



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 96-0319/2A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**PROGRAMME DE RECHERCHE COMMUN RE.CO.R.D./H.S.M.R.C. SUR
LES PROBLEMES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS
COMPORTEMENT A LA LIXIVIATION A LONG TERME.
ÉTUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DU PHENOMENE**

juin 1998

Coopération Franco-Américaine HSMRC (RUTGER'S) / RE.CO.R.D. (POLDEN)

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

Rappel des objectifs du programme RECORD

A l'issue de la première année de la collaboration concernant le comportement à la lixiviation des polluants inorganiques contenus dans des matériaux poreux (application aux déchets et aux sols pollués stabilisés par liants hydrauliques), les tuteurs industriels et la Direction Scientifique de l'Association RECORD ont manifesté leur souhait de poursuivre le programme par une deuxième année centrée sur l'approfondissement des phénomènes et la validation sur matrices réelles.

Dans ce cadre, le souhait d'une collaboration et des échanges scientifiques plus effectifs avec l'équipe du Professeur Kosson, Rutgers University a été exprimé.

C'est l'objet de la deuxième année du programme. Le présent rapport de synthèse rend compte des travaux et des principales conclusions du programme RECORD.

1 RECORD/INSA (POLDEN/LAEPSI)

Cette deuxième phase du programme s'articule autour de deux objectifs :

- l'approfondissement des connaissances 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 matrices artificielles, des déchets et des sols pollués réels.

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**

Une des voies de recherche en développement actuellement dans le domaine des équilibres liquide/solide est l'étude des solubilités dans des milieux complexes aqueux (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.

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

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 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 et d'un sol pollué réels**

Ces parties du programme concernent :

- d'une part un solidifiat réalisé au laboratoire d'un mélange de cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères et d'un résidu de neutralisation à la chaux d'effluents arséniés dopé en PbO.
- d'autre part des sols pollués contenant du plomb et de l'arsenic dans le cadre du programme américain.

Lors de la réunion des tuteurs industriels (septembre 1997) il a été convenu que le même sol pollué en provenance de Rutgers va être étudié également à l'INSA, après solidification à base de CPA. L'interprétation des résultats de lixiviation et la démarche de modélisation appliquée sera commune entre l'INSA et Rutgers.

2 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).

Les moyens mis en œuvre pour cela sont, 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. Ce travail a été réalisé pendant la mission de Radu Barna à Rutgers en février 1998, où Florence Sanchez continue pendant deux années son activité de recherche post doctorale.

Le rapport de Rutgers concernant l'étude du sol pollué va être présenté en juillet 1998 au HSMRC et sera également transmis aux tuteurs et à la direction scientifique de l'Association RECORD.

Synthèse du programme expérimental

Matériaux	réactifs chimiques	Matrices artificielles	Solidifiants à base de CPA	
Matrices	mélanges de: CaCl ₂ *6H ₂ O, Ca(OH) ₂ , CaSO ₄ *2H ₂ O, CaCO ₃ , NaCl, PbCl ₂	Na ₂ SO ₄ PbO CdO PbO + CdO + ZnO	mélanges de: cendres volantes (REFIOM) + déchet minier +PbO	sol pollué en Pb
Humidité				
matrice	-	-	**	**
solidifiant	-	-	**	**
CAE – porosité à l'eau				
solidifiant	-	-	-	**
X 31-210				
matrice	-	-	**	-
solidifiant	-	-	**	-
Contenu total				
matrice	-	-	**	-
solidifiant	-	-	**	-
Influence du pH en conditions stationnaires - CNA				
matrice	** (pH naturel uniquement)	-	**	**
solidifiant	-	-	**	**
Eau des pores				
solidifiant	-	-	-	**
Lixiviation séquentielle à l'eau déminéralisée				
solidifiant	-	** (L/S = 0,8, 1,5 3 cm et 3,5 cm)	** (L/S = 2 cm et 10 cm)	** (L/S = 2 cm et 10 cm)
Lixiviation séquentielle en milieu alcalin				
solidifiant	-	-	** (L/S = 2 cm et 10 cm)	** (L/S = 2 cm et 10 cm)
Lixiviation séquentielle à pH contrôlé				
solidifiant	-	pH 5/HNO ₃ pH 7/HNO ₃ chaux	-	-

Principaux résultats

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

Après étude des conditions d'utilisation du logiciel Geochem Workbench (validation des bases de données, calibrage etc), l'approche du calcul de la solubilisation a été comparée à des solutions de réactifs chimiques contenant les principaux constituants des déchets solidifiés par des liants hydrauliques faisant l'objet du programme. Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- ♦ 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 souvent déficitaire en anions).
- ♦ La mise au point d'une méthodologie/algorithme 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. Les bases de données disponibles ne contiennent pas toujours les phases minérales éventuellement identifiées, mais contiennent par contre des phases minérales "étranges", ou au moins rares, et dont la présence dans la base perturbe le diagnostic.
- ♦ Le logiciel n'est théoriquement pas adapté aux très fortes forces ioniques auxquelles on est confronté dans le domaine de la lixiviation des déchets. 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 du logiciel*.
- ♦ A cause de la complexité des matériaux étudiés, seules 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.

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

La démarche expérimentale développée, consistant à étudier le comportement à la lixiviation d'un milieu poreux créé artificiellement a permis la validation qualitative du modèle couplé diffusion/solubilisation. Il faut toutefois noter que lors de la fabrication des matrices diverses interactions peuvent avoir lieu (interactions de la chaux et du sodium avec la matrice de silice etc) ce qui constitue une limite d'application de cette démarche.

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

- ♦ 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.
-

- ♦ 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 .
- ♦ 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.

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 identiques d'un point de vue qualitatif, mais décalés dans le temps et à des intensités de relargage différentes. Ainsi, 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 fait du maintien d'un pH élevé à l'interface et du caractère amphotère du plomb.

- ♦ 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) 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.

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

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)

- ♦ Le problème de la détermination de la disponibilité des métaux dans les déchets est crucial. Ainsi, le comportement à la lixiviation des éléments ayant un caractère chimique plus complexe (par exemple le plomb) dépendent fortement de leur spéciation initiale (minéralogie), des conditions de lixiviation (composition du lixiviant, temps de contact et ratio liquide/solide) et des facteurs appelés aussi de vieillissement (carbonatation etc).
 - ♦ La dynamique du relargage sur monolithe est très dépendante du contexte chimique de la solution, elle-même très liée au ratio liquide/solide
-

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

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.

- ♦ Caractérisation du pouvoir acido-basique et de la solubilisation des éléments en fonction du pH

Le test 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). Les résultats expérimentaux montrent que dans le cas du sol et dans une moindre mesure du sol solidifié, des temps de contact plus longs sont à recommander pour favoriser une meilleure approche des conditions stationnaires. On peut 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).

Les résultats de solubilisation font apparaître une apparente stabilisation du zinc par la solidification à base de CPA.

Le comportement du plomb quant à lui fait apparaître une importante disponibilité très dépendante du pH, conformément à son fort caractère amphotère. On peut parler, pour le cas du plomb également, d'une apparente stabilisation par solidification du plomb contenu dans le sol.

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.

- ♦ 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 suppose deux types d'informations : la première concerne la porosité ouverte du matériau, accessible à l'eau (estimée par l'application du test de la capacité d'absorption de l'eau, CAE), 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.

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. 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 diffusif 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.

♦ Étude du comportement à la lixiviation dynamique des matériaux poreux monolithiques

Les éprouvettes de sol solidifié ont été soumises à quatre scénarios de lixiviation : deux rapports volume lixiviant/surface d'échange de l'éprouvette ($L/S = 2$ et 10cm) et deux compositions du lixiviant (eau déminéralisée et un milieu alcalin de composition $0,24\text{g}$ de NaOH , $0,4\text{g}$ de KOH et 1g de Ca(OH)_2 pour un litre d'eau déminéralisée).

Nous avons observé que le scénario de lixiviation influe d'une manière déterminante sur le comportement et le relargage des éléments solubles contenus.

- a) Rapport L/S: Le rapport $L/S = 10\text{cm}$ conduit à une fraction soluble globale cumulée en fin de lixiviation à l'eau déminéralisée de $2,5\%$ contre 1% pour $L/S = 2\text{cm}$. Les limitations de relargage observées pour $L/S = 2\text{cm}$ s'expliquent par les concentrations élevées probablement proches de la saturation pour certaines espèces (notamment les composés du calcium) dans la solution. Cependant, le relargage des alcalins n'est pas différent pour les deux rapports L/S , en accord avec leur comportement physico-chimique.
- b) Composition du lixiviant: La composition du lixiviant influe également de manière déterminante sur le relargage des espèces. Ainsi, le milieu alcalin limite très fortement le relargage du sodium et augmente très sensiblement le relargage du plomb.

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.

♦ 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, utilisé pour la simulation du relargage des alcalins, mais aussi de la fraction soluble globale et du "pouvoir basique global" (les ions OH^-) du matériau.
- b) le modèle couplant la dissolution locale dans le système poreux avec le transport diffusionnel de l'espèce à travers le système poreux. Il 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 seul calcium, etc).

Conclusions et perspectives

1 Acquis

Comme nous l'avons vu plus haut, les deux premières années du programme ont largement contribué à faire évoluer les démarches expérimentales et de modélisation dans le domaine de la caractérisation du comportement à la lixiviation. Les conséquences les plus marquantes en sont les suivantes :

- remise en cause de l'"Availability Test" en tant que procédure permettant de quantifier le potentiel lixiviable d'un déchet en vue de prédiction du relargage en conditions réelles. Ce test a d'ailleurs été supprimé des objectifs de normalisation du WG6 du CEN TC 292 en charge de la "caractérisation de base du comportement à la lixiviation des déchets en conditions spécifiées" (scénarios d'utilisation ou d'élimination des déchets) XP ENV 12 920 ;
- normalisation en cours d'un "test d'influence du pH en conditions stationnaires" semblable aux méthodes mises en œuvre dans les programmes 96 et 97 (niveau français et européen) ;
- normalisation prévue d'un test dynamique en milieu alcalin sur déchets monolithiques (semblables aux méthodes mises en œuvre dans les programmes 96 et 97 au niveau français et européen) ;
- intégration de ce test dynamique en milieu alcalin dans le programme expérimental du Réseau Européen d'Harmonisation des procédures de lixiviation (déchets/sols/matériaux) (voir présentation en IV) ;
- publication de l'ouvrage intitulé "Harmonization of leaching extraction tests" par la DGXII et le Réseau dont le chapitre 9 consacré aux déchets stabilisés a été rédigé par l'INSA (POLDEN-LAEPSI) et reprend les principaux résultats des programmes RE.CO.R.D.) ;
- utilisation par Rutgers NJ - USA (David Kosson) du modèle couplé dissolution/diffusion pour l'étude de la lixiviation de différents matériaux, notamment des sols pollués.

2 Perspectives

L'objectif de la troisième année du programme est de formaliser une procédure "clé en main" permettant de mettre en œuvre les tests et la modélisation développés dans le cadre de la nouvelle norme européenne "de caractérisation du comportement à la lixiviation en conditions spécifiées" (ENV 12 920) c'est à dire permettant de prédire le comportement d'une matrice poreuse dans des conditions réelles d'exposition à une échelle de temps fixée.

A partir des travaux RE.CO.R.D. on finalisera une "boîte à outil" minimale (2 à 3 tests simples) accompagnée d'un guide d'utilisation indiquant clairement les conditions et les limites d'application et d'un mode d'exploitation des résultats (modèles simplifiés adaptés au scénario) fournissant les bases d'une prédiction du comportement à la lixiviation à long terme des matrices poreuses.

Cette boîte à outil intégrera bien entendu les procédures utilisées dans les programmes RE.CO.R.D. en les rendant "opérationnelles" et en les adaptant aux normes européennes en cours de développement.

3 Résultats attendus

Les outils proposés permettront à partir de 2 ou 3 tests simples de déterminer :

- la capacité acido-basique des matériaux considérés,
- la disponibilité des polluants considérés en conditions stationnaires dans la gamme de pH testée
- les caractéristiques d'une eau en équilibre avec ces matériaux (correspondant à l'eau interstitielle initiale d'un scénario à faible renouvellement d'eau)
- l'évolution des équilibres acido-basiques à l'interface et au sein du matériau en fonction des scénarios d'exposition (y compris l'échelle de temps),
- l'évolution des flux de polluants et des quantités relarguées aux échelles de temps des scénarios considérés à l'aide de modèles simplifiés avec des conditions et des limites d'application claires.

Un premier niveau d'exploitation des données sera proposé sous la forme de classeurs de calcul de tableurs courants incorporant une feuille de saisie des données expérimentales et des paramètres du scénario, et de représentations graphiques standardisées et automatisées.

Dans un deuxième temps la prédiction du comportement dans le scénario considéré sera réalisée. Cette dernière partie représente une part importante du travail dans la mesure où les modèles actuellement développés :

- d'une part ne l'ont pas été dans le but d'une utilisation de routine. Pour cela un code de calcul adapté sera ici mis en œuvre.
 - d'autre part un certain nombre d'adaptations sont nécessaires en particulier la prise en compte de matériaux dont la capacité acido-basique est constituée de composés alcalins spécifiques (et non pas uniquement la portlandite),
 - et enfin l'extrapolation des mécanismes de relargage identifiés aux paramètres du scénario (notamment en terme de réelle gamme de pH couvert, de réel ratio L/S et de réelle échelle de temps considérée (hors phénomènes non prévisibles ou non identifiés au stade du laboratoire tels que détérioration de la structure sous l'effet de agressions extérieures).
-

4 Domaine d'application

Le tableau ci-dessous synthétise les principaux couples matrices poreuses/scénario d'exposition couverts par la présente méthodologie d'évaluation :

matériaux\scénarios	stockage "ouvert" (renouvellement d'eau notable)	milieu naturel	Utilisation BTP
déchets solidifiés	(exemple : MIOM stabilisés aux liants hydrauliques en réhabilitation de carrières)		
sols solidifiés	(exemple : stockage ex-situ de sols pollués traités par liants hydrauliques)	(exemple : traitement in-situ de sols pollués par liants hydrauliques)	
matériaux BTP contenant des polluants métalliques	(exemples : MIOM stabilisés après déconstruction d'un ouvrage dans lequel ils ont été utilisés, matériaux de démolition en classe III)	(exemple : ouvrages en béton pollués par des métaux lourds en place	(exemples : ouvrages en béton (murs, fondations) dont une partie des granulats a été substituée par des déchets contenant des métaux lourds, sous couche routière (couche de base ou couche de forme en sable-ciment ou graves ciments dont une partie des granulats a été substituée par des déchets contenant des métaux lourds