiviats fait apparaître que la fraction soluble relarguée par les éprouvettes est majoritairement constituée de composés du calcium.

La représentation logarithmique du relargage cumulé du calcium montre comme pour le cas de la fraction soluble, deux niveaux distincts de relargage : plus important pour L/S = 10 cm que pour L/S = 2 cm.



**Figure 50**  
**Relargage cumulé du calcium**

La pente du relargage cumulé du calcium, plus importante dans les premières séquences de lixiviation, se stabilise ensuite à + 0,5 et commence à peine à fléchir en fin de suivi expérimental, surtout pour L/S = 2 cm.

Le comportement à la lixiviation du calcium correspond au modèle diffusionnel apparent. Cependant, nos études de solubilité ont clairement confirmé les données de la littérature : la solubilité du calcium dépend fortement des conditions de pH, surtout pour la région des pH alcalins.

En effet, l'étude de l'eau des pores montre que dans la solution initiale dans le système poreux, la concentration en calcium est pratiquement nulle.

Pour ces raisons, nous avons préféré l'application du modèle à front rentrant pour l'interprétation et la simulation du relargage du calcium, car il intègre la dissolution progressive en fonction des conditions locales évolutives. Il permet également le calcul du profil de pH du à la dissolution de la chaux et au transport diffusionnel des ions à travers la porosité ouverte de la matrice.

Le modèle a été présenté lors des étapes précédentes de l'étude. Les principaux paramètres utilisés pour la simulation du flux relargué de calcium (graphique suivant) sont :

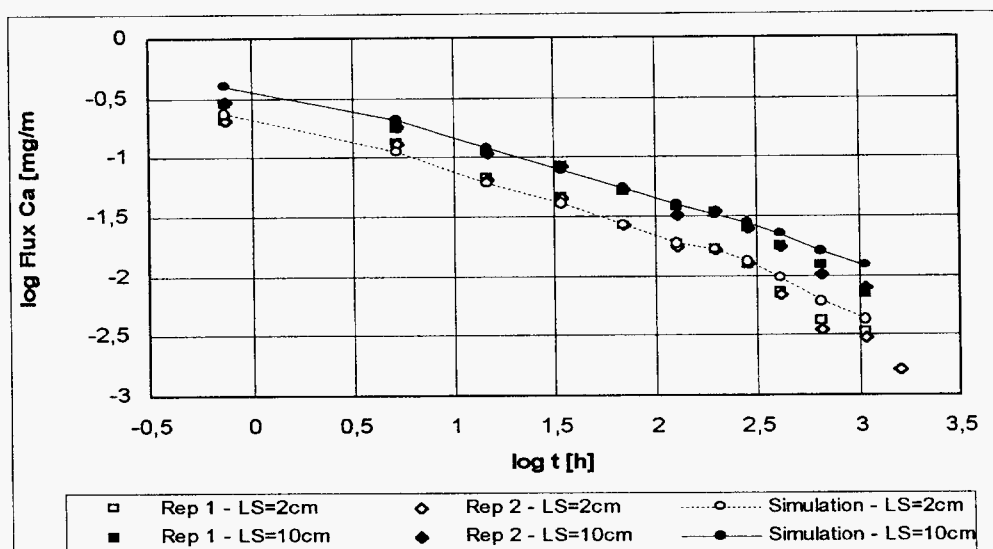


Figure 50  
Flux de calcium relargués

porosité ouverte : 31 %  
 concentration de la chaux :  $55 \text{ kg/m}^3$   
 coefficient apparent de diffusion :  $4,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$   
 coefficient d'activité en solution : 1

Le calcul de simulation fait apparaître que le contenu en chaux lixivié est d'environ 0,3 % du contenu total considéré, ce qui correspond à une progression du front de solubilisation d'environ 4 mm de la surface vers l'intérieur des éprouvettes.

Le relargage simulé de la chaux permet également de simuler l'évolution du pH des lixiviats. Le graphique suivant présente la comparaison entre les valeurs expérimentales du pH et les valeurs calculées à partir du relargage de chaux.

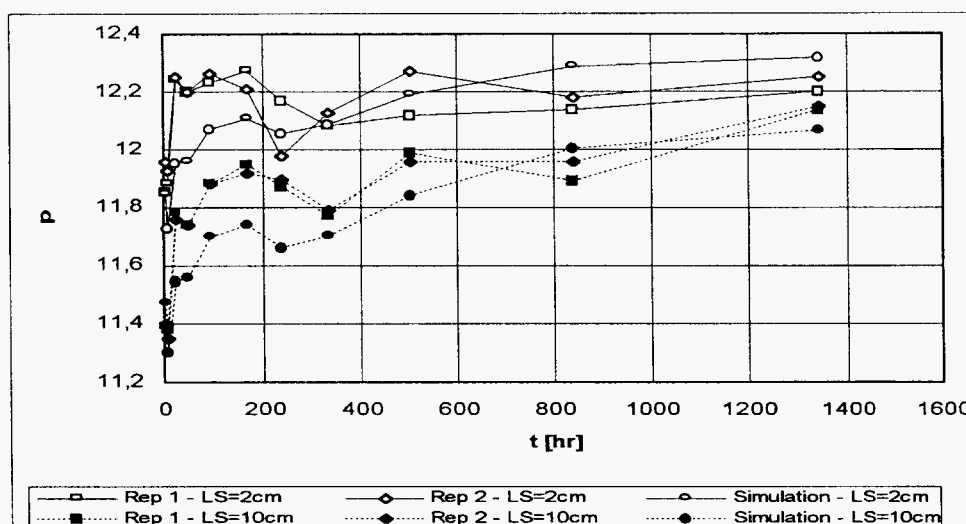


Figure 51  
pH

Le choix des paramètres du modèle permet de bien décrire l'évolution du pH en prenant en compte uniquement le relargage de la chaux.

Cependant, l'analyse des lixiviats prouve que d'autres équilibres chimiques seraient à prendre en compte (en plus de celui de la dissolution de la chaux) notamment pour l'explication du pH au moins dans les premiers temps de lixiviation.

## 7.6 Relargage du plomb

### 7.6.1 Lixiviation à l'eau déminéralisée

La représentation graphique logarithmique du relargage surfacique cumulé du plomb (graphique suivant) illustre l'influence faible du rapport  $L/S = 2$  cm et  $L/S = 10$  cm sur la lixiviation du plomb.

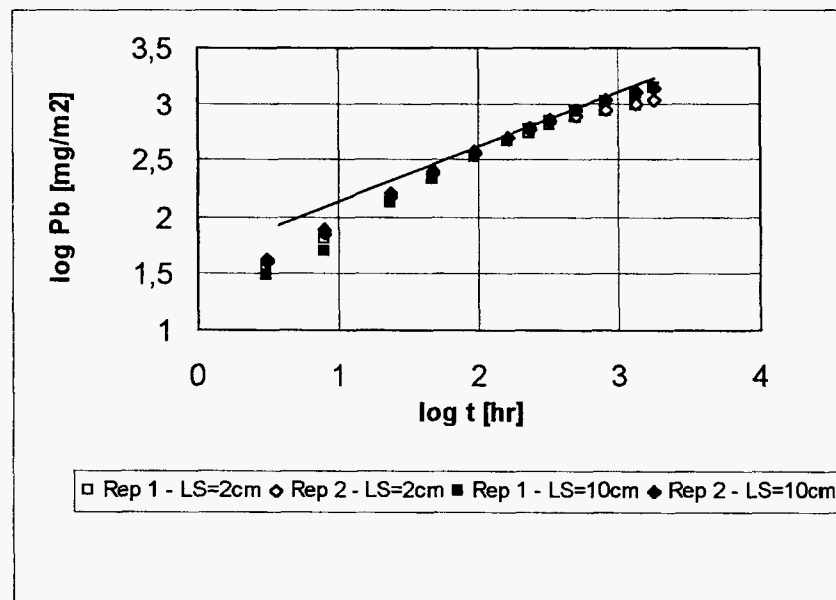


Figure 52  
Relargage cumulé du plomb

En effet, il y a une faible différence entre les mises en solution cumulées du plomb à  $L/S = 2$  cm et  $L/S = 10$  cm, qui apparaît surtout en fin de suivi expérimental.

Dans les premières 100 heures de lixiviation, les éprouvettes mettent en solution le plomb avec une dynamique supérieure à un simple relargage diffusionnel : sur la représentation logarithmique, la pente de la masse cumulée est supérieure à 0,5. La pente du relargage se stabilise ensuite à 0,5 pour fléchir en fin de suivi expérimental surtout pour  $L/S = 2$  cm.

L'application du modèle couplé dissolution-diffusion pour l'interprétation des résultats de la lixiviation du plomb nécessite l'estimation de la dépendance de la

solubilité du plomb en fonction du pH. Pour l'équation de la dépendance solubilité/pH, nous avons utilisé les résultats du test de solubilisation en conditions stationnaires, notamment les concentrations en plomb dans les solutions alcalines (pH > 10).

Le polynôme de régression obtenu pour la solubilisation du plomb est :

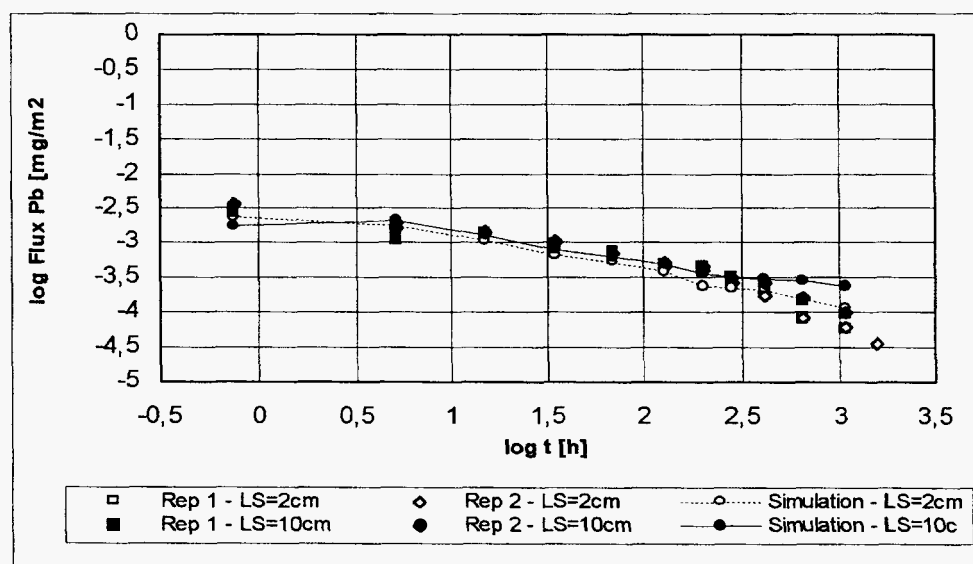
$$\text{solubilisation} = 0,06 (\text{pH})^3 - 0,75 (\text{pH})^2 + 2,72 \text{ pH} - 5,13.$$

Il a été utilisé pour calculer, en fonction du pH local dans le système des pores, la solubilisation du plomb.

Les valeurs des paramètres physiques nécessaires à la simulation ont été les mêmes que pour la simulation du relargage du calcium.

La concentration en plomb du sol solidifié a été estimée à 60 kg/m<sup>3</sup> et son coefficient apparent de diffusion est du même ordre que celui du calcium (6,5.10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s).

Dans le graphique suivant, nous présentons les résultats de simulation du flux de plomb relargué comparé aux résultats expérimentaux.



**Figure 53**  
**Flux de plomb relargués**

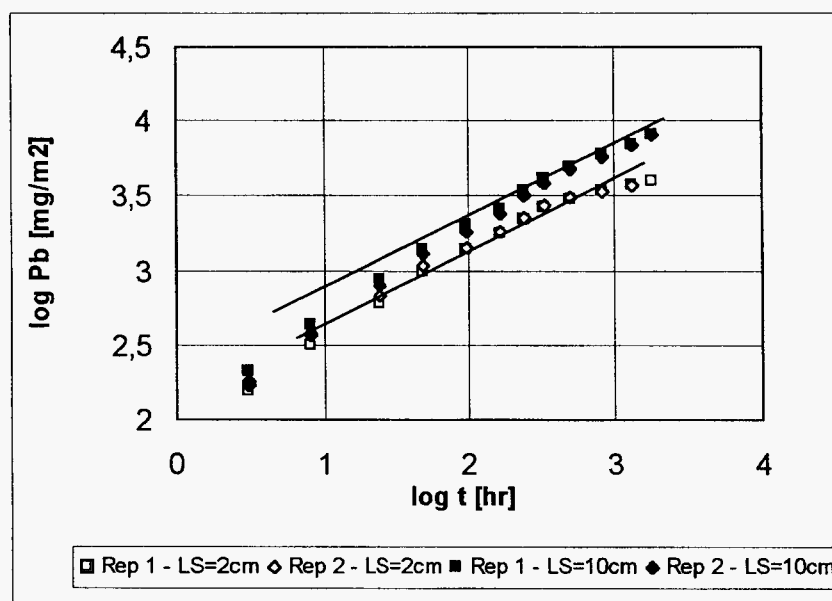
Le bilan fait apparaître qu'une proportion négligeable (environ 0,004 % du contenu) du plomb a été lixivié pendant la période de temps suivie. De ce fait, on ne peut pas parler encore du déplacement de la zone de dissolution du plomb de la surface de contact vers l'intérieur des éprouvettes.

En conclusion, le relargage du plomb est encore un phénomène de surface, contrôlé essentiellement par le pH de la solution en contact avec le matériau. Et celui-ci évolue en fonction du relargage du "pouvoir basique" du matériau et des conditions de lixiviation (renouvellement de l'eau, composition du lixiviant etc).

### 7.6.2 Lixiviation en milieu alcalin

Le milieu alcalin utilisé comme lixiviant se doit d'avoir une très faible influence sur la matrice lixiviée. En effet, la composition choisie pour le lixiviant devrait être très proche de celle de l'eau des pores du solidifiat : les gradients de concentration souhaités entre la solution du système poreux et le lixiviant, notamment pour le cas du sodium, potassium et calcium, sont très faibles.

Les lixiviats ( $L/S = 2$  cm et  $L/S = 10$  cm) ont des valeurs de pH très voisines pour les deux séries. Selon nos études de solubilisation du plomb en fonction du pH, l'écart de la solubilité du plomb est négligeable entre les deux séries de lixiviations. Par conséquent, les deux niveaux de relargage surfacique cumulé de plomb sont dus à l'effet du volume de lixiviat, plus grand pour  $L/S = 10$  cm. Le graphique logarithmique du relargage surfacique cumulé du plomb présente un phénomène plus dynamique dans les premières séquences de lixiviation, surtout pour  $L/S = 10$  cm.

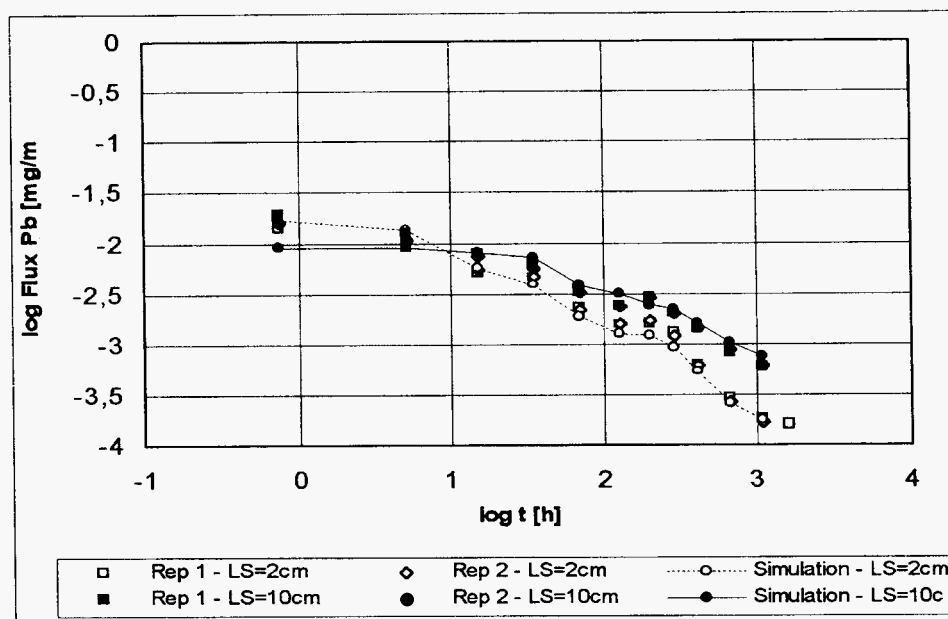


**Figure 54**  
**Relargage cumulé de plomb (lixiviation milieu alcalin)**

La dynamique installée ensuite pour le relargage du plomb obéit à une pente de + 0,5 dans le cas de la série  $L/S = 10$  cm, pour diminuer faiblement pour la série  $L/S = 2$  cm, après 1 000 heures de lixiviation.

L'application d'une simulation diffusionnelle apparente pour le relargage du plomb dans ce cas serait à la limite possible puisque la solubilité ne devrait théoriquement pas évoluer. Cependant, la dissolution du plomb est tout de même limitée (équilibre en une phase dissoute et une phase solide) ce qui correspond au modèle à front rentrant.

Dans le graphique suivant, nous présentons la comparaison du flux simulé et du flux expérimentalement obtenu pour le relargage du plomb (lixiviation en milieu alcalin).



**Figure 55**  
Flux de plomb (lixiviation en milieu alcalin)

Par rapport au cas de la lixiviation à l'eau déminéralisée, nous avons considéré la diminution de la porosité du matériau à 21 %. Ceci se justifie par un faible relargage des solubles et pas de relargage de calcium.

Ainsi, pour un coefficient apparent de diffusion du plomb de l'ordre de  $6.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , on arrive en fin de suivi expérimental à relarguer 0,018 % du contenu total en plomb et de simuler la position du front de dissolution du plomb à une épaisseur de 0,112 mm de la surface des éprouvettes. On constate que le front de dissolution n'arrive pratiquement pas à progresser vers le cœur des éprouvettes.

## **7.7 Comparaison des résultats de lixiviations monolithiques réalisées à l'INSA et à Rutgers**

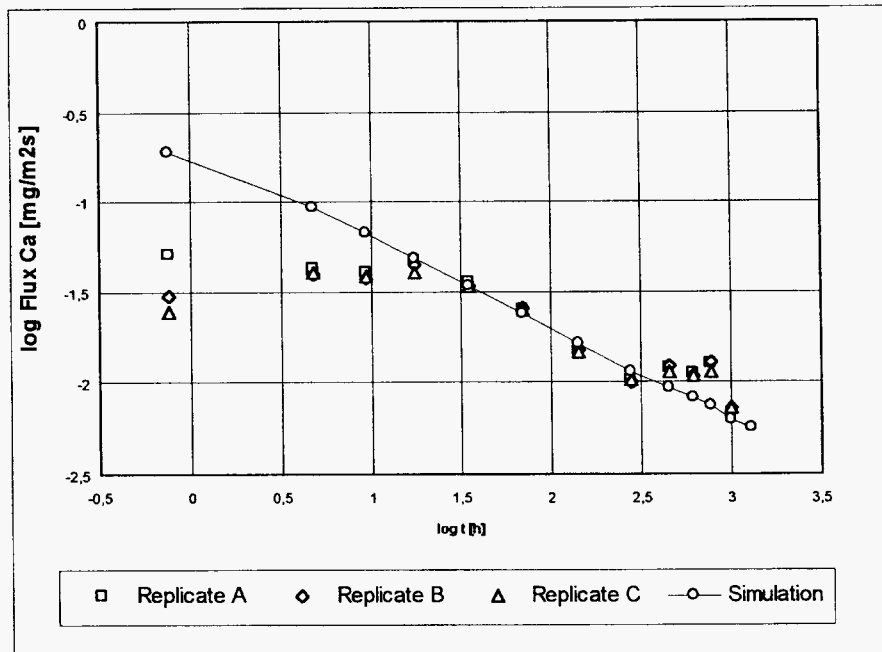
A partir du même sol pollué en plomb, deux solidifications légèrement différentes (notamment en ce qui concerne la formule et le liant utilisé) ont été mises en œuvre.

A l'époque à laquelle nous avons travaillé sur l'interprétation des données obtenues à l'INSA, nous disposions essentiellement des résultats du dosage du calcium et du plomb dans les trois séries de lixiviats Rutgers.

Le flux de calcium relargué montre un comportement que nous avons observé dans le cas d'autres programmes de recherche. Nous pensons qu'il est spécifique à un empêchement initial du relargage de calcium dû probablement à une carbonatation en surface des éprouvettes. L'hypothèse reste à confirmer par la comparaison avec le relargage des éléments facilement solubles, comme par

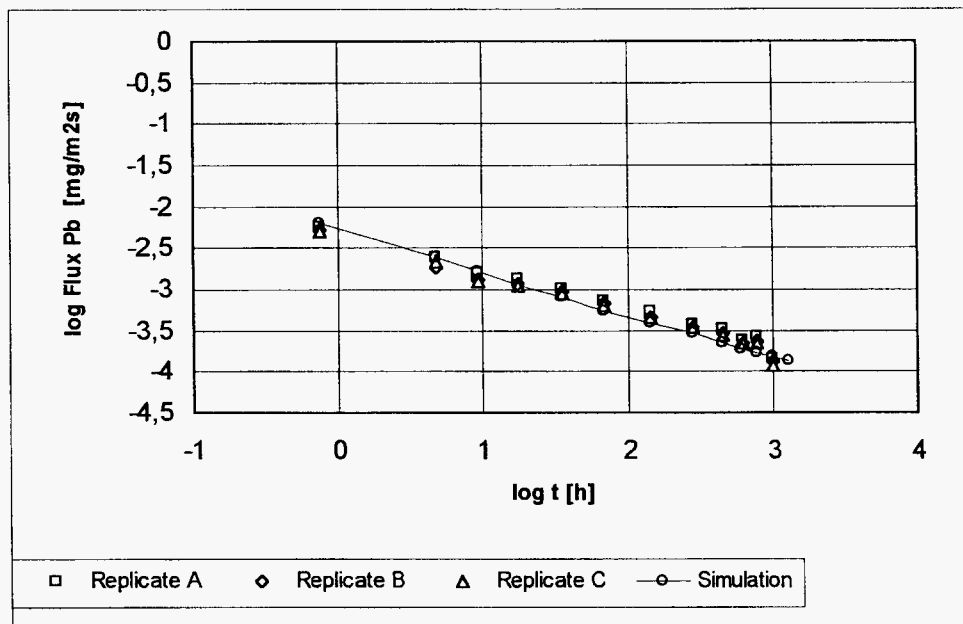


exemple le sodium, qui devrait être moins influencé par l'état de carbonatation de la surface du contact.



**Figure 56**  
Flux de calcium (Rutgers) (lixiviation à l'eau)

La simulation du relargage du calcium et respectivement du plomb (graphique suivant) se fait par l'utilisation du même code de calcul, spécifique au modèle couplé dissolution-diffusion (thèse Florence Sanchez).



**Figure 57**  
Flux de plomb (Rutgers) (lixiviation à l'eau)

L'équation de régression pour la dépendance de la solubilité du plomb en fonction du pH est la même (point 8.6.1), car elle a été obtenue par l'utilisation simultanée des données expérimentales des deux programmes.

Les coefficients d'activité en solution sont considérés également unitaires (comportement idéal).

Le coefficient apparent de diffusion utilisé pour la simulation du relargage du calcium et du plomb a été le même, de  $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

La concentration initiale en chaux a été considérée à  $20 \text{ kg/m}^3$  et celle de plomb de  $60 \text{ kg/m}^3$ .

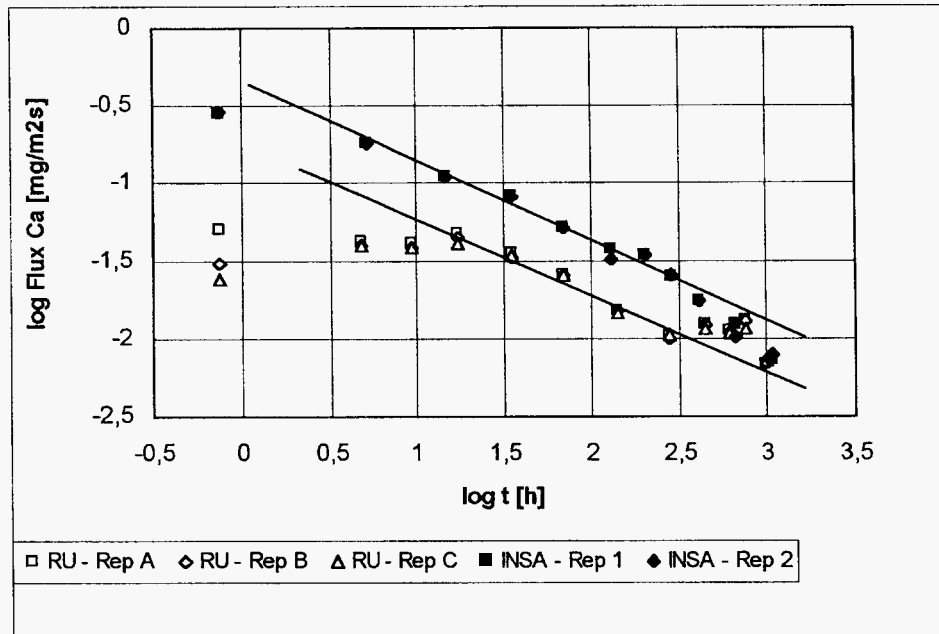
Le bilan massique en fin de simulation permet de calculer que 0,783 % du calcium et respectivement 0,006 % du plomb total sont relargués.

Si le front de dissolution du plomb reste à la surface des éprouvettes, le calcul simule la position du front de dissolution de la chaux à 5 mm de la surface des éprouvettes.

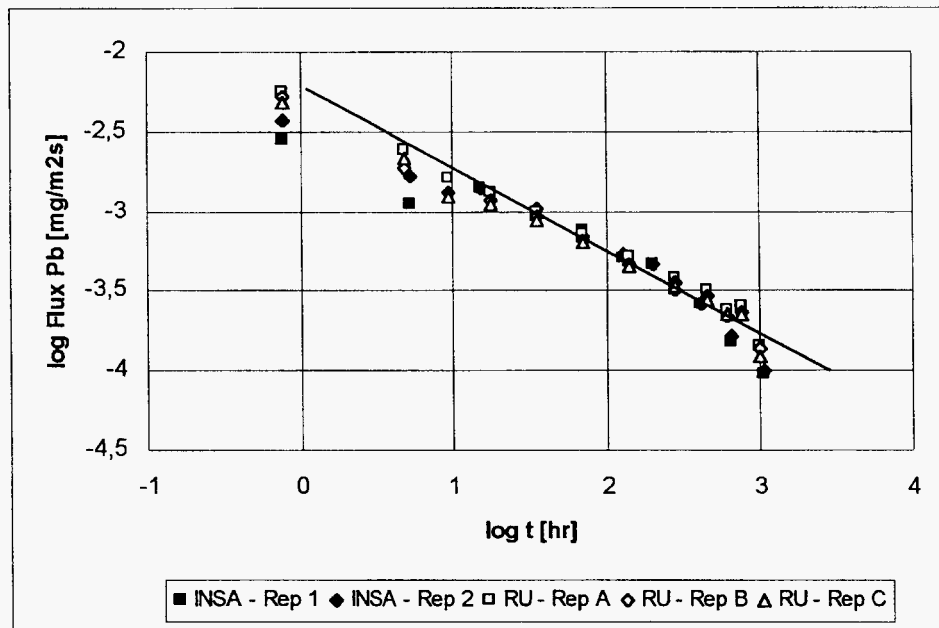
Les deux graphiques suivants synthétisent les résultats de la lixiviation du calcium et du plomb obtenus à Rutgers et à l'INSA.

Si le flux de calcium lixivié par les éprouvettes INSA est plus important et sa dynamique est plus proche d'une pente  $- 0,5$  que celui relargué par les éprouvettes Rutgers, les flux de plomb relargués dans les deux séries de tests de lixiviation sont très proches les uns des autres.

Après une période de maturation (plus longue qu'à l'INSA), le sol solidifié à Rutgers a été également suivi du point de vue de son comportement à la lixiviation à l'eau déminéralisée. Le protocole de lixiviation mis en place à Rutgers a été similaire au protocole mis en route à l'INSA ( $L/S = 10 \text{ cm}$ ). Trois éprouvettes ont été suivies en parallèle.



**Figure 58**  
**Flux de calcium lixiviés – Comparaison POLDEN/Rutgers**



**Figure 59**  
**Flux de plomb lixiviés – Comparaison POLDEN /Rutgers**

En fin de suivi expérimental, il semblerait que les flux de calcium relargués obtenus de part et d'autre se rejoignent de plus en plus.

Cette comparaison permet également d'observer que le relargage du plomb ne dépend pas explicitement et uniquement de la lixiviation du calcium contenu dans l'eau des pores par la dissolution de la chaux de la matrice. En effet, les flux de calcium sont plus différents que les flux de plomb relargués.

## **8 Conclusions**

La démarche expérimentale mise au point lors des étapes précédentes de notre programme de recherche a été validée dans le cas de l'étude du comportement à la lixiviation d'un sol sableux pollué en plomb, solidifié à l'aide de CPA. Elle se caractérise par la succession de plusieurs étapes expérimentales.

### **8.1 Caractérisation du pouvoir acido-basique et de la solubilisation des éléments en fonction du pH**

Le test a été appliqué tant sur le sol que sur le sol solidifié est conforme au projet de norme "influence du pH en conditions stationnaires – méthode ANC" (CEN TC 292 WG6). Une étude spécifique complémentaire a été menée à POLDEN concernant les couples granulométrie/temps de contact. Ainsi, pour la granulométrie inférieure à 1 mm, trois temps de contact ont été utilisés : 24 heures, 48 heures et 7 jours. L'étude réalisée en parallèle à Rutgers University a été menée sur des échantillons broyés en dessous de 300  $\mu\text{m}$  et mis en contact pendant 24 heures avec la solution. Les résultats expérimentaux montrent que dans le cas du sol et dans une moindre mesure du sol solidifié, les temps plus longs sont à favoriser. Les systèmes physico-chimiques sont ainsi plus proches de leur équilibre. En effet, les résultats à 7 jours/1mm sont équivalents aux résultats à 1 jour/300  $\mu\text{m}$ .

On constate une différence de comportement entre le sol non traité, qui a été soumis depuis longtemps à la lixiviation par la pluie et par conséquent dont les constituants actuels sont plus stables, donc plus difficilement mobilisables, et le même sol solidifié pour lequel les équilibres sont obtenus rapidement par simple neutralisation acido-basique du réactif et du liant.

On peut donc en conclure sur la nécessité d'une adaptation du choix des paramètres, notamment de la granulométrie et du temps de contact en fonction des caractéristiques des types de matériaux utilisés dans le test.

Les tests réalisés à POLDEN et Rutgers donnent les mêmes résultats expérimentaux attestant des bonnes répétabilité et reproductibilité de la méthode (ainsi que de l'homogénéité des échantillons).

Le sol solidifié, contrairement au sol, se caractérise par un important pouvoir basique. Les métaux alcalins (sodium et potassium) montrent une solubilisation peu influencée par le pH.

La solubilisation du calcium est contrôlée par le pH (comportement "classique") : elle diminue nettement pour les  $\text{pH} > 12$ .

Les résultats de solubilisation font apparaître une apparente stabilisation du zinc par la solidification à base de CPA.

Les niveaux de solubilisation du zinc et de l'arsenic sont très faibles pour les pH alcalins. Ceci explique l'absence de leur relargage dosable dans le cas de la lixiviation dynamique des monolithes.

Le comportement du plomb quant à lui fait apparaître une importante disponibilité très dépendante du pH, conformément à son fort caractère amphotère.

Les niveaux de solubilisation du plomb par le sol et le sol solidifié sont très proches pour les intervalles de pH de 5 à 8 et respectivement supérieurs pour le sol jusqu'à 11-12, pour redevenir du même ordre aux pH les plus basiques. Pour les pH très acides (< 5) les niveaux de solubilisation du plomb par le sol sont supérieurs à ceux du sol solidifié, même en tenant compte de l'effet de dilution par solidification. Quant au minimum de solubilisation du plomb, il se modifie par la solidification du sol (pH = 8 et concentration d'environ 0,1 ml/g) au sol solidifié (pH = 9-10 et concentration de 0,05-0,01 ml/g).

On peut donc parler, pour le cas du plomb également, d'une apparente stabilisation par solidification du plomb contenu dans le sol mais dépendante de la gamme de pH.

Les résultats du test de solubilisation des polluants en fonction du pH sont utiles à plusieurs niveaux. Ainsi ils sont directement utilisables dans la modélisation du comportement à la lixiviation, notamment dans le calcul de la variation de la solubilisation locale dans le système poreux, en fonction du pH.

Ils peuvent également être directement utilisés dans la prévision du relargage, par exemple dans les scénarios de lixiviation en milieu confiné et avec un très faible taux de renouvellement du lixiviant.

## **8.2 Estimation de la composition initiale de l'eau des pores**

L'estimation de la composition initiale de l'eau des pores du matériau poreux saturé demande deux types d'informations : la première concerne la porosité ouverte du matériau, accessible à l'eau, et la deuxième concerne l'évolution en fonction de la diminution du rapport liquide/solide de la composition de la solution en "équilibre" avec le matériau finement broyé.

L'estimation de la porosité ouverte à la lixiviation du sol solidifié a été réalisée par l'application du test de la capacité d'absorption de l'eau, CAE. Le résultat obtenu (porosité volumique ouverte de l'ordre de 30 %) est cohérent avec les données de littérature disponibles pour cette classe de matériaux.

La composition de l'eau des pores de la matrice contenant le sol solidifié est une solution très basique, à fortes teneurs en alcalins et en plomb et respectivement à très faible teneur en calcium. Elle a été estimée par extrapolation des résultats expérimentaux. Les valeurs sont en cohérence avec les niveaux de solubilisation obtenus dans le test d'influence du pH, ainsi qu'avec les données de littérature.

Les résultats obtenus sont utilisés dans la modélisation du relargage par lixiviation (calcul du transfert diffusionnel du calcium et du plomb par le modèle à

front rentrant). Cette partie de l'étude montre également que la première étape de lixiviation est contrôlée par le relargage des éléments alcalins, plus solubles que le calcium. C'est ainsi que le pH initial est supérieur au pH de saturation du système chaux/eau.

### **8.3 Étude du comportement à la lixiviation dynamique des matériaux poreux monolithiques**

Les éprouvettes de sol solidifié ont été soumises à quatre scénarios de lixiviation. Ainsi, deux rapport volume lixiviant/surface d'échange de l'éprouvette ( $L/S = 2$  et  $10$  cm) et deux compositions du lixiviant (eau déminéralisée et un milieu alcalin de composition  $0,24$  g de NaOH,  $0,45$  g de KOH et  $1$  g de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pour un litre d'eau déminéralisée) ont été utilisées.

Nous observons que le scénario de lixiviation influe d'une manière déterminante sur le comportement et le relargage des éléments solubles contenus.

#### **Rapport L/S**

Ainsi, le rapport  $L/S = 10$  cm donne une fraction soluble globale cumulée en fin de lixiviation à l'eau déminéralisée de  $2,5$  % contre  $1$  % pour  $L/S = 2$  cm. Les limitations de relargage observées pour  $L/S = 2$  cm s'expliquent par les concentrations élevées probablement proches de la saturation pour certaines espèces (notamment le plomb) dans la solution, dues au volume 5 fois plus faible dans le cas  $L/S = 2$  cm par rapport à  $L/S = 10$  cm. Cependant, le relargage des alcalins n'est pas différent pour les deux rapports  $L/S$ , en accord avec leur comportement physico-chimique faiblement dépendant de la composition de la solution et leur solubilité élevée. Le rapport  $L/S$  influe également (et dans le même sens) les relargages observés en milieu alcalin.

#### **Composition du lixiviant**

La composition du lixiviant influe sur le relargage des espèces. Ainsi, le milieu alcalin limite très fortement le relargage du sodium et augmente sensiblement le relargage du plomb. Par ailleurs, on constate une diminution de sa concentration en potassium, probablement à cause d'un transfert vers la matrice.

L'étude du comportement à la lixiviation confirme la nécessité de la prise en compte de la spécificité chimique du polluant vis-à-vis de la nature du lixiviant lors de l'étude de son relargage.

## **8.4 Modélisation du comportement à la lixiviation des éprouvettes monolithiques**

Les résultats de lixiviation ont été interprétés à l'aide des modèles développés dans les étapes précédentes de nos programmes, à savoir :

- a) le modèle diffusionnel apparent "pur" appliqué aux éprouvettes de volume fini ;
- b) le modèle couplant la dissolution locale dans le système poreux avec le transport diffusionnel de l'espèce à travers le système poreux.

Le premier modèle a été utilisé pour la simulation du relargage des alcalins, mais aussi de la fraction soluble globale et du "pouvoir basique global" (les ions  $\text{OH}^-$ ) du matériau.

Le deuxième modèle a été appliqué à l'interprétation du comportement du calcium et du plomb. Les résultats rendent compte de manière satisfaisante de l'évolution des phénomènes, même si les modèles ne sont pas complètement adaptés pour tous les scénarios (par exemple la condition nulle à l'interface solide/liquide pour la fraction soluble, couplage de la dissolution du plomb uniquement avec l'évolution du pH liée au relargage du calcium, etc).

En conclusion, un travail d'adaptation et de formalisation des modèles reste à accomplir pour les rendre facilement applicables à des scénarios réels de stockage ou de valorisation de matrices poreuses.

# **Annexes**

## **Annexe 1**

Sol : capacité de neutralisation et solubilisation

## **Annexe 2**

Caractéristiques physiques des éprouvettes de sol solidifié

## **Annexe 3**

Sol solidifié : capacité de neutralisation acide et solubilisation

## **Annexe 4**

Étude de l'eau des pores du sol solidifié

## **Annexe 5**

Lixiviation à l'eau déminéralisée (L/S = 2 cm)

## **Annexe 6**

Lixiviation à l'eau déminéralisée (L/S = 10 cm)

## **Annexe 7**

Lixiviation en milieu alcalin (L/S = 2 cm)

## **Annexe 8**

Lixiviation en milieu alcalin (L/S = 10 cm)



**Annexe 1 : Sol - Capacité de neutralisation et solubilisation**

Masse Sol (g)	Temps contact	ml HNO3 0,1N	ml NaOH 0,1N	pH	Cond (uS/Cm)	EH (mV/EHN)	Pb (mg/l)	As (mg/l)	Zn (mg/l)	Ca (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)
10,51	7j	25	0	4,88	2138	548	991	0,06	37,80	123	4,9	6
10,51	7j	10	0	5,61	905	501	71,1	0,00	19,10	96,4	4,4	4,6
10,50	24h	5	0	7,15	606	451	4,5	0,01	2,90	79,5	3,8	3,6
10,51	48h	5	0	7,16	544	444	3	0,07	2,90	63,2	3,7	3,7
10,50	7j	5	0	6,68	535	460	1,8	0,03	1,50	63,1	4,2	3,8
10,51	7j	2	0	7,32	289	434	0,4	0,03	0,09	31,2	3,8	2,3
10,50	24h	0	0	9,08	124	356	0,28	0,03	0,02	14,1	3,1	1,6
10,50	48h	0	0	8,26	109	376	0,24	0,03	0,05	10,4	3	1,6
10,50	7j	0	0	7,28	135	440	0,17	0,05	0,02	14,4	3,7	1,8
10,50	7j	0	2	8,44	180	406	0	0,07	0,01	4,5		1,7
10,51	24h	0	4	9,7	240	301	1,2	0,02	0,13	1,7		1,3
10,50	48h	0	4	9,48	269	345	1,2	0,03	0,09	1,4		2,5
10,51	7j	0	4	9,19	269	373	0,7	0,01	0,06	1,6		1,9
10,51	7j	0	16	10,22	888	308	2,8	0,06	0,23	1,5		2
10,51	7j	0	25	10,53	1429	305	5,2	0,03	0,47	2,5		2,6

**Annexe 2 : Caractéristiques physiques des éprouvettes de sol solidifié**

Temps (jour)	Epreuve 1		Epreuve 2		Epreuve 3	
	m épr 1(g)	m épr 2(g)	m épr 2(g)	m épr 3(g)	m épr 3(g)	m épr 3(g)
0	59,98	58,83	58,83	60,57	60,57	60,57
3	51,65	50,76	50,76	52,13	52,13	52,13
4	51,58	50,68	50,68	52,06	52,06	52,06
5	51,45	50,55	50,55	51,94	51,94	51,94
6	51,39	50,49	50,49	51,88	51,88	51,88
12	51,38	50,47	50,47	51,87	51,87	51,87
13	51,39	50,48	50,48	51,88	51,88	51,88
14	51,37	50,45	50,45	51,85	51,85	51,85
20	51,31	50,40	50,40	51,80	51,80	51,80
21	51,31	50,39	50,39	51,80	51,80	51,80
25	51,30	50,39	50,39	51,79	51,79	51,79

	Epreuve 1	Epreuve 2	Epreuve 3	moyenne
dimensions, cm	4,03*3,94*2,04	3,93*3,96*2,04	3,92*4,02*2,06	
humidité, %	16,91	16,74	16,94	16,87
densité hum	1,85	1,85	1,87	1,86
densité seche	1,58	1,59	1,60	1,59

	Solubles, mg/l	M précip, mg	M humide (g)	CAE, %
Epreuve 1	412,5	0,03	60,87	19,46
Epreuve 2	396	0,04	59,66	19,19
Epreuve 3	405,5	0,02	61,42	19,39
moyenne		0,03	60,65	19,35

**Annexe 3 : Sol solidifié : capacité de neutralisation acide et solubilisation**

Masse Solidifié (g)	Temps contact	ml HNO3 0,1N	pH	Cond (uS/Cm)	EH (mV/EHN)	Pb (mg/l)	As (mg/l)	Zn (mg/l)	Ca (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)
11,50	7j	46	9,01	32340	355	0	0,05	0,03	9322	37,7	30
11,51	24h	42	7,45	27362	434	0,2	0,05	0,03	8127	35,5	30,7
11,51	48h	42	8,11	29753	399	0,05	0,07	0,03	8452	36,8	29,6
11,50	7j	42	8,74	29820	377	0,03	0,07	0,01	8129	36,1	29,8
11,51	7j	40	10,63	27136	284	0,008	0,06	0,01	7744	36,7	30
11,51	7j	37	10,87	25099	265	0,06	0,07	0,01	6940	35,2	31,1
11,51	24h	34	10,27	23520	311	0,07	0,04	0,01	6554	32,9	28,9
11,50	48h	34	10,93	25882	245	0,07	0,02	0,02	6548	32,6	28,5
11,51	7j	34	10,95	22862	267	0,11	0,05	0,02	6296	34,5	30,1
11,50	7j	30	11,27	20973	246	0,63	0,01	0,02	5450	34,1	32,8
11,51	7j	26	11,4	17968	234	1,14	0,03	0,01	4595	33,7	32,8
11,51	7j	22	11,57	15447	227	1,86	0,06	0,01	3946	33,1	33,6
11,50	7j	10	12,17	8835	208	10,5	0,02	0,02	2068	30,9	31
11,50	24h	0	12,76	6927	166	37,1	0,03	0,06	771	26,7	25,7
11,51	48h	0	12,73	7171	165	38,7	0,03	0,02	752	26,6	25,8
11,50	7j	0	12,72	6613	181	36,9	0,02	0,03	735	29,6	28,5

Masse Solidifié (g)	Temps contact	ml HNO3 1N	pH	Cond (uS/Cm)	EH (mV/EHN)	Pb (mg/l)	As (mg/l)	Zn (mg/l)	Ca (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)
11,50	7j	72	2,02	45715	623	1351	0,05	32,54	13670	47,39	50,41
11,51	24h	70	3,26	44342	596	1600	0,03	30,88	12650	44,34	49,37
11,50	48h	70	3,39	43263	584	1631	0,01	29,94	12790	43,11	50,68
11,50	7j	70	1,69	41560	629	1029	0,02	29,29	12090	47,12	45,27
11,51	7j	67	2,34	40339	593	934	0,02	29,88	12070	44,24	44,51
11,50	7j	62	3,77	39018	516	360,2	0,01	25,49	11870	45,76	44,32
11,50	24h	55	3,79	35966	537	990,3	0,01	23,75	9569	38,45	42,84
11,51	48h	55	4,61	36295	488	738,9	0,01	24,86	10000	41,52	46,96
11,51	7j	55	5,99	35638	454	4,239	0,01	2,61	9945	42,58	36,56

**Annexe 4** : Etude de l'eau des pores du sol solidifié

ratio L/S [ml/g hum]	ratio L/S [ml/g sec]	pH	Conductivité [uS/cm]	Eh [mV/EHN]	Na [mg/l]	K [mg/l]	Ca [mg/l]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	As [mg/l]
0,3	0,56	12,73	10797	149	588	461	350	42	0,00	0
0,5	0,80	12,7	9320	153	370	299	495	36,9	0,05	0
1	1,41	12,63	8136	148	211	181	602	35,8	0,04	0
2	2,61	12,6	7613	153	114	106	662	33,3	0,04	0,04
5	6,22	12,55	7180	157	48	45,6	731	32,8	0,10	0,01

**Annexe 5** : Lixiviation à l'eau déminéralisée (L/S = 2 cm)

Référence: 444H2O 2.1

Lixiviation : eau

Masse humide : 118,02g

Masse eau : 195,53g

L/S : 2 cm

Dimensions : 4\*4,05\*4,06

Surface : 97,766 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, $\mu$ S/cm	Potentiel, mV	F.S, mg/l	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	11,85	1279	160	413	13,85	112	14,9	1,68	0,01	0
5 heures	11,88	1190	168	398	8,9	116	8,44	1,44	0,01	0
16 heures	12,24	2055	160	639	16,1	194	15,5	3,9	0,01	0
1 jour	12,2	2142	124	613	15,5	197,5	14,7	4,2	0,01	0
2 jours	12,23	2426	161	712	20	228,5	18,6	5,7	0,02	0
3 jours	12,27	2438	159	756	20,3	235,5	18	6	0,01	0
3 jours	12,17	2203	168	687	15,2	218	13,3	4,9	0,02	0
4 jours	12,08	2217	163	649	13,8	207	11,3	4,3	0,04	0
1 semaine	12,12	2182	216	696	15,7	215,2	13,6	5,8	0,02	0
2 semaines	12,14	2609	169	726	17,2	248	15,2	5,1	0,03	0
3 semaines	12,2	2179	164	685	15,15	296,2	12,6	5,31	0,03	0

Référence: 444H2O 2.2

Lixiviation : eau

Masse humide : 124,9g

Masse eau : 197,47g

L/S : 2 cm

Dimensions : 4,05\*4,02\*4,1

Surface : 98,736 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, µS/cm	Potentiel, mV	F.S. mg/l	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	11,96	1337	165	407	16,18	112,5	17,95	2,05	0,02	0
5 heures	11,93	1270	168	403	9,1	118	9,1	1,81	0,01	0
16 heures	12,25	2039	156	629	16,4	186,5	15,8	4,2	0,01	0
1 jour	12,2	2188	126	601	15,8	197,5	15,2	4,7	0,01	0
2 jours	12,26	2480	144	690	19,62	235	18,2	6	0,02	0
3 jours	12,21	2359	153	753	19,3	228	17,9	6	0,01	0
3 jours	11,98	2208	164	672	15,3	215	14,3	5,2	0,01	0
4 jours	12,13	2270	156	653	13,6	219	12,6	4,5	0,02	0
1 semaine	12,27	2251	220	692	16,2	212	14,2	5,3	0,01	0
2 semaines	12,18	2408	184	634	18,6	213	16,3	5,1	0,02	0
3 semaines	12,25	2086	160	660	16,86	269,6	13,6	5,57	0,02	0
3 semaines	12,21	1707	115	486	11,3	149,1	10,8	3,3	0	0

**Annexe 6** : Lixiviation à l'eau déminéralisée (L/S = 10 cm)

Référence: 444H2O 10.1

Lixiviation : eau

Masse humide : 115,5g

Masse eau : 934,32g

L/S : 10 cm

Dimensions : 3,82\*4,02\*4

Surface : 93,432 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Potentiel, mV	F.S, mg/l	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	11,39	374	203	108	3,1	30,2	2,6	0,3	0	0
5 heures	11,38	379	208	134	1,8	33	1,5	0,2	0	0
16 heures	11,78	752	180	197	3,2	63,2	3,1	0,8	0	0,00
1 jour	11,74	757	141	193	3	71	2,8	0,8	0	0
2 jours	11,88	903	169	232	3,8	88,1	3,9	1,3	0	0
3 jours	11,95	935	156	285	3,6	95,5	3,8	1,3	0	0,00
3 jours	11,87	980	180	272	2,8	87,9	3	1,2	0	0
4 jours	11,77	839	142	250	2,5	86,4	2,1	1,1	0	0
1 semaine	11,99	1078	218	331	3,1	106,2	2,6	1,6	0	0
2 semaines	11,89	1492	138	415	3,5	146,7	2,8	1,8	0	0
3 semaines	12,14	1419	188	458	3,14	130,1	2,7	1,7	0,01	0
3 semaines	12,15	1343	148	371	2,3	117,4	1,9	1,6	0	0

Référence: 444H2O 10.2

Lixiviation : eau

Masse humide : 115,28g

Masse eau : 956,73g

L/S : 10 cm

Dimensions : 3,94\*4,05\*3,99

Surface : 95,673 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, $\mu$ S/cm	Potentiel, mV	F.S, mg/l	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	11,4	414	202	117	3,3	31,8	3,1	0,4	0	0
5 heures	11,35	327	208	126	1,7	32,6	1,6	0,3	0	0
16 heures	11,76	797	173	211	3,1	63	2,9	0,8	0	0
1 jour	11,74	750	140	197	2,9	71,6	2,8	0,9	0	0
2 jours	11,88	952	164	235	3,6	90,2	3,5	1,2	0	0
3 jours	11,92	979	144	322	3,6	84,2	3,4	1,4	0	0
3 jours	11,9	989	181	282	2,7	89,6	2,4	1,2	0	0
4 jours	11,79	881	150	250	2,4	88	2	1,1	0	0
1 semaine	11,96	1064	213	342	2,9	105,7	2,4	1,6	0	0
2 semaines	11,96	1383	139	356	3,3	123,3	2,7	2	0	0
3 semaines	12,15	1460	183	477	3,01	142,6	2,5	1,8	0,01	0,01
3 semaines	13,13	1231	150	345	2,1	107,6	1,9	1,4	0	0



**Annexe 7 : Lixiviation en milieu alcalin (L/S = 2 cm)**

Référence: 444MA 2.1

Lixiviation : M.alcalin

Masse humide : 120,81g

Masse m.alc : 195,2g

L/S : 2 cm

Dimensions : 4\*4,05\*4,05

Surface : 97,60 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, $\mu$ S/cm	Potentiel, mV	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	12,62	6754	140	135	432	241	7,6	0,02	0
5 heures	12,63	6220	137	133	460	238	8,3	0,01	0
16 heures	12,68	6857	149	140	479	245	14,3	0,01	0
1 jour	12,66	7057	142	126	479	257,4	19,3	0	0
2 jours	12,66	6204	145	136	412	258	19,4	0	0
3 jours	12,64	6269	148	128	374	239	20,1	0	0,01
3 jours	12,65	6470	169	117	404,5	221	20,8	0	0
4 jours	12,66	6789	162	122,5	431,6	228	22,3	0	0,01
1 semaine	12,6	6507	187	131,7	427,5	223,2	18,4	0,01	0,04
2 semaines	12,61	6918	153	137,6	416,9	227,4	17,6	0,03	0,03
3 semaines	12,72	6002	153	159,9	467,1	242	16,7	0,05	0,01
3 semaines	12,91	5862	144	142,7	267,7	254,7	14,3	0	0,04

Référence: 444MA 2.2

Lixiviation : M.alcalin

Masse humide : 116,40g

Masse m.alc : 193,28g

L/S : 2 cm

Dimensions : 4\*4\*4,04

Surface : 96,64 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, $\mu$ S/cm	Potentiel, mV	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	12,65	6680	146	138	437	244	8,5	0,01	0
5 heures	12,63	6821	134	134	464	240	9,7	0,01	0
16 heures	12,72	7397	142	141	483	251	15,5	0,01	0
1 jour	12,67	6990	146	131,7	473	250,4	19,7	0	0
2 jours	12,66	6272	147	136	364	262	18,6	0	0
3 jours	12,65	6347	145	126	352	236	20,4	0	0
3 jours	12,77	6635	173	122	409,2	229	22,1	0	0,01
4 jours	12,67	6890	155	121,3	414,6	224,5	21,2	0	0
1 semaine	12,61	6566	192	136,8	412,4	230,9	18,6	0,01	0,02
2 semaines	12,66	6460	164	141,2	352,4	244,9	16,2	0	0,03
3 semaines	12,75	5703	162	162,1	383,7	244	15,25	0,03	0,02

**Annexe 8** : Lixiviation en milieu alcalin (L/S = 10 cm)

Référence: 444MA 10.1

Lixiviation : M.alcalin

Masse humide : 119,31g

Masse m.alc : 964,80g

L/S : 10 cm

Dimensions : 4\*4,03\*4

Surface : 96,48 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, $\mu$ S/cm	Potentiel, mV	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	12,6	7898	137	126,7	465,9	229,7	2,1	0,01	0,03
5 heures	12,65	7894	140	125,5	465	224,1	2,2	0	0,05
16 heures	12,74	8267	144	128,6	470,8	228,5	4,5	0	0,02
1 jour	12,71	6652	130	130,5	469,7	232,8	5,2	0	0,04
2 jours	12,63	6740	154	125,1	392,2	231,6	5,9	0	0,03
3 jours	12,64	6974	156	129,9	365,7	231,2	6,2	0	0,03
3 jours	12,75	8290	175	125,6	483,2	222,7	7,5	0	0,02
4 jours	12,69	6562	140	127,2	485,6	225,1	7	0	0,01
1 semaine	12,64	6930	192	127,8	485,8	220,7	8,7	0	0,02
2 semaines	12,74	7502	156	127,8	483,9	225	10,1	0	0,04
3 semaines	12,89	7396	175	146,5	494,8	239	10,61	0,01	0,05
3 semaines	12,88	7851	122	132,5	409,4	246,8	10,7	0	0,01

Référence: 444MA 10.2

Lixiviation : M.alcalin  
Masse humide : 119,68g  
L/S : 10 cm  
L/S : 10Cm  
Dimensions : 4,02\*4\*4  
Surface : 96,32 cm<sup>2</sup>

temps contact	pH	Cond, µS/cm	Potentiel, mV	Na, mg/l	Ca, mg/l	K, mg/l	Pb, mg/l	Zn, mg/l	As, mg/l
3 heures	12,62	8086	142	127	462	226,9	1,8	0	0,02
5 heures	12,66	6655	139	126,5	464	229,7	2	0	0
16 heures	12,75	8591	149	129,3	464,4	230,5	4,2	0	0,02
1 jour	12,72	6837	142	128,2	475,5	228,8	4,9	0	0,05
2 jours	12,67	6150	149	130	387,7	230,9	5,5	0	0,02
3 jours	12,65	7191	153	131,4	364,4	231,2	6,2	0	0,01
3 jours	12,77	8598	170	127,4	485,3	226,1	7,5	0	0,02
4 jours	12,69	7109	147	127,1	484,2	228,1	7	0	0
1 semaine	12,7	7033	194	128,3	481,6	223,4	8,8	0,01	0
2 semaines	12,75	7529	150	122	476,1	215,2	10,5	0	0,02
3 semaines	12,9	7533	170	146,1	510,7	238	11,17	0,01	0,03
3 semaines	12,91	7212	133	136,4	412,7	246,6	11,2	0	0,01