

Recherches engagées par RECORD sur le thème Solidification/Stabilisation

Rédaction d'un document de synthèse



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2



ETUDE N° 93-0310/1A

**REDACTION D'UN DOCUMENT DE SYNTHESE CONCERNANT
LES RECHERCHES ENGAGEES PAR RECORD
SUR LE THEME SOLIDIFICATION / STABILISATION**

RAPPORT FINAL

juin 1993

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

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, Rédaction d'un document de synthèse concernant les recherches engagées par RECORD sur le thème Solidification / Stabilisation, 1993, 36 p, n°93-0310/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1993

Etude RECORD n°93-0310/1A

SOMMAIRE

A	<u>PROBLEMATIQUE DE L'INERTAGE DES DECHETS CONTEXTE INDUSTRIEL ET REGLEMENTAIRE</u>	4
A.1	<u>L'admissibilité des déchets inertés en décharge</u>	4
A.2	<u>La caractérisation des déchets au niveau européen</u>	5
A.3	<u>L'évaluation du comportement à long terme des matériaux inertés</u>	5
B	<u>PRESENTATION SYNTHETIQUE DES ETUDES 91-302 ET 91-305</u>	7
B.1	<u>91-302 : Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour l'évaluation de la qualité des matériaux solidifiés</u>	7
B.1.1	<u>Equipes de recherche et dates de réalisation</u>	7
B.1.1.1	Première phase bibliographique	7
B.1.1.2	Seconde phase expérimentale	7
B.1.2	<u>Objectif de l'étude</u>	8
B.1.3	<u>Déchets solidifiés testés</u>	8
B.1.3.1	Choix des déchets et préparation des échantillons	8
B.1.3.2	Principales caractéristiques des six déchets	9
B.1.4	<u>Procédures de lixiviation mises en œuvre</u>	12
B.1.4.1	Choix des procédures d'évaluation et des tests de lixiviation associés	12
B.1.4.2	Méthodologie de comparaison	14
B.1.4.3	Rappel comparatif des procédures comparées	15
B.1.5	<u>Principales étapes du programme de recherche</u>	15

B.1.6	<u>Principaux résultats obtenus</u>	16
B.1.6.1	Comparaison des tests sur les déchets broyés	16
B.1.6.2	Comparaison des tests sur les déchets massifs	17
B.1.6.3	Analyse critique de l'approche diffusionnelle	18
B.2	<u>91-305 : Etude du couple "matrice-déchet"- "réactifs-solidifiants" vis-à-vis de la lixiviation. Aspects théoriques et expérimentaux de la qualité des matériaux solidifiés</u>	20
B.2.1	<u>Equipes de recherche et délais</u>	20
B.2.1.1	Première phase bibliographique	20
B.2.1.2	Seconde phase expérimentale	20
B.2.2	<u>Objectif de l'étude</u>	20
B.2.3	<u>Déchets solidifiés testés</u>	21
B.2.4	<u>Procédures de lixiviation mises en œuvre</u>	23
B.2.5	<u>Principales étapes du programme expérimental</u>	24
B.2.6	<u>Exploitation des résultats</u>	25
B.2.7	<u>Principaux résultats</u>	28
©	<u>QUESTIONS DIVERSES</u>	31
C.1	<u>Rôle des tests de lixiviation dans l'évaluation des déchets solidifiés</u>	31
C.2	<u>Influence des différents paramètres opératoires</u>	31
C.3	<u>Reproductibilité des tests de lixiviation</u>	32
C.4	<u>Importance des seuils de détection</u>	32
C.5	<u>Qu'en est-il de la notion de maximum extractible ?</u>	32
C.6	<u>Dans quelles limites le modèle diffusionnel est-il applicable au relargage des polluants ?</u>	33
C.7	<u>Quelle prévision possible du comportement à long terme ?</u>	34
C.8	<u>Quels sujets de recherche ?</u>	34



PROBLEMATIQUE DE L'INERTAGE DES DECHETS CONTEXTE INDUSTRIEL ET REGLEMENTAIRE

L'évaluation du potentiel polluant des déchets industriels vis-à-vis de l'environnement, via la lixiviation, est ces dernières années au cœur de discussions très animées entre les industriels producteurs et éliminateurs d'une part, et les autorités administratives d'autre part.

C'est particulièrement le cas en France pour les matériaux massifs "solidifiés", "vitrifiés" ou "stabilisés". Plusieurs textes réglementaires et normatifs ont été récemment publiés après de longues périodes de gestation. Ces dernières ont donné lieu à de nombreuses études et recherches visant à améliorer la connaissance des phénomènes en jeu et à argumenter tel ou tel aspect réglementaire ou expérimental.

La problématique se situe à trois niveaux :

- ☞ L'admissibilité des déchets inertés en décharge conformément à la nouvelle réglementation française.
- ☞ La caractérisation des déchets au niveau européen dans le cadre du comité technique n° 292 du CEN (Comité Européen de Normalisation).
- ☞ L'évaluation du comportement à long terme des matériaux inertés et la qualification des procédés.

A.1 L'admissibilité des déchets inertés en décharge

D'un point de vue réglementaire, cela se situe dans les contextes suivants :

- ☞ L'Arrêté Ministériel du 18 décembre 1992 relatif au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés : celui-ci institue l'obligation de stabilisation des déchets dans les deux ou cinq ans, suivant la nature des déchets.
- ☞ L'Arrêté Ministériel du 25 janvier 1991 sur l'incinération des ordures ménagères : Dans l'ensemble, il reprend les termes de la Directive Européenne du 8 juin 1989. Toutefois, il va plus loin en ce qui concerne le devenir des résidus de l'épuration des fumées. Il propose trois possibilités, dont l'enfouissement technique de classe II, là-aussi moyennant un prétraitement répondant à un cahier des charges évidemment plus sévère que celui de la stabilisation des déchets industriels spéciaux.

Ces deux textes font référence à un protocole provisoire d'évaluation, conçu par l'INSA de Lyon et l'IRH de Nancy, à la demande du Ministère de l'Environnement. Cette procédure est en cours de normalisation à l'AFNOR. Elle comporte, d'une part, différents tests concernant l'intégrité de structure du matériau et, d'autre part, un test de lessivage de trois fois 16 heures, calqué sur la procédure NF X 31-210 de lixiviation des déchets fragmentés.

A.2 La caractérisation des déchets au niveau européen

A l'initiative des Pays-Bas s'est ouvert, en 1992, un nouveau comité technique de normalisation européenne relatif à la caractérisation des déchets. Un des groupes de travail, le WG2, animé par la France, s'occupe tout particulièrement de la lixiviation des déchets. Les travaux concernent pour l'instant les déchets fragmentés non massifs (correspondant à la norme X 31-210), mais doivent s'orienter vers l'élaboration d'une procédure spécifique d'évaluation des déchets solidifiés dès l'automne 1993.

Les travaux du CEN concernent 18 pays (CE + EEE¹) ; toutefois, le premier objectif de ces protocoles reste, comme en France, l'admissibilité en décharge, dans le cadre cette fois de la Directive Européenne. Ce texte n'est pas encore adopté sous sa forme définitive, mais le dernier projet en date fait état de seuils d'acceptation sur la fraction lixiviable relativement bas (dans l'ensemble plus sévères ou absents de la réglementation française).

D'après les industriels concernés, peu de déchets seront admissibles en l'état et, là-aussi, le prétraitement d'inertage (solidification, vitrification,...) risque de devenir un préalable indispensable. Signalons une particularité de ce texte, à savoir la définition d'une catégorie de déchets "inertes", suivant des critères de lixivabilité.

En parallèle, le BCR (Bureau Communautaire de Référence) de la DG XII de la Commission des Communautés Européennes a lancé, sous l'impulsion de Hans van der Sloot (ECN, centre de recherche néerlandais sur l'énergie et l'environnement), une procédure inter-laboratoires dans les 18 pays cités précédemment. Cette procédure est basée sur la mise en œuvre du test néerlandais et la comparaison avec les éventuels tests nationaux de lixiviation des déchets solidifiés.

La France se prépare à participer à ce programme du BCR, en y proposant sa propre procédure, qui apparaît en Europe comme la seule véritable alternative à la démarche néerlandaise.

A.3 L'évaluation du comportement à long terme des matériaux inertés

En France, les tests de lixiviation étaient, jusqu'à ce jour, uniquement destinés à mesurer une fraction effectivement relarguée dans des conditions arbitraires de contact eau-déchet. Par opposition, l'approche des déchets massifs telle qu'elle est pratiquée pour les déchets nucléaires solidifiés en général ou pour les matériaux massifs et déchets industriels solidifiés aux USA, au Canada ou aux Pays-Bas, comprend la détermination de paramètres caractérisant le potentiel de relargage et sa cinétique.

¹ Entente Economique Européenne (Suisse, Autriche, Norvège, Suède, Danemark, Pays-Bas, Grèce, Espagne, Portugal, Royaume-Uni)

Cette démarche, intellectuellement très intéressante, a pour objectif de contribuer à l'évaluation du comportement à long terme. En effet, la notion d'inertage suppose un traitement d'immobilisation chimique ou mécanique des polluants contenus, dont il apparaît légitime de tester l'efficacité et la pérennité.

D'autre part, par un glissement sémantique entre "inertés" et "inertes", des organismes de recherche ou de concertation (WTC au Canada ; ECN et CUR² aux Pays-Bas ; clubs CRIN, Maison des Collectivités Locales, association RECORD en France,...), ainsi que de nombreux industriels, envisagent l'assimilation aux déchets inertes, voire la valorisation des déchets inertés en tant que matériaux de génie civil.

Dans ce cas, la préoccupation du comportement à long terme et sa prévision à partir des données obtenues à l'issue de test à court ou moyen terme est encore plus légitime. Dans ce but, une bonne "qualification" des procédés d'inertage devrait comprendre au minimum l'étude :

- ☞ Des propriétés physiques et mécaniques à court, moyen et long terme.
- ☞ De la sensibilité du procédé aux variations chimiques dues, d'une part à la diversité des déchets au sein du gisement visé et, d'autre part, aux conditions de stockage (confinement quasi-total, dépôt en milieu naturel, pluies acides, lixiviat basique,...).
- ☞ Du comportement expérimental à la lixiviation à court ou moyen terme.
- ☞ De la simulation et de la modélisation des résultats expérimentaux en vue de l'extrapolation à long terme.

Il reste toutefois à :

- ☞ **Vérifier quelle est l'efficacité et la validité des procédures de lixiviation proposées et disponibles dans les principaux pays industrialisés pour l'évaluation des matériaux inertes.**
- ☞ **Déterminer quelle modélisation des résultats autoriserait une prévision du comportement à long terme fiable et significative.**

Ce sont ces deux objectifs que l'association RECORD a fixés aux études qu'elle a financées en 1991 et 1992, et qui font l'objet de la présente synthèse.

² Centre néerlandais pour la standardisation et la recherche en génie civil

B

PRESENTATION SYNTHETIQUE DES ETUDES 91-302 ET 91-305

B.1 91-302 : Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour l'évaluation de la qualité des matériaux solidifiés

B.1.1 Equipes de recherche et dates de réalisation

B.1.1.1 Première phase bibliographique

Equipes de recherche	Auteurs
POLDEN INSAVALOR Bâtiment CEI - BP 2132 27 boulevard du 11 Novembre 1918 69603 Villeurbanne Cedex	Jacques Méhu
LCPAE INSA DE LYON Bâtiment 404 20 avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex	Rémy Gourdon

Fin de la première phase 91-302 : Juillet 1991

B.1.1.2 Seconde phase expérimentale

Equipes de recherche	Auteurs
POLDEN INSAVALOR Bâtiment CEI - BP 2132 27 boulevard du 11 Novembre 1918 69603 Villeurbanne Cedex	Jacques Méhu
LCPAE INSA DE LYON Bâtiment 404 20 avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex	Rémy Gourdon Anne Gobbey
IRH Génie de l'Environnement 11bis rue Gabriel Péri 54500 Vandœuvre les Nancy	Michel Jauzein

Fin de la seconde phase 91-302 : Janvier 1993

B.1.2 Objectif de l'étude

Le travail présenté ici concerne l'étude comparative des principales procédures internationales d'évaluation des déchets solidifiés dans un cadre réglementaire donné et fait suite à une première phase bibliographique et documentaire. Son objectif principal est la comparaison expérimentale des procédures d'évaluation des déchets massifs ou solidifiés concernant la génération de pollution soluble : la lixiviation. Elle a permis de réaliser cette comparaison technique sur six déchets français types, solidifiés par des procédés industriels.

B.1.3 Déchets solidifiés testés

B.1.3.1 Choix des déchets et préparation des échantillons

La direction scientifique de RE.CO.R.D. a choisi de sélectionner des déchets types pour lesquels la solidification est un préalable à l'enfouissement technique selon les indications de l'Arrêté Ministériel français du 18 décembre 1992. Parmi les déchets à prétraiter, les six déchets retenus ont été :

- ☞ Déchet A
Résidus d'épuration des fumées d'incinération des déchets industriels en centre collectif.
- ☞ Déchet B
Boues de station d'épuration d'eaux industrielles.
- ☞ Déchet C
Scories de seconde fusion de plomb.
- ☞ Déchet D
Catalyseurs usés.
- ☞ Déchet E
Résidu de fabrication d'acide acétique.
- ☞ Déchet F
Boue d'hydroxydes métalliques de centre collectif.

Enfin, le choix des procédés industriels de solidification a été effectué par la Direction Scientifique de RE.CO.R.D., qui s'est assurée que les ratios massiques déchets-liants soient communiqués, qu'aucune perte de matière n'ait pu avoir lieu au cours de la solidification et que les déchets solidifiés soient de qualité moyenne. En effet, l'obtention de déchets solidifiés de trop haute gamme aurait pu compromettre la comparaison des procédures en nous situant hors de la zone de discrimination.

La gestion des déchets, depuis leur prélèvement jusqu'à la réception des solidifiés, a été prise en charge par l'INSA. Ainsi, 200 kg de chaque déchet ont été homogénéisés par malaxage mécanique en bétonnière avant d'être séparés en trois lots d'environ 60 kg. Deux des lots étaient destinés à la solidification industrielle et le troisième gardé comme échantillon brut témoin pour analyse.

B.1.3.2 Principales caractéristiques des six déchets

Nous rappellerons ici les principales caractéristiques des six déchets avant et après solidification :

Déchets ----->	A	B	C	D	E	F
Aspect avant solidification	Solide pulvérulent gris clair	Boue pâteuse jaunâtre	Mélange de blocs et de poussières pulvérulentes noirs	Solide granulé noir	Boue pâteuse jaunâtre	Boue pâteuse brune
Aspect après solidification	Légèrement humide Gris oncé	Légèrement humide Beige avec inclusions foncées	Bonne structure, quoique friable Noir	Très bonne intégrité de structure Inclusions noires	Très humide, pâteux, collant. Marron foncé	Un peu friable, mais bonne structure. Marron roux

*Tableau n° 1
Aspect des déchets avant et après solidification*

Paramètres globaux	A	B	C	D	E	F
Résidu à 105°C (% MB)	99,2	35,4	99,2	101,7	41,6	35,8
Résidu à 550°C (% MS)	96,3	73,9	99,3	88,6	69,2	87,2
Résidu à 1050°C (% MS)	73,1	53,4	96,1	63,0	47,7	68,2
Carbone à 105°C (% MS)	2,2	11,0	3,2	5,8	20,9	1,3
Carbone à 480°C (% MS)	3,6	3,4	0,3	0,2	6,8	0,2

*Tableau n° 2
Caractéristiques globales des déchets avant solidification*

Métaux avant solidification (mg/kg MS)	A	B	C	D	E	F
Zinc	6070	37	1830	24	63	132000
Nickel	421	41	920	18350	40	1410
Plomb	3185	90	10500	72	50	675
Chrome	318	49	360	21	21	7940
Cadmium	36,2	5,0	630	-	-	285
Arsenic	21,8	10,5	687	261,5	2,89	1,49
Mercure	1,54	0,82	-	-	-	0,78
Ratio % massique	41,7	41,3	54,1	38,5	58,8	62,5

*Tableau n° 3 (1ère partie)
Polluants métalliques avant solidification*

Métaux après solidification (mg/kg MS)	A	B	C	D	E	F
Zinc	2815	283	814	129	123	112000
Nickel	214	44,4	413	9195	192	684
Plomb	1630	55	16000	38	-	143
Chrome	226	66	295	-	174	3435
Cadmium	13,2	-	299	1,1	-	140
Arsenic	16,3	6,6	495	158	15,9	13,1
Mercuré	0,44	-	-	-	-	-

*Tableau n° 3 (2ème partie)
Polluants métalliques après solidification*

Caractéristiques des déchets avant solidification

Déchets A : un résidu d'épuration des fumées d'incinération de déchets industriels en centre collectif

C'est une poudre solide gris clair. Déchet sec (moins de 1 % d'humidité) et, pauvre en matière organique, il contient encore 25 % de matière décomposable entre 550° C et 1050° C. En présence d'un peu de carbone minéral, ce résidu est surtout caractérisé par une grande variété de métaux lourds, surtout du zinc (environ 6 g/kg) et du plomb (environ 3 g/kg).

Sa lixiviation donne une solution basique assez chargée en sels solubles et pauvre en substances organiques. Les métaux sont en partie solubilisés à des concentrations notables (plomb > 30 mg/l, zinc > 1 mg/l, nickel et chrome > 0,25 mg/l).

Déchets B : une boue de station d'épuration d'eaux usées industrielles

Il s'agit d'une boue pâteuse jaunâtre. Encore très humide (plus de 60 % d'humidité), cette boue contient environ 25 % de matières organiques et 20 % de matières décomposables entre 550° C et 1050° C. Les 11 % de carbone semblent essentiellement organiques (environ 8 %, ce qui est cohérent avec la perte à 550° C avec un facteur proche de 3,2 caractéristique de la formule globale (CH₂O)_n). Enfin, cette boue est moyennement polluée par les métaux, avec entre autres de l'arsenic, du chrome et du plomb.

Les lixiviats de cette boue sont basiques, assez pauvres en sels solubles et peu chargés en métaux (plomb > 0,25 mg/l). Par contre, ils sont caractérisés par une DCO assez élevée (> 1000 mg/l) accompagnée de carbone organique (> 400 mg/l).

Déchets C : des scories de seconde fusion de plomb

Mélange de blocs et de poudre noire, ce déchet est sec et pauvre en matière organique. De plus, la perte jusqu'à 1050° C est inférieure à 4 %. Issu de la fusion du plomb, ces scories en sont riches (environ 10 g/kg) et contiennent des teneurs notables en métaux divers (arsenic, cadmium, chrome, nickel, zinc).

Leur lixiviation donne une solution basique avec une part de substances rapidement solubilisées et une DCO très forte en raison de substances minérales réductrices (rH le plus faible et absence de carbone organique en grande quantité). Parmi les métaux lourds, l'arsenic (> 4 mg/l) et le plomb (> 0,25 mg/l) sont les plus solubilisés en concentration.

Déchet D : des catalyseurs usés

C'est un solide granulaire noir qui est sec et semble contenir un peu de matière organique (environ 10 %) associée à 6 % de carbone organique. 25 % de matière se décomposent entre 550^o C et 1050^o C et le résidu contient surtout du nickel (18 g/kg) et de l'arsenic.

Ce déchet produit un lixiviat acide (pH ≈ 4,5) assez peu chargé en sels solubles. Dépourvu de matière organique, on y retrouve de l'arsenic (> 0,5 mg/l) et du nickel (> 200 mg/l).

Déchet E : un résidu d'acétate de calcium

Il s'agit d'une boue pâteuse jaunâtre. Encore humide (environ 60 % d'humidité), l'acétate de calcium du déchet E se dégrade en partie avant 550^o C (30 %, soit environ 60 % de l'acétate) pour se décomposer au-delà avec 20 % de perte en masse, soit les 40 % d'acétate restant plus d'autres substances associées. Le carbone organique mesuré est principalement issu de l'acétate, qui a une teneur théorique de 24 % de carbone. Une partie est décomposée après 480^o C, mais moins que ne le laisse supposer la perte à 550^o C. Enfin, ce résidu est très peu pollué en métaux.

En cours de lixiviation, la solubilisation est rapide avec une très forte DCO associée au carbone organique de l'acétate. On retrouve du plomb (> 0,8 mg/l) associé à cette charge organique soluble.

Déchet F : une boue d'hydroxydes métalliques de centre collectif

Cette boue pâteuse brune est encore très humide et présente une perte à 550^o C d'environ 10 % de sa masse sèche. Elle perd encore 20 % de sa masse entre 550^o C et 1050^o C. Pauvre en carbone organique, la perte de masse observée entre 105^o C et 550^o C peut être engendrée par de l'eau liée ou de constitution de certains minéraux. Seul déchet pour lequel du cyanure a été détecté à un taux restant faible, ces hydroxydes sont surtout chargés en zinc (≈ 130 g/kg) chrome (≈ 8 g/kg) et nickel (≈ 1,4 g/kg) mais contiennent aussi du cadmium et du plomb.

Les solutions de lixiviation sont un peu moins basiques (pH aux environs de 9) et comportent une charge saline importante. En présence d'un peu de substances organiques, les métaux restent peu solubles en dehors du plomb (> 0,25 mg/l). En particulier, le chrome n'est pas détecté dans les lixiviats de cette boue.

Principaux effets de la solidification

- Contenu en métaux lourds

Globalement, les teneurs mesurées sont compatibles avec les ratios massiques déchets-liants compte-tenu du fait que les mesures ont été réalisées sur un prélèvement unique sans stratégie particulière d'échantillonnage.

Pour certains métaux lourds en faible concentration dans les déchets avant solidification, les teneurs mesurées sur les solidifiés sont en partie issues des réactifs de solidification (cas du zinc en particulier).

- Qualité des lixiviats obtenus

Les lixiviats sont généralement plus basiques après solidification (0,5 unités pH pour des déchets déjà basiques jusqu'à 5 unités pH pour le déchet D, initialement acide).

L'abattement des concentrations est net après solidification, sauf pour la part organique du déchet E pour lequel les éprouvettes se délitent très rapidement au contact de l'eau, bien que les métaux soient rendus insolubles par les réactifs de solidification.

B.1.4 Procédures de lixiviation mises en œuvre

B.1.4.1 Choix des procédures d'évaluation et des tests de lixiviation associés

L'étude de l'art réalisée lors de la première phase de ce contrat a permis de sélectionner quatre procédures d'évaluation des déchets massifs ou solidifiés pour leur intérêt respectif et leurs particularités. Cette étude a porté sur huit pays différents : Etats-Unis, Canada, Pays-Bas, France, Allemagne, Suisse, Royaume-Uni et Suède. La comparaison du contexte réglementaire et des procédures d'évaluation, ainsi que des discussions avec l'industrie, les organismes de réglementation et de normalisation, et les équipes de recherches, ont abouti aux critères de choix rappelés ci-dessous de manière résumée pour les quatre procédures.

Procédure néerlandaise

Elle a été établie dans un esprit de valorisation des déchets comme matériaux de construction. En effet, le manque de carrières et de matériaux primaires sur le territoire des Pays-Bas justifie la recherche de matériaux recyclés.

Aujourd'hui standardisés, ces tests sont souvent pris comme référence au niveau international et sont utilisés par de nombreux pays du nord de l'Europe. Dans sa mise en œuvre, la procédure choisie comprend deux étapes :

- Availability Test (procédure AT)

Double lixiviation du déchet broyé à 125 mm, avec de l'eau (3 heures à pH 7) puis avec de l'eau acidifiée (3 heures à pH 4 maintenu avec de l'acide nitrique) et dans un rapport liquide/solide de 100/1.

- Tank Leaching Test (procédure TLT)

Lixiviation du déchet massif par contacts successifs, sans agitation, avec de l'eau acidifiée à pH 4 (acide nitrique), dans un rapport liquide/solide volumique de 10/1, renouvelée 8 fois sur 64 jours.

Procédure américaine

Elle n'est pas spécifique aux matériaux massifs ou solidifiés et s'applique comme évaluation des prétraitements imposés par la réglementation avant l'enfouissement technique. Elle apparaît également comme une référence incontournable sur le plan international :

- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (procédure TCLP)

Lixiviation du déchet broyé à 9,5 mm, sous agitation avec des solutions acidifiées à pH 4,9 ou 2,9 suivant la basicité du déchet, dans un rapport liquide/solide de 20/1 pendant 18 heures (acétate/acide acétique).

On retrouve son équivalent dans d'autres procédures comme au Canada.

Procédure canadienne

L'approche canadienne du Wastewater Technology Center constitue indiscutablement la procédure la plus complète proposée à ce jour. Dans un esprit de schéma décisionnel face au recyclage ou à l'enfouissement technique des déchets stabilisés, sa mise en œuvre s'effectue en trois étapes : mesures globales sur la structure et le contenu en polluants, test de solubilisation et d'effet tampon sur le déchet broyé, tests de lixiviation et d'intégrité de structure sur déchet massif. Les tests de solubilisation comportent un test de lixiviation dérivé du TCLP américain mais réalisé sur déchet finement broyé :

- Wastewater Technology Center Test, niveau 1b (procédure WTC1 ou TCLP modifié)

Lixiviation du déchet broyé à 150 µm, sous agitation avec une solution acidifiée à pH 5, dans un rapport liquide/solide 20/1 pendant 18 heures (acétate/acide acétique).

Les tests réalisés sur déchet massif comportent un test de lixiviation qui a été mis au point par l'American Nuclear Society (ANS 16.1) et qui est assez proche de la procédure néerlandaise :

- Wastewater Technology Center Test, Niveau 2a (procédure WTC2 ou ANS 16.1)

Lixiviation du déchet massif par contacts successifs, sous agitation, avec de l'eau déminéralisée, dans un rapport volume de liquide/surface du solide 10/1 renouvelé 11 fois sur 90 jours.

Procédure française

Elle comporte quant à elle d'une part un ensemble de tests d'intégrité de structure (résistance à la compression, capacité d'absorption en eau, humidification/égouttage), et d'autre part un test de lixiviation particulier :

- Test de lessivage (procédure TL)

Triple lixiviation, du déchet massif, sous agitation, avec de l'eau déminéralisée, dans un rapport liquide/solide massique 10/1 pendant 3 fois 16 heures.

B.1.4.2 Méthodologie de comparaison

La comparaison de ces six tests de lixiviation applicables aux déchets massifs ou solidifiés s'effectue d'une part entre ceux réalisés sur déchets broyés (TCLP, AT et WTC1) et d'autre part entre ceux réalisés sur déchets massifs (TLT, WTC2 et TL).

Les quatre procédures d'évaluation dont ils sont issus ont fait l'objet d'autres comparaisons et sont mises en parallèle dans le tableau ci-après :

- ☞ Au niveau des tests d'intégrité de structure, pour lesquels ont été réalisés des tests de résistance à la compression et d'humidification - égouttage ;
- ☞ Au niveau des tests de biodégradabilité par une étude critique ;
- ☞ Au niveau de la quantification de phénomènes diffusifs en vue de prévision de relargage à long terme.

PROCEDURES ----->		Américaine	Canadienne WTC	Hollandaise	Française
Analyse sur déchet brut		Inflammabilité Réactivité - Corrosivité Présence d'une phase liquide libre	COT Concentration en polluants minéraux et organiques	Contenu total en polluants minéraux et organiques	Sur déchet sec : COT et fraction soluble Sur déchet brut : siccité
Extractions	Sur déchet broyé	TCLP	TCLP modifié	Availability Test	-
	Sur déchet massif	-	Test ANS 16.1	Tank Leaching Test	Test de lessivage
	Exploitation des résultats	Détermination de la fraction extraite	Détermination de la fraction extraite cumulée ANS 16.1 + TCLP modifié Détermination du coefficient de diffusion apparent	Détermination de la fraction extraite cumulée Tank Leaching Test + Availability Test Détermination du coefficient de diffusion	Détermination de la fraction extraite cumulée
Intégrité de structure et autres tests spécifiques		-	Résistance à la compression ASTM standard C 109.80 Humidification- séchage ASTM standard D 4843.89 Perméabilité Biodégradabilité ASTM standard G 22.70 ASTM standard G 22.76 Densité apparente spécifique Porosité	Pas de procédure spécifique aux déchets Tests de résistance mécanique (dont résistance encompression) spécifiques à chaque matériau de construction	Test d'intégrité de structure Résistance à la compression ou à l'érosion Humidification- ressuyage Capacité d'absorp- tion en eau Test préliminaire de sélection des déchets solides massifs ou solidifiés

Tableau n° 4
Niveaux de comparaison des quatre procédures sélectionnées

B.1.4.3 Rappel comparatif des procédures comparées

Les principales caractéristiques spécifiques des trois procédures testées sur déchets broyés sont regroupées dans le tableau n° 5 suivant :








PROCEDURES ---->	TCLP	WTC1 (TCLP modifié)	AT
Liquide/solide	20	20	200
Broyage	9,5 mm	150 µm	125 µm
Durée	18 heures	48 heures	6 heures
Solution			
Acide	acétique	acétique	nitrique
pH₀	3 ou 5	5	7 puis 4
pH	libre	libre	7 puis 4

Celles des trois procédures testées sur déchets massifs sont données dans le tableau n° 6 ci-dessous :

PROCEDURES ---->	LT	WTC2 (ANS 16.1)	TLT
Liquide/solide cumulé	30	Environ 80	Environ 50
Durée	64 heures	2160 heures	1536 heures
Forme	parallélépipédique	cylindrique	indifférente
Taille	4 x 4 x 8 cm	4,5 x 10 cm	4 x 4 x 8 cm
Solution			
Acide	-	-	nitrique
pH₀	-	-	4
pH	libre	libre	libre

B.1.5 Principales étapes du programme de recherche

Suite à l'élaboration concertée du programme de travail, quatre procédures d'évaluation applicables aux déchets massifs, six déchets types et des procédés de solidification ont été choisis. Ensuite, le programme de travail a suivi les étapes ci-dessous :

-  Prélèvement et l'homogénéisation des six déchets,
-  Analyse préliminaire des déchets bruts,
-  Solidification des déchets par les industriels,
-  Analyse des déchets solidifiés,
-  Mise en œuvre expérimentale des tests de lixiviation,
-  Analyses chimiques des lixiviats obtenus,
-  Analyse des résultats et synthèse des travaux de recherches.

Ce rapport fait état de la synthèse des travaux effectués par l'IRH et à l'INSA dans le cadre de cette collaboration.

L'ensemble des lixiviats obtenus a fait l'objet d'analyses détaillées :

- ☞ pH, résistivité, Eh ou rH, DCO et COT,
- ☞ Phénols totaux, cyanures totaux, chrome VI, sept métaux : plomb, zinc, cadmium, nickel, arsenic, mercure, chrome.

B.1.6 Principaux résultats obtenus

B.1.6.1 Comparaison des tests sur déchets broyés

Le pH des lixiviats est très lié aux solutions utilisées pour la lixiviation, qui sont tamponnées ou acidifés.

La conductivité, paramètre lié à la quantité de sels solubles dans les lixiviats, est un bon indicateur de la sévérité globale des tests ainsi que de la solubilité globale des matrices : les trois tests se classent par ordre de sévérité décroissant dans l'ordre AT, WTC1 (TCLP modifié) puis TCLP.

Dans le cas où les teneurs en cyanures sont significatives dans les lixiviats (déchet F), le même ordre de sévérité est obtenu.

La pollution métallique a fait l'objet d'une comparaison plus approfondie des quantités lixiviées pour l'ensemble des tests et les six déchets. Ces quantités ont été rapportées à la quantité totale mesurée dans les déchets solidifiés ou à la quantité maximale extraite, quand la précédente était non significative. En classant les trois tests sur déchets broyés en fonction de la fraction lixiviée, on obtient le tableau de notation n° 7 ci-après, avec la règle suivante : chaque test est noté pour chacun des six solidifiats, 1 pour le plus sévère, 2 pour l'intermédiaire, et 3 pour le moins sévère.

Métaux ---->	Zn	Ni	Pb	Cr	Cd	As	Hg	Total
WTC1	9	6	7	7	7	9	11	56
AT	9	13	15	16	12	9	7	81
TCLP	18	17	14	13	17	18	18	115

Malgré un rapport liquide/solide 10 fois moins fort, le pH entre 5 et 6 en présence d'acide acétique et d'acétate de calcium, choisi aux USA et au Canada, favorise la solubilisation des métaux par rapport aux pH de 7 et 4 choisis pour le test AT néerlandais. Le pH, fortement marqué par le type de solution de lixiviation utilisée, est donc déterminant dans la dynamique des processus de mise en solution. Dans le cas du TCLP, la granulométrie grossières (9,5 mm) et la durée limitée à 18 heures expliquent la lixiviation plus modérée.

L'Availability Test (AT) reste cependant plus sévère ou équivalent dans le cas des métaux suivants : zinc, arsenic et mercure, mais pas de manière systématique et souvent dans des situations où les concentrations, trop faibles en raison de la dilution (rapport L/S de 200), sont peu significatives lors de ce test.

B.1.6.2 Comparaison des tests sur déchets massifs

Le pH des lixiviats et son évolution au cours des mises en contact successives sont peu marqués par le type de solutions utilisé. En effet, en présence d'eau déminéralisée, c'est le déchet qui impose son caractère plus ou moins basique. De même, en présence d'acide nitrique (test néerlandais TLT), le pH est plus faible mais ne s'écarte pas de plus d'une unité de celui obtenu avec de l'eau déminéralisée en raison de l'effet tampon du déchet.

Les conductivités des lixiviats obtenus sur des tests à moyen terme présentent généralement un pic de relargage à court terme et une hausse progressive à plus long terme. Le test de lixiviation SRETIE à court terme ne donne qu'une indication du pic de relargage immédiat sans donner d'informations sur les évolutions potentielles après ce relargage rapide.

La pollution métallique a fait l'objet du même type de comparaison que sur les tests sur déchets broyés en exploitant les quantités lixiviées cumulées au cours de chaque test pour les six déchets. Le classement effectué suivant la méthode de notation par rang est récapitulé dans le tableau n° 8 suivant (un seul déchet a permis de noter l'extraction du chrome : déchet E) :

Métaux ---->	Zn	Ni	Pb	Cr	Cd	As	Hg	Total
WTC2	15	12	7	2	6	14	6	62
TLT	6	8	12	3	13	11	12	65
TL	12	11	17	1	17	11	12	81

Le test de lixiviation SRETIE est, pour la quasi-totalité des polluants, le test le moins sévère, sauf pour l'arsenic et le mercure, mais pour lequel les niveaux mesurés sont peu significatifs en étant proches des seuils de mesure. Ce classement s'explique par la courte durée du test (2 jours par rapport aux deux autres de 64 et 91 jours).

Le test canadien WTC2 est généralement le plus sévère dès les premiers extraits, donc sans que cela puisse être imputé au temps d'extraction de 90 jours (cas du cadmium, du mercure et du plomb).

Le test néerlandais TLT est, en revanche, le test le plus sévère dans le cas du zinc et de l'arsenic, sans doute en raison de la présence d'acide nitrique, bien que l'effet semble contraire pour le cadmium, le mercure et le plomb.

L'efficacité d'extraction présente des tendances reproductibles en fonction des polluants considérés plus que des déchets et elle est peu dépendante de la nature des solutions de lixiviation.

Les cas de figure observés sont schématiquement les suivants :

- ☞ Courbes d'extraction similaires (même niveau d'asymptote, même cinétique). C'est le cas idéal où le Tank Leaching Test et le WTC sont quasiment identiques et pour lequel le test de lessivage fait preuve d'une plus grande efficacité relative (en tenant compte du temps d'extraction), sans toutefois permettre d'atteindre une asymptote.

- ☞ Courbes d'extraction à cinétique similaire (démarrage identique, évolution régulière, déplétion quasi-simultanée) mais atteignant une asymptote différente. Ces cas, très fréquents pour les métaux, font apparaître un comportement en contradiction avec la théorie diffusionnelle telle qu'elle est appliquée dans les modèles actuellement disponibles. En effet, ils partent du postulat d'une valeur absolue du potentiel relargable (C_0), unique pour un matériau déterminé et censée être représentée par l'asymptote obtenue en fin de lixiviation.
- ☞ Courbes d'extraction perturbées présentant des sauts irréguliers ou des retards (voir rapport 91-305). Le comportement diffusionnel "simple" est, dans ces cas, beaucoup moins évident.

B.1.6.3 Analyse critique de l'approche diffusionnelle

Trois hypothèses principales sont à la base de l'approche diffusionnelle :

- ☞ Milieu homogène, isotrope pour les processus de diffusion,
- ☞ Absence d'interaction physicochimique,
- ☞ Diffusion limitante à l'intérieur du solidifié.

La première implique que le coefficient de diffusion ne change pas dans le temps suite à une évolution de la structure du solide massif et que des chemins préférentiels de transfert n'existent pas au sein du solide massif.

La deuxième implique que des interactions physico-chimiques non linéaires ne viennent pas modifier le processus apparent de diffusion (des interactions de type linéaire comme le partage entre phases ne modifient pas l'allure du processus diffusif) en devenant limitantes ou prépondérantes dans la dynamique de lixiviation.


Enfin, la troisième nécessite de vérifier que la diffusion à l'interface solide/liquide n'est jamais limitante, surtout dans le cas où apparaissent des gels de dissolution stabilisés en surface du solide.


En ce qui concerne les processus de dissolution de minéraux, il est intéressant de s'attarder sur le cas d'un minéral en excès par rapport à la solution de lixiviation qui amènerait à une saturation de la solution avant chaque renouvellement. Dans ce cas, la quantité lixiviée est constante à chaque période et, si la série temporelle de renouvellement suit $t_n = n^2t$, alors la quantité lixiviée cumulée suit apparemment une loi en racine carrée du temps. Dans le cadre d'une procédure de lixiviation devant être discriminante face au processus impliqué, le choix d'une telle série semble dangereux car il risque de masquer une simple dissolution sans limitation diffusionnelle.

La comparaison pratique des procédures néerlandaise et canadienne pour l'évaluation des phénomènes diffusifs amène aux conclusions suivantes :

- ☞ Dans le cadre d'une évaluation quantitative d'un processus diffusionnel interne, le choix de la quantité lixiviable maximale (C_0) est primordial.

Or, expérimentalement, cette quantité présente des bornes minimales et maximales extrêmement différentes et peut donc avoir une conséquence très importante sur l'évaluation potentielle d'un coefficient de diffusion effectif. Ainsi, vu les connaissances actuelles sur le couplage diffusion/interactions physico-chimiques, l'utilisation pratique de telles évaluations semble sujette à discussion.

-  L'obtention de concentrations en polluants peu variables au cours des lixiviations successives ne permet pas d'écarter l'hypothèse d'une simple dissolution limitante (les courbes de relargage représentées en fonction du volume de lixiviat cumulé semblent plus linéaires que celles représentées en fonction de \sqrt{t}).

-  L'obtention générale dans le cadre de cette étude de courbe de relargage cumulé présentant un palier et donc un ralentissement du processus de lixiviation à un niveau différent d'un test à l'autre pour le même matériau, et souvent différent des valeurs obtenues à l'issue des tests d'évaluation du maximum extractible, est incompatible avec l'hypothèse d'un processus diffusionnel classique.

B.2 91-305 : Etude du couple "matrice-déchet" - "réactifs-solidifiants" vis-à-vis de la lixiviation. Aspects théoriques et expérimentaux

B.2.1 Equipes de recherche et dates de réalisation

B.2.1.1 Première phase bibliographique

Equipes de recherche	Auteurs
POLDEN INSAVALOR Bâtiment CEI - BP 2132 27 boulevard du 11 Novembre 1918 69603 Villeurbanne Cedex	Jacques Méhu
LCPAE INSA DE LYON Bâtiment 404 20 avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex	Pierre Moszkowicz Jean-Marie Blanchard Jean Véron

Fin de la première phase 91-305 : Mai 1991

B.2.1.2 Seconde phase expérimentale

Equipes de recherche	Auteurs
POLDEN INSAVALOR Bâtiment CEI - BP 2132 27 boulevard du 11 Novembre 1918 69603 Villeurbanne Cedex	Jacques Méhu
LCPAE INSA DE LYON Bâtiment 404 20 avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex	Radu Barna Pierre Moszkowicz
ECN Soil and Waste Research PO Box 1 1755 ZG Petten The Netherlands	Dirk Hoede Hans van der Sloot

Fin de la seconde phase 91-3025 : Novembre 1992

B.2.2 Objectif de l'étude

L'objectif de l'étude était double :

- ☞ D'une part, mettre en évidence l'influence des propriétés physico-chimiques des liants et des déchets sur le relargage des polluants lors de la lixiviation des solidifiants ; les caractères acido-basiques et oxydo-réducteurs des divers constituants de la matrice solide étaient particulièrement visés.
- ☞ D'autre part, définir une modélisation permettant, à partir des données expérimentales obtenues à l'issue des tests de laboratoire, de prévoir le comportement à long terme des solidifiants.

Le modèle phénoménologique généralement admis pour décrire le processus de relargage de chaque espèce est le suivant : le milieu poreux étant saturé en eau et après un éventuel lessivage initial des espèces solubles présentes à la surface du bloc, la migration dans l'eau des pores des espèces solubles vers l'interface solide-liquide peut être globalement décrite comme un transport diffusif dont la cinétique est caractérisée par un coefficient de diffusion apparent D_e (en $m^2.s^{-1}$).




L'intensité du relargage est aussi liée au contenu disponible dans le bloc C_0 (en $Kg.m^{-3}$). On considère que le bloc est homogène à l'instant initial et qu'aucune altération physique ou chimique ne viendra perturber le transport diffusif de matière.

Un tel modèle est nécessairement simplificateur par rapport à la complexité des processus physico-chimiques réels et on doit vérifier soigneusement les limites de la validité de son application.



Les deux équipes néerlandaise et française ont étudié en parallèle le comportement à la lixiviation de blocs de huit solidifiats obtenus à partir de deux déchets différents et de quatre formulations de liants hydrauliques.

B.2.3 Déchets solidifiés testés

Les deux déchets ont été choisis selon les critères suivants :

-  Fraction soluble importante,
-  Présence de métaux lourds amphotères,
-  "Réalité" industrielle du problème.

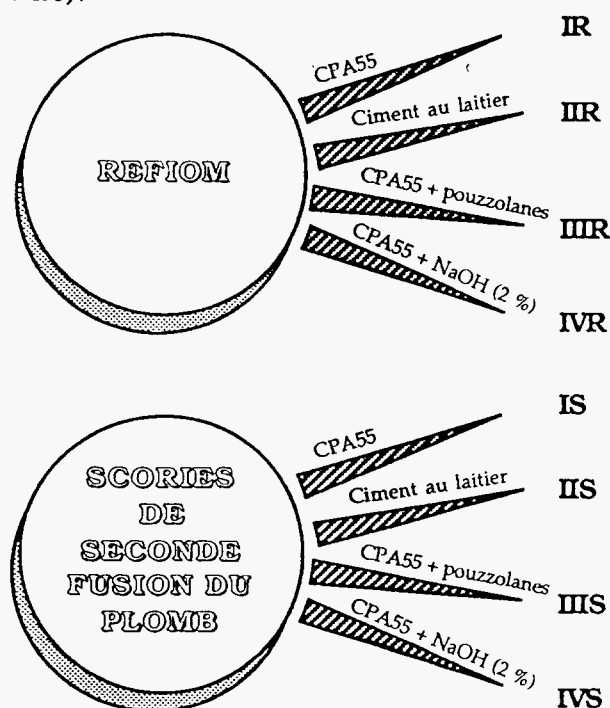
Le choix s'est porté sur :

-  **Un Résidu d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères (REFIOM) par voie sèche,**
-  **Une scorie de seconde fusion de plomb (SCORIE).**

Les analyses chimiques du contenu total des éléments importants pour l'étude figurent dans le tableau suivant (en mg/kg) :

Eléments	Sodium	Arsenic	Plomb	Cadmium	Chlore	Soufre
REFIOM	18400	20,9	2292	151	159100	21700
	16400	20,8	2281	148	161300	22000
Scorie I	105600	1058	116100	272	17700	105000
	110560	1138		258	15100	100400
Scorie II	106229	953	105900	295	18400	108000
	110940	845		283	14400	105000
Métakaolin	470	15,4	81	0,5	1500	100
	470	15,0	95	0,2	2000	100
Sable I	452	9,9	5,4	0,4	77	100
	725	9,4	11,5	0,5	69	100
Sable II	37	3,4	< 3	0,5	25	100
	36	3,3	< 3	0,9	25	100
CLK	4148	9,5	4,7	0	4000	15800
	4058	9,5	7,1	0	3900	15400
CPA 55	849	24,9	2,4	0	164	11800
	866	25,3	3,8	0	168	13200

Quatre formulations de mortiers ont été sélectionnées, après des essais préliminaires pour obtenir des qualités mécaniques suffisantes, en utilisant des liants différents (ciment Portland CPA55, ciment au laitier CLK45) et des additifs (métakaolin, sable, soude).



Le tableau ci-dessous donne les concentrations massiques des principaux éléments étudiés dans les mortiers (en mg/kg) :

Eléments	Sodium	Arsenic	Cadmium	Chlore	Plomb	Soufre
IS	38000	390	93	5800	41000	38000
IIS	38600	320	102	5750	37000	40000
IIIS	38000	390	93	5800	41000	38000
IVS	38000	390	93	5800	41000	38000
IR	6200	13	53	56000	800	9600
IIR	6700	10	53	56000	800	10000
IIIR	6200	13	53	56000	800	9500
IVR	6200	13	53	56000	800	8800



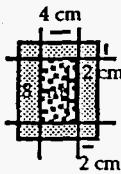

Composition élémentaire des huit solidifiants (en mg/kg)

B.2.4 Procédures de lixiviation mises en œuvre

Quatre procédures de lixiviation ont été mises en œuvre dans le cadre du programme expérimental. Deux d'entre elles visent à évaluer le maximum relargable et les deux autres permettent de déterminer la cinétique du phénomène par une expérimentation à moyen terme (64 jours). Le tableau ci-après résume les principales caractéristiques des procédures.

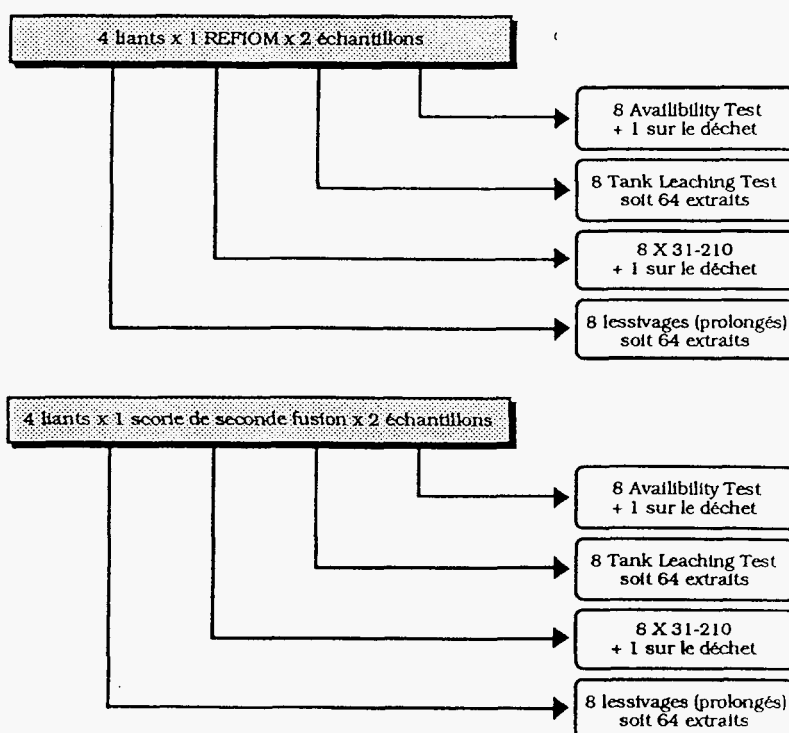
Test effectué	Masse de l'échantillon	Rapport L/S	Broyage	Nombre de mises en contact	Temps de mise en contact	Nature de l'eau	Agitation
Pays-Bas NVN 2508 Availability test	8 g Masse sèche	100	95 % de la masse < 125 μ	2	3 heures puis 4 heures	pH : 7 contrôlé puis 4 contrôlé grâce à HNO ₃	Agitation magnétique
France NF X31-210 Test de lixiviation	100 g Déchet brut	10	100 % de la masse < 4 mm	3	3 x 16 heures	Eau déminéralisée pH : 6,5 environ non contrôlé	Agitation mécanique <-----> 60/mn

Tests d'appréciation d'un maximum relargable

Test effectué	Masse de l'échantillon	Taille	Mise en place	Rapport L/S	Nature de l'eau	Agitation	Nombre de mises en contact	Temps de mise en contact
ECN (Pays-Bas) Tank Leaching Test	Non fixée	 70 mm	Echantillon posé sur des plots, recouvert d'au moins 5 cm d'eau 	10 en volume (ramené en masse pour homogénéisation au sein de ce programme)	pH : 4 non maintenu au cours de l'extraction Eau déminéralisée, acidifiée à l'acide nitrique NI	Nulle	8	L'eau est renouvelée après 0,25, 1, 2, 4, 8, 16, 32 et 64 jours
INSA (France) Test de lessivage	Non fixée environ 300 g	 4 cm 1 cm 2 cm 2 cm	Placé dans un panier fixé aux parois du flacon afin d'éviter les abrasions 	10 en masse	pH = 6,5 Eau déminéralisée	Agitation mécanique 60/mn	3 étendu à 8	3 x 16 heures (ramené au rythme néerlandais pour homogénéisation au sein de ce programme)

B.2.5 Principales étapes du programme expérimental

Le comportement à la lixiviation des huit solidifiats a été étudié d'une part selon la démarche néerlandaise (Availability Test + Tank Leaching Test) et, d'autre part, selon la démarche française (X 31-210 + test de lessivage prolongé sur 64 jours). Chaque échantillon a été doublé.



Les analyses des solutions de lixiviation ont porté sur : pH, conductivité, potentiel d'oxydo réduction, sodium, chlore, plomb, arsenic, cadmium.

B.2.6 Exploitation des résultats

La démarche néerlandaise est basée sur la détermination des deux paramètres du modèle diffusionnel, C_0 et \mathcal{D}_e :

- ☞ C_0 est obtenu par l' "Availability Test", dans des conditions extrêmes d'extraction (déchet broyé finement, pH 4 maintenu par apport d'acide nitrique).
- ☞ \mathcal{D}_e est identifié à partir des résultats du "Tank Leaching Test" en se basant sur les résolutions du modèle diffusionnel unidimensionnel, qui ne prend pas en compte l'épuisement au cœur du solide.

En effet, au début du processus de lixiviation et tant que la concentration mobilisable au cœur du solide reste égale à C_0 , le flux relargué $J(t)$ est donné par l'expression suivante :

$$J(t) = C_0 (\mathcal{D}_e / \pi)^{1/2} \quad (\text{en kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

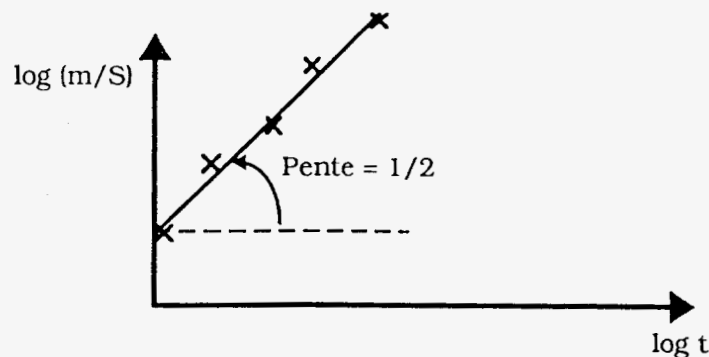
La quantité relarguée cumulée $m(t)$ est alors donnée par :

$$m(t) = S C_0 (4\mathcal{D}_e / \pi)^{1/2} t^{1/2} \quad (\text{en kg} \cdot \text{s}^{-1})$$

où S est la surface de contact solide/liquide

En portant sur un graphique $\frac{\log\left(\frac{m}{S}\right)}{\log t}$ les résultats expérimentaux et en déterminant la position de la droite de pente 1/2 la plus "représentative", on peut alors identifier la valeur de \mathcal{D}_e , seul paramètre inconnu si C_0 est déjà supposé connu :

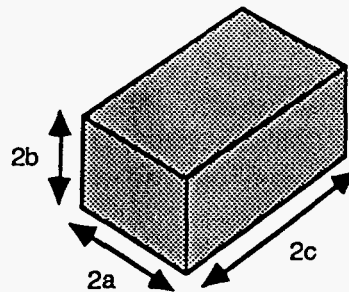
$$\log \frac{m}{S} = \frac{1}{2} \log \left(\frac{4\mathcal{D}_e}{\pi} \right) + \log C_0 + \frac{1}{2} \log t$$



La valeur du coefficient de diffusion apparent est exprimée par : $p \mathcal{D}_e = - \log \mathcal{D}_e$.

La démarche française, quant à elle, a conduit à une analyse critique de l'applicabilité du modèle diffusionnel et à une utilisation d'une résolution numérique tridimensionnelle pour l'identification des deux paramètres C_0 et \mathcal{D}_e .

Les équations qui traduisent le modèle diffusionnel pour un bloc parallélépipédique $2a \times 2b \times 2c$ sont les suivantes :



$$\forall t \in [0, +\infty[$$

$$\forall x \in [-a, +a]$$

$$\forall y \in [-b, +b]$$

$$\forall z \in [-c, +c]$$

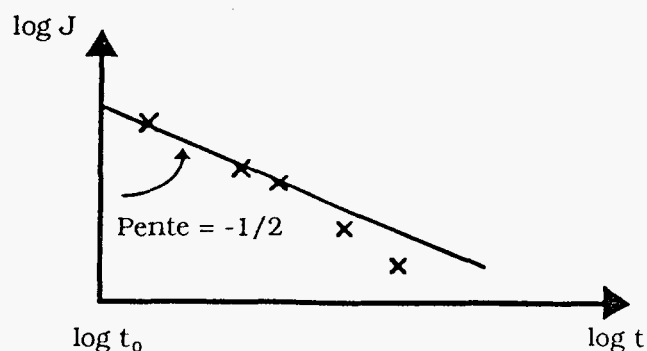
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (\text{Loi de Fick})$$

où $C(x,y,z,t)$ est la concentration du soluté (en kg/m^3).

La condition initiale est : $t = 0$ et $C = C_0$ Les conditions limites sont :

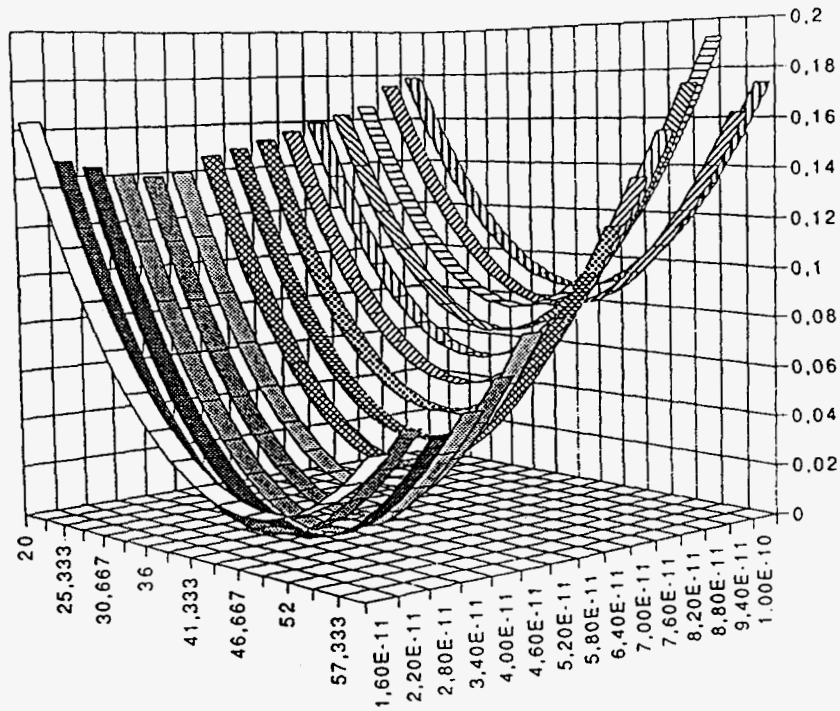
$$\left. \begin{array}{l} - x = \pm a \\ - y = \pm b \\ - z = \pm c \end{array} \right\} \Rightarrow C = C_i = 0$$

Nous avons choisi la représentation $\log J / \log t$ pour traduire graphiquement les résultats car elle est plus sensible que la représentation $\log m / \log t$ pour juger de la validité du modèle diffusionnel. En effet, au début du phénomène de relargage, le graphe obtenu doit être sensiblement une droite de pente $-1/2$ et, dès que l'épuisement au cœur du solide est effectif, le flux J diminue plus rapidement que prévu par le modèle diffusionnel "semi-infini".



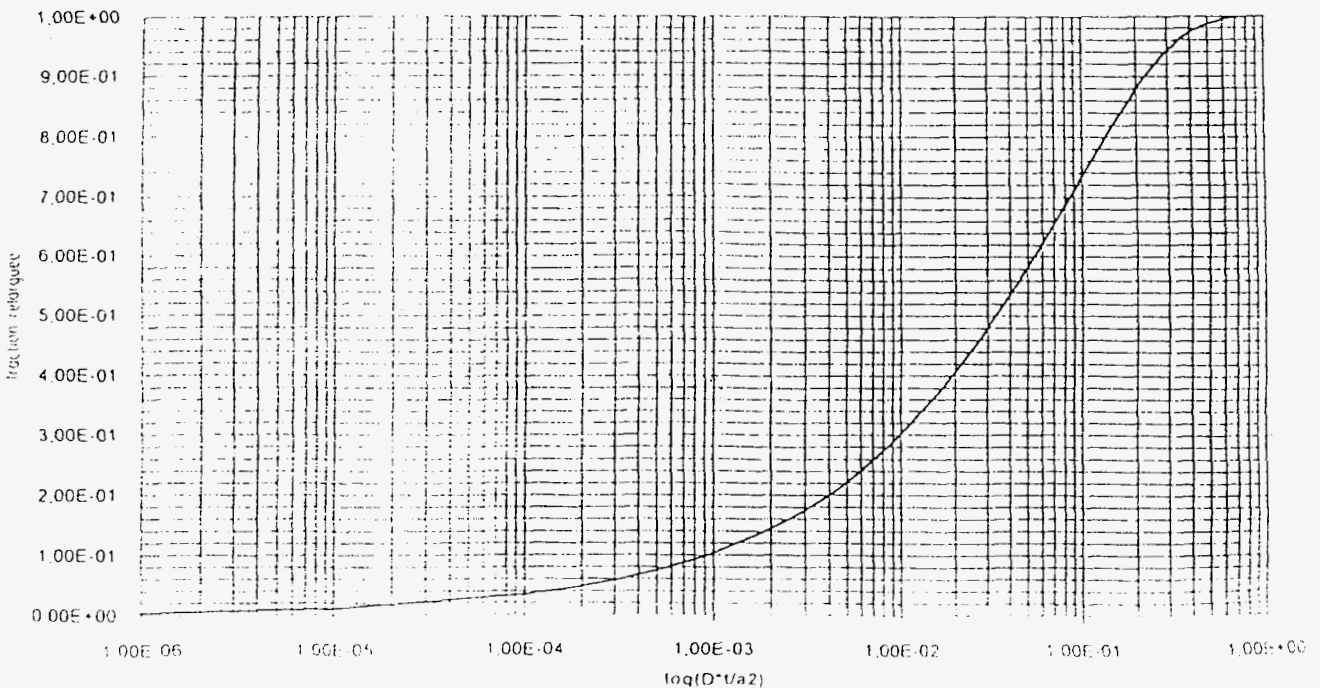
Cet effet d'"épuisement" est très intéressant à exploiter car il contient l'information "cinétique" du processus et permet une bonne identification simultanée de \mathcal{D}_e et de C_0 .

Par la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux donnés par la simulation tridimensionnelle en faisant varier les paramètres C_0 et \mathcal{D}_e , on peut alors, dans le cas où le modèle diffusionnel est validé, déterminer par minimisation de la fonction d'écart $\sum_i (C_{\text{exp}} - C_{\text{sim}})^2$, le couple (C_0, \mathcal{D}_e) optimum.



La simulation du relargage à long terme est alors possible pour toute géométrie préalablement définie. Nous rapportons par exemple, dans la figure suivante, le relargage calculé pour un cube d'arête $2a$ (en mètres). La fraction relarguée $E = \frac{m}{m_0}$ est représentée en fonction du temps, exprimée sous la forme adimensionnelle $t \cdot \frac{D}{a^2}$.

Relargage diffusionnel pour un cube



Dans le cas d'un cube d'1 m³, le temps de demi-extraction ($m/m_0 = 0,5$) d'une espèce telle que le sodium ayant un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ serait de 984 jours, soit environ 2 ans, 8 mois et 2 semaines.

La simulation 3D mise au point permet d'obtenir ces résultats pour des géométries variées (parallélépipède, cylindre, grain sphérique) et de toute taille.

B.2.7 Principaux résultats

Les deux tableaux suivants rapportent les résultats obtenus par l'équipe néerlandaise :

Echantillons	Arsenic	Cadmium	Sodium	Chlore	Plomb
1SA	5,3		36033	6000	5894
1SB	5,5		36205	5500	5730
2SA	5,8		40571	5600	2848
2SB	5,2		40509	6300	3728
3SA	5,2		39848	3700	2752
3SB	4,6		40426	5100	2506
4SA	5,9		37186	5700	1248
4SB	5,4		38046	3800	1334
1RA		55	5054	56000	293
1RB		54	4938	55300	333
2RA		48	6452	68800	108
2RB		49	6467	67900	93
3RA		62	7427	67500	273
3RB		62	7449	66900	223
4RA		56	5073	61500	326
4RB		56	5170	61300	314

Concentrations disponibles (Co) (en mg/kg)

Echantillons	Arsenic	Cadmium	Sodium	Chlore	Plomb
1SA	10,94		10,51	10,75	17,88
1SB	11,07		10,40	10,63	17,42
2SA	10,53		11,15	10,97	18,01
2SB	10,57		11,14	11,11	17,46
3SA	11,08		10,41	10,32	16,91
3SB	11,07		10,41	10,60	16,91
4SA	11,37		10,69	10,90	15,95
4SB	11,24		10,71	10,38	15,99
1RA		18,82	10,34	10,55	14,87
1RB		19,09	10,28	10,40	14,82
2RA		17,99	10,39	10,67	14,66
2RB		17,95	10,46	10,69	14,70
3RA		18,72	10,48	10,66	14,89
3RB		19,29	10,46	10,63	14,72
4RA		18,99	10,32	10,76	16,42
4RB		18,86	10,28	10,70	16,20

Coefficients de diffusion apparents (pDe)

Les principaux résultats obtenus par la partie française peuvent être résumés en distinguant deux cas :

☞ Pour les espèces solubles (sodium, chlore) et pour la fraction soluble prise globalement, le modèle diffusionnel tridimensionnel est validé et on peut déterminer les paramètres C_0 et D_e à partir de la procédure de lessivage prolongé à 64 jours, en tenant compte du phénomène d'épuisement.

Le tableau ci-dessous fait apparaître les valeurs déterminées pour le coefficient de diffusion apparent D_e , ainsi que pour le contenu lixiviable C_0 , pour le sodium et pour le chlore :

	Sodium		Chlore	
	D_e ($m^2.s^{-1}$)	C_0 ($Kg.m^{-3}$)	D_e ($m^2.s^{-1}$)	C_0 ($Kg.m^{-3}$)
IS	$3,15.10^{-11}$	44,7	$1,0.10^{-11}$	4,68
IIS	$2,96.10^{-11}$	44,0	$1,75.10^{-11}$	7,82
IIIS	$4,17.10^{-11}$	44,9	$6,0.10^{-11}$	5,11
IVS	$4,15.10^{-11}$	58,4	$11,4.10^{-11}$	6,91
IR	$18,4.10^{-11}$	9,8	$11,8.10^{-11}$	87,0
IIR	$20,3.10^{-11}$	9,7	$11,4.10^{-11}$	73,8
IIIR	$22,9.10^{-11}$	12,9	$14,1.10^{-11}$	76,2
IVR	$18,9.10^{-11}$	8,9	$7,28.10^{-11}$	74,0

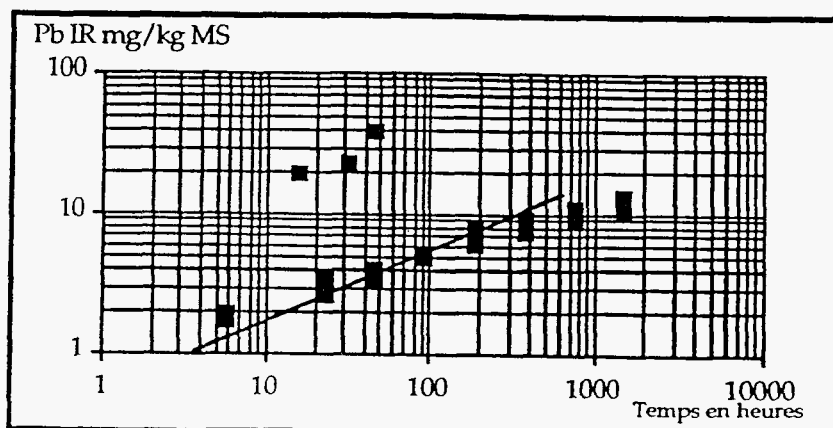
☞ Pour les autres espèces étudiées, le modèle diffusionnel n'est pas validé.

Le comportement du plomb varie selon les déchets. Dans le cas des solidifiés obtenus à partir des REFIOM, le relargage, effectif dès le début du test, est fonction du type de liant utilisé, selon le niveau de pH induit :

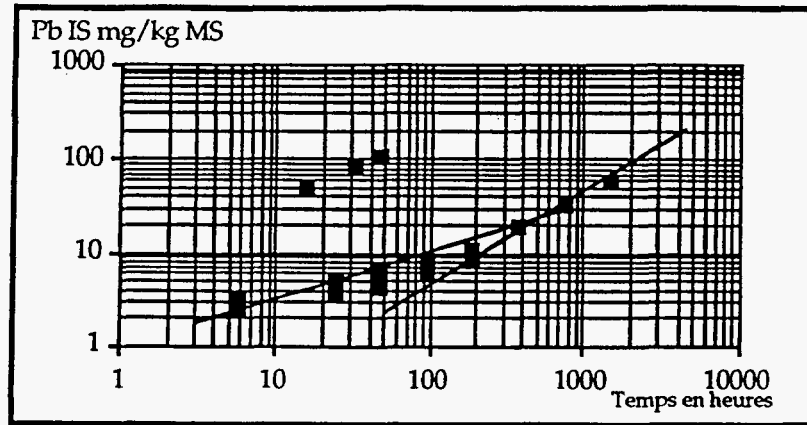
$$\text{III (CPA + NaOH)} > \text{I (CPA)} > \text{IV (CPA + 40 \% pouzzolanes)} < \text{II (CLK)}$$

Après 200 à 400 heures, le relargage est ralenti. Au vu de la solubilité théorique du plomb et des résultats obtenus pour le test X 31-210, le ralentissement ne peut être attribué à un épuisement du contenu lixiviable.

Il est probable que le relargage peut reprendre et augmenter à nouveau en fonction de l'évolution des conditions physico-chimiques dans l'eau des pores :

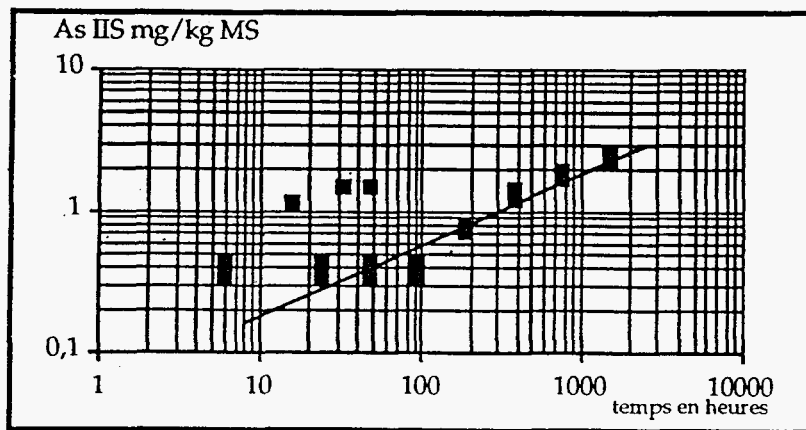


Dans le cas des solidifiés préparés à partir des scories, un phénomène d'accélération du relargage est observé pendant la durée du test. Là-aussi, les niveaux de relargage dépendent du pH induit par le liant :



Le comportement de l'arsenic présent dans les scories est très significatif : après un lessivage initial, une période sans relargage apparent peut durer environ 200 heures. Un relargage débute ensuite, sans qu'il apparaisse un phénomène d'épuisement dans la durée de l'expérimentation. Les valeurs obtenues dépassent alors celles du test X 31-210.

Contrairement au plomb, les niveaux de relargage atteints et les pH induits par le liant ne sont pas dans une relation évidente.



Par ailleurs, ECN a observé une influence du contexte oxydo-réducteur du couple déchet-conditions de mise en contact de l'eau sur le relargage des métaux. Globalement, les résultats obtenus pour le plomb et l'arsenic font donc apparaître une forte sensibilité au contexte chimique dans l'eau des pores, qui peut évoluer pendant la lixiviation du bloc solide : égal à une valeur supérieure à 12 au début de la lixiviation, le pH change en fonction de la décalcification du mortier (relargage de la chaux soluble), au moins dans la région proche de la surface de contact avec l'eau.

La solubilité des métaux amphotères, sensible au pH, peut alors varier de façon très importante, et des phénomènes de dissolution plus intenses, ou au contraire de reprecipitation dans les pores, peuvent alors altérer fortement le processus diffusionnel de transfert de matière.

QUESTIONS DIVERSES

C.1 Rôle des tests de lixiviation dans l'évaluation des déchets solidifiés

Parmi les procédures étudiées, trois types de tests se dégagent suivant l'objectif poursuivi :

- ☞ Des procédures de lixiviation sur déchets broyés dont l'objectif est d'extraire des quantités de polluants permettant d'évaluer une quantité maximale lixiviable.
- ☞ Des procédures de lixiviation successives sur déchets massifs permettant d'évaluer sur des durées de l'ordre de deux à trois mois la dynamique de lixiviation à plus long terme en relation avec une démarche de compréhension et de modélisation des processus de relargage.
- ☞ Une procédure française sur déchets massifs sur une durée limitée à quelques jours, dont l'objectif serait le contrôle des déchets solidifiés en vue de la mise en décharge.

Ces trois types de procédures ont de fait leur intérêt respectif. Les deux premières sont nécessaires à l'évaluation d'un relargage à long terme et peuvent sans doute faire l'objet d'un seul test long. En effet, il est difficile de rendre les résultats des deux procédures cohérents. Enfin, une procédure courte semble nécessaire mais, pour être interprétée en termes de risques de relargage, elle doit faire suite à des tests longs réalisés sur la même catégorie de déchet solidifié permettant d'avoir une connaissance suffisante des processus mis en jeu au cours du relargage.

C.2 Influence des différents paramètres opératoires

Le ratio liquide-solide conditionne généralement le taux d'extraction, particulièrement en ce qui concerne les composés peu solubles pour lesquels la saturation peut être un facteur limitant. Notons toutefois qu'un ratio élevé conduit à des concentrations plus faibles, et donc quelquefois inférieures aux seuils de détection analytique, ce qui entraîne une sous-estimation du relargage. De plus, compte-tenu du facteur multiplicatif, cela peut provoquer des erreurs relatives importantes sur le relargage par unité de masse du déchet.

Le ratio surface du solide/volume de liquide est, pendant la première phase d'un relargage diffusionnel, déterminant pour l'interprétation des concentrations mesurées dans les lixiviats en terme de flux surfacique caractéristique de cette phase. Dans la deuxième phase c'est le ratio massique liquide/solide qui détermine l'extension possible du relargage maximal.

Le contexte physico-chimique généré par les procédures de lixiviation est le résultat de la mise en présence simultanée des composés solubilisés à partir du déchet et des solutés de la solution de lixiviation pouvant entrer dans le déchet solidifié par diffusion. Suivant le pouvoir tampon de l'un ou de l'autre, les interactions physico-chimiques responsables de la lixiviation seront influencées plutôt par le déchet ou plutôt par les solutions utilisées.

En conséquence, l'utilisation d'eau déminéralisée permet d'avoir un pouvoir tampon minimum de la solution dont le contexte physico-chimique sera imposé par le déchet lui-même. L'utilisation de solutions acides ou salines entraînera par contre un jeu complexe d'interactions physico-chimiques qui, suivant les polluants, peut bloquer ou favoriser le processus de relargage. Seule une bonne connaissance des interactions réellement prépondérantes in situ peut donc justifier l'emploi d'eau non déminéralisée.

Il pourrait être intéressant de prévoir des tests dont les paramètres seraient adaptés à des scénarios de mise en œuvre des déchets solidifiés, notamment en terme de pH et de ratio L/S.

C.3 Reproductibilité des tests de lixiviation

A partir d'un échantillon de déchet solidifié bien identifié, les tests de lixiviation mis en œuvre semblent tous être bien reproductibles à partir du moment où un protocole précis est appliqué. Par contre, il est évident que deux procédures différentes sont toujours difficiles à comparer par leurs résultats en raison de l'influence complexe de chacun des paramètres opératoires sur les phénomènes de transfert et les interactions physico-chimiques. Il n'existe donc pas de test fournissant une réponse absolue.

C.4 Importance des seuils de détection

Les polluants recherchés dans les lixiviats ou les déchets présentent des seuils de détection qui limitent le champ d'interprétation des résultats analytiques. Dans le cas des métaux, les mesures deviennent significatives entre 0,01 et 0,05 mg/l, suivant la technique utilisée. Vers ces valeurs, les erreurs relatives deviennent importantes et en dessous, la détection devient difficile. En conséquence, l'emploi d'un rapport liquide/solide important peut empêcher la détection du relargage et si, au cours d'essais à moyen terme, les concentrations mesurées sur les lixiviats successifs sont proches du seuil de mesure, l'erreur relative importante se retrouve au niveau du cumul. Ainsi, pour dix lixiviations successives avec un rapport L/S de 10, le seuil de signification des quantités totales lixiviées atteint 1 à 5 mg de métaux/kg de déchet comparable au seuil de mesures sur solide après minéralisation (10 mg/kg pour les métaux usuels).

C.5 Qu'en est-il de la notion de maximum extractible ?

A la lumière des études menées en parallèle par l'INSA et ECN, la notion de maximum extractible Co, défini comme une quantité présente à l'instant initial dans le bloc solidifié et susceptible d'être relarguée si la durée du processus de lixiviation tend vers l'infini, doit être considérée avec prudence :

☞ Dans le cas où le relargage de l'espèce est apparemment insensible au contexte chimique de l'eau des pores (où le facteur limitant n'est pas la solubilité), on peut effectivement définir et mesurer C_0 par un test court sur fraction broyée (dans ce cas, le pH de la solution de lixiviation utilisée ne doit pas influencer le résultat du test) ou par identification à partir du test de lessivage à moyen terme, à condition de faire apparaître le phénomène d'épuisement au cœur du solide et en utilisant la résolution 3D du modèle de diffusion.

☞ Dans le cas où la solubilité de l'espèce est sensible au contexte chimique (où le facteur limitant n'est pas le transport diffusif), par exemple au pH, il est bien sûr évident que la valeur de C_0 , déterminée par un test court, va dépendre du pH de la solution de lixiviation utilisée. Cela a été systématiquement le cas pour le relargage du plomb et de l'arsenic pour les échantillons testés.

D'autre part, si le pH de l'eau des pores du solide évolue pendant la lixiviation à moyen ou long terme (ce qui est le cas lors de la lixiviation d'un mortier par une solution acide ou neutre), la solubilité variable de l'espèce va modifier la fraction lixiviable pendant la durée du test de lessivage. Par conséquent, dans ce cas, nous remettons en cause la notion d'un maximum lixiviable absolu, mesurable au moyen d'un test spécifique imposant des conditions chimiques étrangères à celles des solidifiés. Il est par contre envisageable de déterminer des C_0 (maximum extractible) liés à des contextes chimiques correspondant à des scénarios donnés de mise en œuvre des solidifiés.

C.6 Dans quelles limites le modèle diffusionnel est-il applicable au relargage des polluants ?

Cette question est bien sûr liée à la question précédente, et la réponse en est parallèle. La distinction entre les espèces dont la solubilité est apparemment insensible au contexte chimique et les autres reste pertinente. Le modèle diffusionnel s'applique parfaitement aux espèces les plus solubles. Le relargage du sodium, des chlorures, et même de la fraction soluble dans son ensemble, est parfaitement décrit par le modèle diffusionnel.

Dans ce cas, le test de lessivage à moyen terme sur un bloc de dimensions réduites permet, dans une durée relativement courte, d'obtenir le début du phénomène d'épuisement, ce qui autorise une identification précise des deux paramètres C_0 et \mathcal{D} du modèle de diffusion. Les valeurs du coefficient de diffusion apparent sont alors comprises entre 10^{-11} et $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'ensemble des cas étudiés.

Par contre, l'ensemble des résultats obtenus a montré l'importance des interactions physico-chimiques sur le relargage des polluants métalliques peu solubles, même si l'allure des courbes obtenues est compatible avec des processus diffusionnels. Pour une prévision du comportement à moyen terme, il nous paraît indispensable de prendre en compte le couplage des transferts diffusionnels vers la solution de lixiviation avec les phénomènes d'interactions physico-chimiques prépondérants (solubilisation, précipitation, équilibre en solutions...).

C.7 Quelle prévision possible du comportement à long terme ?

La simulation obtenue par la résolution numérique 3D des équations du modèle diffusionnel permet, pour toute géométrie et toute taille de bloc soumis à lixiviation, de prévoir son comportement à long terme s'il est soumis à un contact continu avec de l'eau pure infiniment renouvelée.

Pour pouvoir appliquer ce résultat au cas d'une espèce contenue dans un bloc solidifié, il faut avoir établi avec suffisamment de certitude que le modèle diffusionnel décrit bien les phénomènes. C'est le cas pour les espèces "solubles", avec le test de lessivage à moyen terme (64 jours sur des échantillons de dimensions 4 x 4 x 8 cm, voire moins sur des échantillons plus petits).

Une autre précaution doit être considérée pour assurer la validité d'une prévision à long terme basée sur le modèle diffusionnel : la pérennité de la structure physique, et en particulier de la porosité, doit être assurée. Une évolution de la taille des pores due au relargage d'une fraction soluble importante peut entraîner une augmentation du coefficient de diffusion apparent qui doit être prise en compte.

Pour les espèces "peu solubles", on devra s'assurer par une étude sur particules fines de l'insensibilité chimique du relargage, en effectuant des essais à court terme avec plusieurs solutions de lixiviation correspondant à des contextes chimiques différents. Dans le cas où l'insensibilité chimique est établie, une étude sur particules fines permettra de déterminer le contenu total lixiviable C_0 et le test de lessivage à moyen terme rendra possible l'identification des coefficients de diffusion apparents D_e .

Dans le cas où la sensibilité au contexte chimique est établie, les modèles actuellement disponibles ne permettent pas, a priori, de prévoir le comportement à long terme. Nous proposons donc de pratiquer des couples de tests (étude à court terme sur particules fines et test à moyen terme sur monolithique) dans des contextes chimiques identiques fixés, maintenus et correspondant à des scénarios de mise en œuvre des solidifiats.

De cette manière, les paramètres "maximum extractible" d'une part et "dynamique de relargage" d'autre part seront en cohérence.

C.8 Quels sujets de recherche ?

L'effort de recherche devrait être mis sur les espèces polluantes dont le relargage est très sensible au contexte chimique. Deux approches peuvent être menées en parallèle, correspondant d'ailleurs à des objectifs différents :

- ☞ Une approche comportementale et phénoménologique (objectif à moyen terme, évaluation des performances des procédés). Il s'agirait de définir clairement les scénarios de mise en œuvre des solidifiats (plausibles, ou éventuellement "worst case") et d'identifier les comportements des différents polluants tant du point de vue du potentiel lixiviable que de la dynamique de relargage. Cette approche pragmatique devra être pratiquée sur plusieurs couples déchets/procédés avant de permettre une évaluation du comportement à long terme qui restera conditionnelle.

- ☞ Une approche plus scientifique ayant pour objectif la compréhension des mécanismes intimes de mise en solution et de relargage.

Par ailleurs, la variation des conditions chimiques dans l'eau des pores doit être mieux connue pour pouvoir la prendre en compte. Dans les blocs solides réalisés avec un ciment, la chaux est suffisamment soluble pour être elle-même relarguée pendant la lixiviation. Des variations de pH induites vont avoir une influence sur la solubilité de nombreuses espèces (métaux amphotères, par exemple). Une étude expérimentale du relargage de la chaux et des variations du pH dans l'eau des pores du bloc solide devrait être menée pour quelques types de déchets et de liants hydrauliques.

Sur un autre plan, le développement d'un modèle de relargage des espèces dont la solubilité est liée au pH de l'eau des pores doit être mené, puis validé sur la base d'expérimentations. Le cas du relargage du plomb, présent sous différentes formes (oxyde, sulfure, chlorure...) dans des solidifiats obtenus à partir de différents ciments, pourrait être un sujet d'étude intéressant.

D'autres phénomènes, liés à la nature de l'eau de lixiviation, devraient aussi faire l'objet d'études :

- ☞ L'influence de la carbonation de la chaux par le gaz carbonique dissous ;
- ☞ L'influence du rôle oxydant de l'oxygène dissous ;
- ☞ L'influence d'une acidité de la solution de lixiviation (pluies acides).

Ces recherches viseraient à étudier le comportement des blocs solidifiés dans le contexte de leur stockage.