

Etude du couple “matrice-déchets”/“réactifs solidifiants” vis-à-vis de la lixiviation

Aspects théoriques et expérimentaux





ETUDE N° 91-0305/1A

**ETUDE DU COUPLE “MATRICE-DECHETS”/“REACTIFS
SOLIDIFIANTS” VIS-A-VIS DE LA LIXIVIATION**

ASPECTS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX

RAPPORT FINAL

décembre 1992

**J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR,
H. VAN DER SLOOT - ECN (Pays-Bas)**

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 collégalement 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, Etude du couple "matrice-déchets"/"réactifs solidifiants" vis-à-vis de la lixiviation. Aspects théoriques et expérimentaux, 1992, 179 p, n°91-0305/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1992

SOMMAIRE

INTRODUCTION		6
1	<u>PROBLÉMATIQUE DE LA SOLIDIFICATION DES DÉCHETS ET CONTEXTE COMMUN AUX DEUX ÉTUDES RECORD 91-302 ET 91-305</u>	6
2	<u>OBJECTIFS DE L'ÉTUDE</u>	8
3	<u>STRUCTURE DU RAPPORT</u>	11
A - CARACTÉRISTIQUES DES DÉCHETS ET DES FORMULATIONS		12
A.1	<u>CHOIX ET CARACTÉRISTIQUES DES DÉCHETS</u>	12
A.2	<u>CHOIX ET CARACTÉRISTIQUES DES LIANTS</u>	13
B - PRÉPARATION DES MORTIERS		15
B.1	<u>DÉTERMINATION DES FORMULATIONS - ESSAIS PRÉLIMINAIRES</u>	15
B.1.1	<u>Les tests</u>	18
B.1.2	<u>Résultats des essais</u>	19
B.1.2.1	<u>Résistance à la compression</u>	19
B.1.2.2	<u>Comportement à la lixiviation</u>	19
B.1.2.3	<u>Percolation sous pression</u>	19
B.1.3	<u>Conclusion</u>	19
B.2	<u>CONSTITUTION DES MORTIERS SÉLECTIONNÉS PROTOCOLE DE MISE EN ŒUVRE CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS</u>	20
B.2.1	<u>Constituants et préparation du mortier</u>	20
B.2.2	<u>Conservation des mortiers</u>	22
B.2.3	<u>Préparation des éprouvettes</u>	23

C - PROGRAMMES EXPERIMENTAUX	24
-------------------------------------	-----------

C.1	<u>CARACTÉRISATION DE L'EAU DE PREMIER CONTACT</u>	24
C.2	<u>PRÉSENTATION DES PROCÉDURES DE LIXIVIATION ET DES MODES DE REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS</u>	27
C.2.1	<u>X 31-210</u>	27
C.2.2	<u>Test de lessivage</u>	27
C.3	<u>PROGRAMME A (REFIOM)</u>	29
C.3.1	<u>X 31-210 sur déchet initial et sur déchets solidifiés : commentaires</u>	29
C.3.1.1	pH	29
C.3.1.2	Potentiel d'oxydo-réduction	29
C.3.1.3	Conductivité	29
C.3.1.4	Fraction soluble	29
C.3.1.5	Chlorures	29
C.3.1.6	Sodium	30
C.3.1.7	Plomb	30
C.3.1.8	Cadmium	30
C.3.2	<u>Lessivage des déchets solidifiés : commentaires</u>	35
C.3.2.1	pH	35
C.3.2.2	Potentiel d'oxydo-réduction	35
C.3.2.3	Sodium, chlorures et fraction soluble	36
C.3.2.4	Plomb et cadmium	38
C.4	<u>PROGRAMME B (SCORIE)</u>	55
C.4.1	<u>X 31-210 sur déchet initial et sur déchets solidifiés : commentaires</u>	55
C.4.1.1	pH	55
C.4.1.2	Potentiel d'oxydo-réduction	55
C.4.1.3	Conductivité	55
C.4.1.4	Fraction soluble	55
C.4.1.5	Chlorures	55
C.4.1.6	Sodium	56
C.4.1.7	Plomb	56
C.4.1.8	Arsenic	56
C.4.2	<u>Lessivage des déchets solidifiés : commentaires</u>	61
C.4.2.1	pH	61
C.4.2.2	Potentiel d'oxydo-réduction	61
C.4.2.3	Sodium, chlorures et fraction soluble	61
C.4.2.4	Plomb et arsenic	61
C.5	<u>PROGRAMME A' (EDTA)</u>	83

C.6	<u>PROGRAMME "DIFFUSION DE L'EAU" : ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE L'EAU DANS LES MORTIERS CONTENANT DES DÉCHETS</u>	83
C.6.1	<u>Introduction</u>	83
C.6.2	<u>Théorie du modèle diffusionnel de l'eau</u>	83
C.6.2.1	Plateforme expérimentale	84
C.6.2.2	Mise en œuvre d'une expérience	86
C.6.2.3	Résultats expérimentaux	90
C.6.2.4	Courbes d'infiltration	92
C.6.2.5	Détermination du coefficient de diffusion D	96
C.6.3	<u>Conclusion</u>	97
C.7	<u>PROFIL DE CONCENTRATION DANS LE SOLIDE</u>	97

D - INTERPRETATION DES DONNEES	
<u>ÉTUDE CRITIQUE DU MODÈLE DIFFUSIONNEL</u>	98

D.1	<u>LE MODÈLE DIFFUSIONNEL</u>	99
D.2	<u>RÉSOLUTION DU MODÈLE</u>	100
D.2.1	<u>Modèle "semi-infini" (unidimensionnel)</u>	100
D.2.2	<u>Modèle tridimensionnel</u>	101
D.3	<u>VÉRIFICATION ET IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES DU MODÈLE : ÉTUDES EN RÉACTEUR CONTINU</u>	104
D.3.1	<u>Etudes en réacteur continu</u>	104
D.3.1.1	Description du dispositif expérimental	106
D.3.1.2	Diffusion des solutés dans le solide	106
D.3.1.3	Préparation des échantillons de mortier	106
D.3.1.4	Appareillages	107
D.3.1.5	Prélèvement des échantillons de solution	108
D.3.1.6	Paramètres suivis	108
D.3.1.7	Diffusion des solutés	109
D.3.1.8	Conclusions	115
D.3.2	<u>Essais d'interprétation diffusionnelle des tests effectués dans le cadre des programmes A et B réalisés par l'INSA</u>	117
D.3.2.1	Cas du relargage du sodium	117
D.3.2.2	Résultats concernant les espèces autres que le sodium	125

E - SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS DU PROGRAMME INSA		132
E.1	REPRODUCTIBILITÉ DES RÉSULTATS	132
E.2	pH ET POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION	132
E.3	SODIUM, CHLORURES ET FRACTION SOLUBLE	133
E.4	CAS DU PLOMB	133
E.4.1	Résultats obtenus sur les mortiers contenant des REFIOM	133
E.4.2	Résultats obtenus sur les mortiers contenant des SCORIES	133
E.5	CAS DE L'ARSENIC	134
E.6	MODÉLISATION	135
F - SYNTHÈSE COMMUNE INSA-ECN		136
F.1	ANALYSE CRITIQUE DU PROGRAMME	136
F.1.1	Les points convergents de la collaboration	137
F.1.2	Les points divergents de la collaboration	139
F.2	CONCLUSIONS ET PROPOSITIONS COMMUNES	144
F.2.1	Evaluation d'un maximum relargable	144
F.2.1.1	Cas des sels solubles	144
F.2.1.2	Cas des métaux	144
F.2.2	Comportement à la lixiviation des déchets monolithiques	146
F.2.3	Modélisation du comportement à long terme	147
F.3	REMARQUES COMPLÉMENTAIRES PRÉSENTÉES PAR HANS VAN DER SLOOT (ECN)	148
ANNEXES		150
	Tableaux de résultats	
	Rapport Technodes	

INTRODUCTION

1 PROBLÉMATIQUE DE LA SOLIDIFICATION DES DÉCHETS ET CONTEXTE COMMUN AUX DEUX ÉTUDES RECORD 91-302 ET 91-305

Les problèmes inérents aux décharges de déchets industriels, tant au niveau de leur acceptation par le grand public qu'au niveau de leur gestion (acceptation des déchets, traitements des lixiviats et des gaz, devenir à long terme) ont amené les différents partenaires concernés (producteurs, éliminateurs et administrations) à envisager de nouveaux concepts de "l'enfouissement technique".

D'un point de vue réglementaire, cela se traduit d'une part par les textes français suivants :

- Arrêté Ministériel concernant l'enfouissement technique des déchets industriels spéciaux dont les deux principes de base quant à l'admission des déchets sont :
 - Admission réservée aux déchets ultimes à caractère minéral prépondérant ;
 - Obligation de prétraitement dans les 2 ou 5 ans, suivant la nature des déchets.
- Arrêté Ministériel du 25 janvier 1991 concernant 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 I et l'enfouissement technique de classe II, là-aussi moyennant un prétraitement répondant à un cahier des charges évidemment plus sévère que celui de la classe I.

Ce cahier des charges est explicité dans le cadre d'une Circulaire d'application de l'article 14 de l'Arrêté du 25 janvier 1991. De fait, ceci crée d'ores-et-déjà un marché potentiel considérable aux procédés industriels de solidification.

et, d'autre part, par la Directive Européenne concernant la mise en décharge. Ce texte n'est pas encore définitif, mais le dernier projet en date (n° 6, de mai 1991) fait état de seuils d'acceptation sur la fraction lixiviable tels que, d'après la profession, peu de déchets seront admissibles en l'état et que, là-aussi, le prétraitement par solidification risque de devenir un préalable indispensable.

Par ailleurs, l'ADEME travaille activement à la mise au point d'un protocole de qualification des différents procédés industriels de solidification/stabilisation.

L'AFNOR a créé une commission pour la normalisation de la procédure d'évaluation des déchets massifs et solidifiés, sur la base du texte SRETIE (proposé par l'IRH de Nancy et l'INSA de Lyon).

Quant au BCR (Bureau Communautaire de Référence) de la DG XII de la Commission des Communautés Européennes, il a lancé, à l'automne 92, une procédure prénormative de mise en place du test néerlandais auprès des 18 pays (CEE + AELE), opération pilotée et coordonnée par Hans van der Sloot, de l'ECN (Centre Néerlandais de recherche sur l'Energie), aux Pays-Bas.

Ce contexte réglementaire et industriel très actif a incité l'association RECORD à initier des études dans les deux directions suivantes :

- ☞ Etude des phénomènes de relargage (ou de rétention) des polluants dans les solidifiés. Modélisation du comportement à long terme.
- ☞ Etude comparative des principales procédures internationales d'évaluation des déchets solidifiés dans un cadre réglementaire donné.

La première étude a fait l'objet du contrat 91-305, première et deuxième phase. Le présent rapport rend compte de la deuxième phase. Pour celle-ci, un rapprochement a été proposé entre l'équipe de Hans van der Sloot, de l'ECN, et POLDEN-LCPAE (Laboratoire de Chimie Physique Appliquée et Environnement), de l'INSA de Lyon. Ce rapprochement se justifie par le fait que les Pays-Bas et la France sont les deux principaux pays européens disposant d'une démarche spécifique aux déchets massifs et solidifiés et que ces deux équipes ont une expérience importante dans l'étude du comportement à la lixiviation des déchets solidifiés.

2 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Le modèle théorique d'un déchet solidifié à base de liants hydrauliques peut être décrit très schématiquement comme celui d'une "boîte" poreuse constituée essentiellement de silicates hydratés de calcium et d'aluminium dans laquelle se trouve un certain nombre d'espèces "contenues" dans la boîte et dont on souhaite étudier la fuite éventuelle en présence d'eau.

Les questions posées deviennent alors :

- Quel est le comportement de l'eau en présence de telles "boîtes" ?
- Quel est le comportement des espèces "contenues" au contact de cette eau ? Cela se décompose en fait en plusieurs questions :
 - Quelle est la fraction potentiellement mobilisable de ces éléments ?
 - Cette fraction se déplace-t-elle de manière continue et "libre" dans la matrice (comportement diffusionnel) ?
 - Si oui, quelle prévision à long terme du comportement d'un bloc peut-on en déduire ?
 - Si non, quelles interactions physico-chimiques entre ces éléments et la matrice sont en jeu ?

C'est l'ensemble de ces questions qui sont abordées dans le cadre du programme expérimental. Celui-ci, défini en commun avec le Conseil Scientifique de RECORD, porte sur :

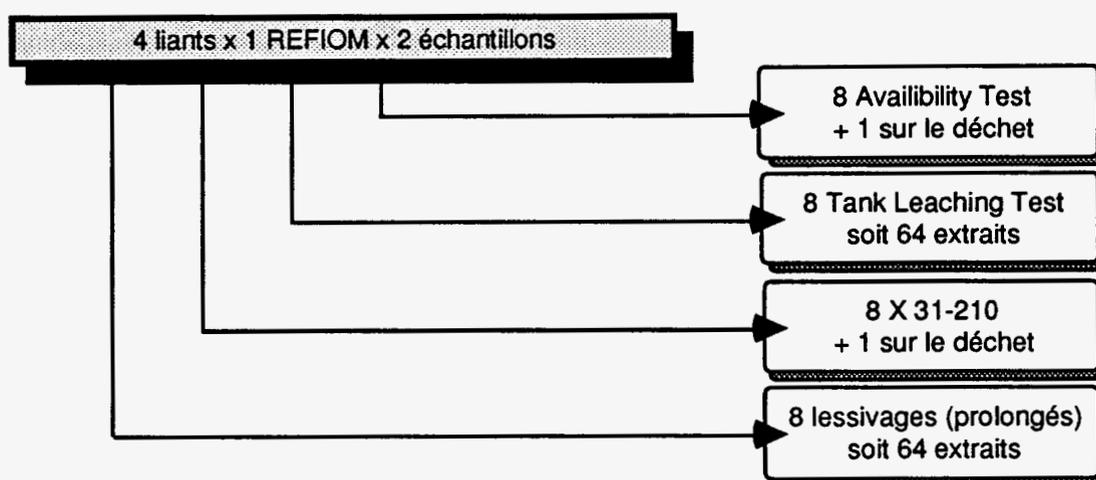
- L'étude du comportement à la lixiviation de deux types de déchets industriels (scorie de seconde fusion du plomb et résidu d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères par voie sèche) chargés en sodium, chlorures, plomb et arsenic, stabilisés à l'aide de liants hydrauliques. Ces différents liants devant conférer aux solidifiats obtenus un caractère plus ou moins basique et plus ou moins réducteur.
- L'amendement des modèles existants de diffusion de ces polluants au cours de la lixiviation (en particulier celui proposé par Hans van der Sloot, ECN) pour approcher le comportement à long terme de ces solidifiats dans le milieu naturel.

Le programme expérimental mis en œuvre pour cela est le suivant :

Programme A
Réalisé conjointement par l'INSA et ECN

Comportement à la lixiviation de quatre solidifiats d'un résidu d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères par voie sèche, traité à l'aide de quatre liants devant permettre théoriquement d'obtenir deux niveaux de pH et de potentiel d'oxydo-réduction de la première eau de contact.

Les quatre solidifiats ont été soumis d'une part à la démarche néerlandaise (Availability Test + Tank Leaching Test) et, d'autre part, à la démarche française (X 31-210 + test de lessivage, prolongé sur 64 jours). Chaque échantillon a été doublé.

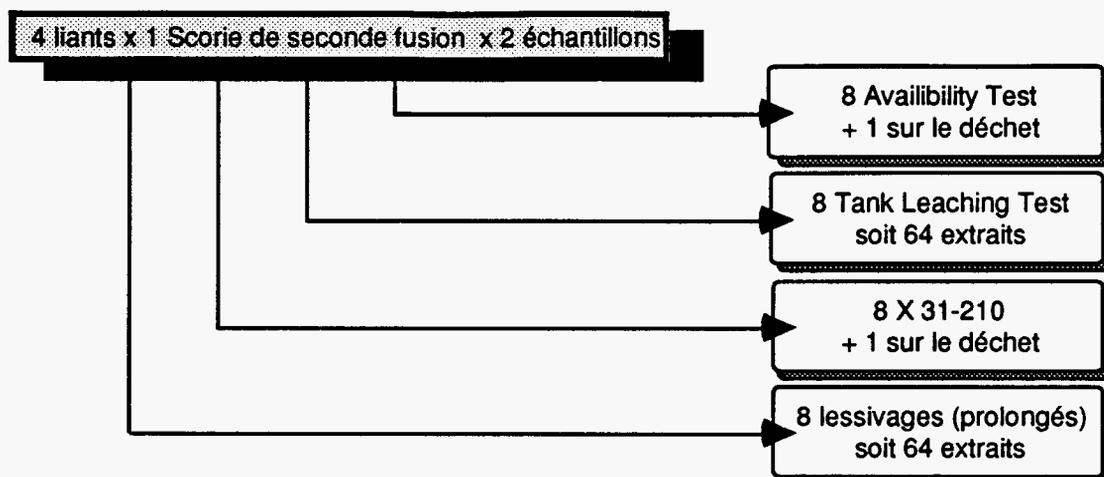


Les analyses des extraits portent sur : pH, conductivité, potentiel d'oxydo-réduction, Na⁺, Cl⁻, Pb, Cd.

Programme B
Réalisé conjointement par l'INSA et ECN

Comportement à la lixiviation de quatre solidifiats d'une scorie de seconde fusion du plomb, traitée à l'aide de quatre liants devant permettre théoriquement d'obtenir deux niveaux de pH et de potentiel d'oxydo-réduction de la première eau de contact.

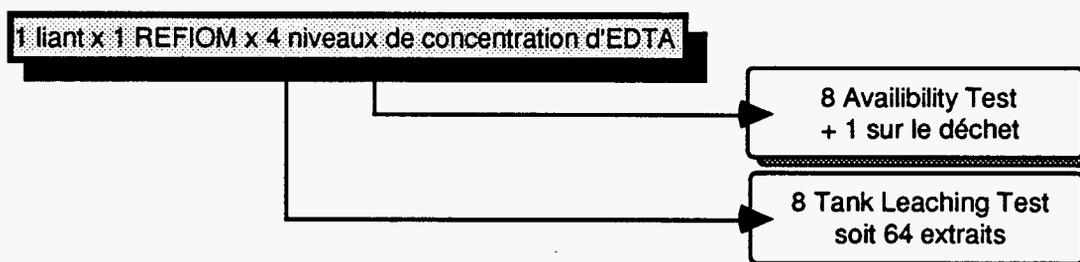
Les quatre solidifiats ont été soumis d'une part à la démarche néerlandaise (Availability Test + Tank Leaching Test) et, d'autre part, à la démarche française (X 31-210 + Test de lessivage, prolongé sur 64 jours). Chaque échantillon a été doublé.



Les analyses des extraits portent sur : pH, conductivité, potentiel d'oxydo-réduction, Na⁺, Cl⁻, Pb, As.

 **Programme A'**
Réalisé par ECN

Influence de la complexation du plomb et du cadmium par l'EDTA sur le comportement à la lixiviation de quatre solidifiats du résidu d'épuration des fumées testé dans le cadre du programme A.



Les analyses des extraits portent sur : pH, conductivité, potentiel d'oxydo-réduction, Na⁺, Pb, Cd.

 **Programme "Données diffusionnelles"**
Réalisé par l'INSA

Etude de la diffusion de l'eau dans les solidifiats testés dans le cadre des programmes A et B.

Etude de la diffusion des solutés simples dans des solidifiats artificiels : nouvelle approche théorique de la modélisation.

Déterminations complémentaires

Contenu total en polluants des déchets et des liants.
Profil de concentration dans le solide.
Caractérisation de la première eau de contact.

3 STRUCTURE DU RAPPORT

Le présent rapport (en français), réalisé par l'INSA de Lyon, présente le squelette complet de l'étude, ainsi que les résultats et commentaires INSA. Il y est fait référence au rapport ECN joint (en anglais) pour toutes les expérimentations conduites par l'ECN. Les conclusions communes, ainsi que les propositions de poursuite des recherches, sont à la fin du présent rapport.

A

CARACTERISTIQUES DES DECHETS ET DES FORMULATIONS

A.1 CHOIX ET CARACTÉRISTIQUES DES DÉCHETS

Le choix des déchets n'a pas été fait dans le cadre de ce programme. Il avait été préalablement fixé par le Conseil Scientifique de RECORD.

Les critères de sélection des déchets étaient les suivants :

- Fraction soluble importante ;
- Métaux lourds lixiviables ;
- Métaux présentant des comportements à la lixiviation variables dans des zones différentes de pH et de potentiel d'oxydo-réduction.

Les membres du Conseil Scientifique de RECORD ont souhaité y ajouter des critères à caractère industriel et prospectif. En particulier, le choix s'est porté sur des déchets réels et non pas des déchets artificiels reconstitués, dont les caractéristiques auraient pu être parfaitement calibrées et contrôlées, mais dont on n'aurait peut-être pas pu assurer la transposition industrielle. Les deux autres critères "industriels" ont été :

- Déchets figurant dans la liste des déchets à solidifier dans les cadres réglementaires concernant la mise en décharge ;
- Déchets posant de réels problèmes de solidification avec les procédés industriels d'inertage disponibles.

Le choix s'est donc finalement porté sur les déchets suivants :

- Résidu d'Épuration des Fumées d'Incineration d'Ordures Ménagères (REFIOM) par voie sèche ;
- Scorie de seconde fusion de plomb.

Ces deux déchets ont été fournis par la société France-Déchets.

Les analyses sur brut de ces déchets, ainsi que celles des liants, ont été réalisées par l'ECN et sont consignées dans le rapport joint.

Ces analyses sont complétées par celles réalisées à l'initiative de TECHNODES et par les résultats du test français de lixiviation (X 31-210) effectué sur ces déchets.

Les résultats fournis par Technodes concernent aussi les liants et sont joints en annexe. Outre les informations sur les granulométries laser et Alpine, le rapport en question contient des données sur le contenu total. Bien que l'analyse soit élémentaire, les résultats sont exprimés en oxydes, qui ne sont pas forcément la forme chimique présente dans les produits considérés (voir les chlorures, dont le cation n'est pas identifié).

Les résultats de chlorures sont, dans l'ensemble, très cohérents avec ceux donnés par ECN, excepté pour le liant Métakaolin (< 70 contre 1 500 et 2 000 mg/kg). Le plomb n'est fourni que pour les SCORIES, mais la valeur d'environ 23 % est presque 10 fois celle d'ECN. Les valeurs de sodium sont supérieures à celles d'ECN dans un rapport 1,3 à 2,16, sauf la valeur pour les REFIOM (964 contre 13 500 et 13 700). Notons que la reconstitution fait apparaître un déficit de 1,34 %, soit 13 400 mg/kg, c'est-à-dire l'ordre de grandeur du sodium (valeur ECN).

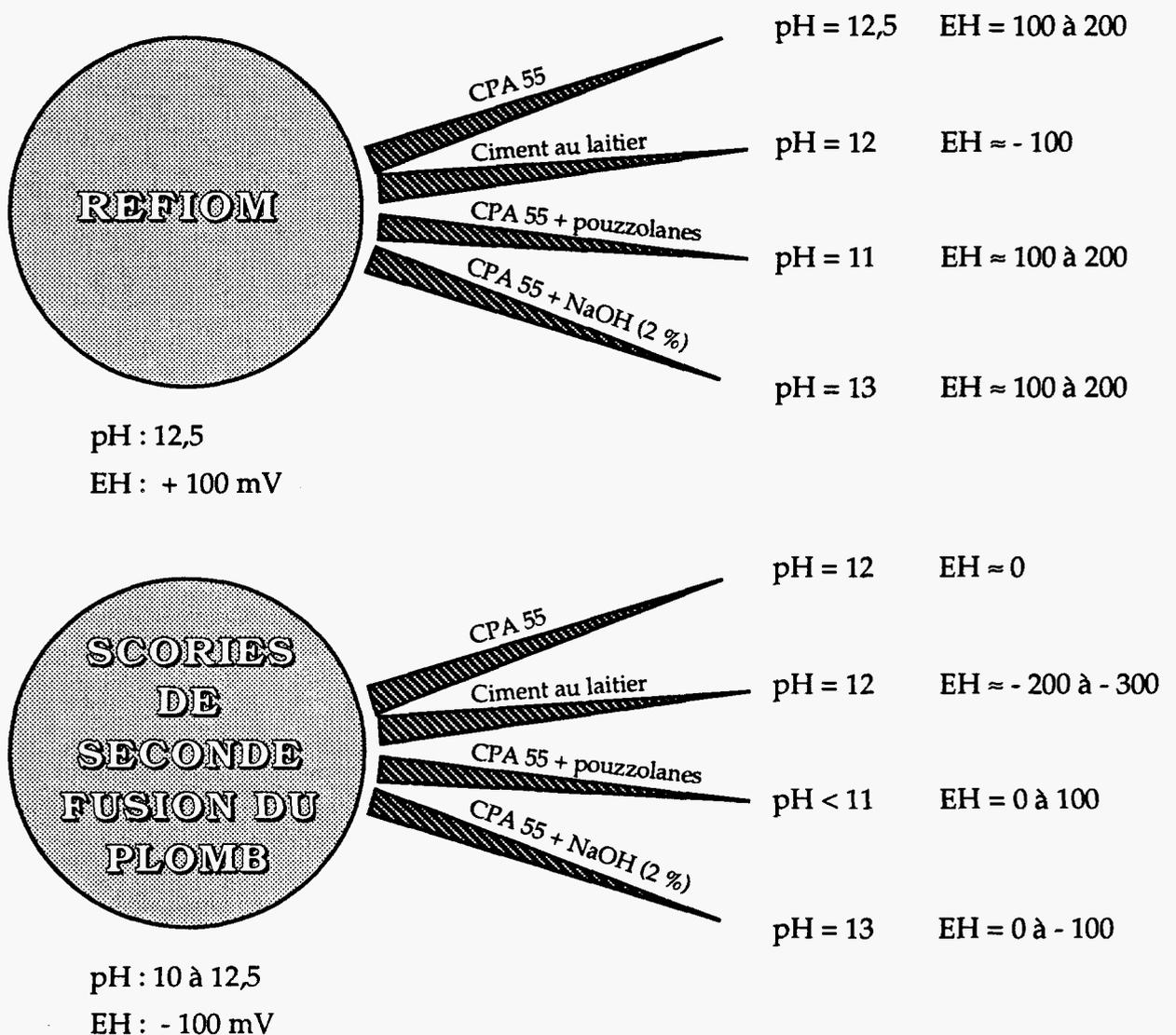
Les différences constatées ne font que confirmer la difficulté de l'analyse du contenu total des déchets si l'on ne dispose pas d'un budget permettant d'étudier un grand nombre d'échantillons et de procéder à de nombreux recoupements.

A.2 CHOIX ET CARACTÉRISTIQUES DES LIANTS

Les entretiens conduits avec les responsables cimentiers représentés au sein de RECORD n'ont pas permis de mettre en évidence des liants correspondant mieux aux exigences du cahier des charges que ceux déjà testés dans le cadre de la première phase de l'étude 91-305.

Des mélanges de laboratoire (ajout de sulfures ou d'acides) ont été envisagés, puis écartés car ceux-ci auraient conduit à des cas de figure peu réalistes. De plus, les paramètres visés par l'étude sont censés être ceux de la matrice elle-même. La présence des "corps étrangers" envisagés aurait eu sur ces paramètres une influence peu significative et artificielle (un ajout de soude a cependant été maintenu pour obtenir le niveau de pH le plus haut).

Par conséquent, en accord avec la démarche "réaliste" du choix des déchets, nous avons opté pour les huit couples suivants :



Les pH et EH indiqués ici sont des valeurs potentielles estimées a priori.

B

PREPARATION DES MORTIERS

B.1 DÉTERMINATION DES FORMULATIONS ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Afin de déterminer les compositions des solidifiants à mettre en œuvre dans le cadre du programme expérimental, nous avons procédé à un certain nombre d'essais préliminaires.

Ces essais étaient destinés à estimer l'influence des différents paramètres ci-dessous :

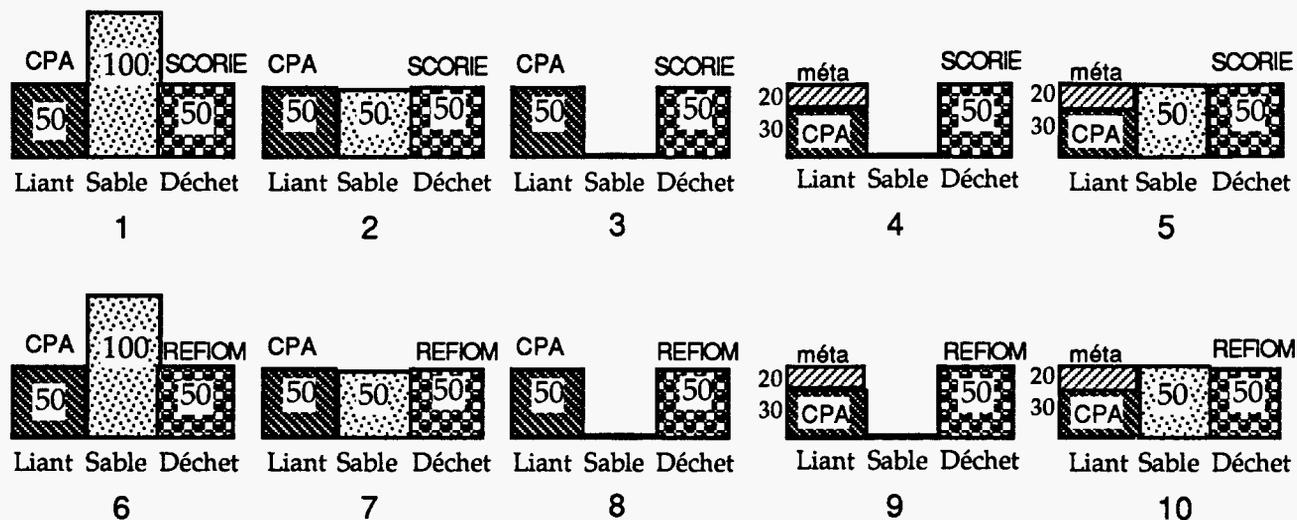
- Présence de sable d'une granulométrie contrôlée,
- Nature des déchets,
- Nature des liants.

Les propriétés étudiées ont été les suivantes :

- Résistance à l'érosion,
- Résistance à la compression,
- Perméabilité,
- Caractéristiques de l'eau de lixiviation.

Dans un premier temps, pour observer qualitativement le comportement à l'eau, 10 compositions massiques (g) ont été testées et sont présentées dans le tableau et les schémas ci-après :

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CPA55	50	50	50	30	30	50	50	50	30	30
Métakaolin	-	-	-	20	20	-	-	-	20	20
Sable	100	50	-	-	50	100	50	-	-	50
SCORIES	50	50	50	50	50	-	-	-	-	-
REFIOM	-	-	-	-	-	50	50	50	50	50
Eau	30	30	25	30	30	45	43	45	50	50



Les déchets ont été préalablement homogénéisés et tamisés (mailles carrées 2 mm).

La quantité d'eau a été ajoutée en fonction de l'observation du comportement rhéologique de la pâte pendant la préparation du mortier.

Après une solidification de 48 heures, les échantillons ont été soumis à une macération avec renouvellement continu de l'eau pendant 7 jours. La cohérence des échantillons de mortier après 7 jours de contact à l'eau reste satisfaisante.

La surface de tous les échantillons présente un phénomène "d'efflorescence" qui indique un relargage de sels. Toutefois, l'importance de ce phénomène varie en fonction de la teneur en sable.

Dans un deuxième temps, afin d'apprécier les propriétés des différents mélanges, nous proposons trois types de tests (résistance à la compression, comportement à la lixiviation, percolation sous pression) sur cinq formulations (A, B, C, D, E) pour lesquelles nous faisons varier les deux paramètres suivants :

- **La proportion liant/déchet**

Formulations	Partie "ciment"	Partie "sable"	Partie "déchet"
Type A	10	100	90
Type B	30	100	70
Type C	50	100	50

• La proportion de sable

Formulations	Partie "ciment"	Partie "sable"	Partie "déchet"
Type D	50	50	50
Type C	50	100	50
Type E	50	150	50

Les composants sont les suivants :

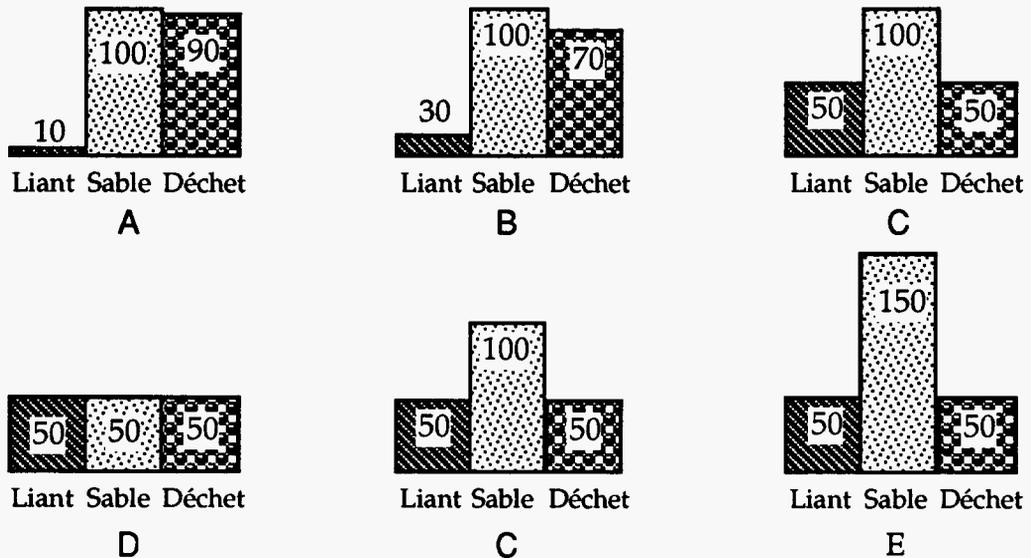
- liant : CPA55
- sable : le refus (obtenu à partir du sable normalisé) du tamis avec mailles carrées de 1 mm
- déchet : REFIOM homogénéisé
- eau déminéralisée

Le sable choisi est la fraction granulométrique 1 - 2,5 mm obtenue par tamisage du sable normalisé 80 μ - 2,5 mm. L'objectif étant d'obtenir une porosité et/ou une perméabilité minimale et reproductible, nous choisissons d'utiliser une fraction granulométrique plus élevée. Pour cela, nous mettons en œuvre un sable siliceux dont la répartition granulométrique est la suivante :

Fraction inférieure à (en mm)	En pourcentage cumulé de la masse totale
5	100
3,15	93,9
2,50	47,55
1,60	2,25
1,25	0,45
1	0,25

On constate donc que 91,65 % de la masse sont compris entre 1,6 et 3,15 mm et 93,45 % entre 1,25 et 3,15 mm. Nous joignons la courbe granulométrique en annexe.

Les compositions massiques (g) réalisées sont représentées par les schémas suivants :



La quantité d'eau a été ajoutée en fonction de l'observation du comportement rhéologique de la pâte pendant la préparation du mortier.

B.1.1 Les tests

- **Résistance à la compression** après 14 jours de macération avec renouvellement continu de l'eau :

A,B,C + D,C,E : éprouvettes tronçonnées après 28 jours de prise dans des cylindres Ø 74 mm, mis en œuvre par table à chocs.

- **Comportement à la lixiviation** pendant 14 jours dans de l'eau non renouvelée :

A,B,C : éprouvettes tronçonnées après 11 jours de prise dans des cylindres Ø 74 mm, mis en œuvre par table à chocs.

- **Percolation sous pression** :

D,C,E : Les éprouvettes ont été soumises à la percolation sous pression après 28 jours de prise dans des moules cylindriques Ø 74 mm, h 30 mm, mis en œuvre sans table à chocs.

B.1.2 Résultats des essais

B.1.2.1 Résistance à la compression

Les contraintes de rupture en compression, pour les types de mortiers étudiés, sont :

- Type A : 1,1 MPa
- Type B : 6,6 MPa
- Type C : 18 MPa
- Type D : 11,6 MPa
- Type E : 7,7 MPa

B.1.2.2 Comportement à la lixiviation

Lixiviation pendant 14 jours dans l'eau déminéralisée non agitée avec un rapport massique eau/mortier = 4/1 :

	pH	mg de résidu sec par g de mortier humide	mg de résidu sec par g de déchet
Type A	11,82	88	255,2
Type B	11,76	59,5	217,6
Type C	11,75	37,6	175,2

B.1.2.3 Percolation sous pression

Percolation sous pression à 6,5 bar pour les mortiers étudiés (compactage sans l'utilisation de la table à chocs) :

- Type D : 0,5 ml/24 heures
- Type C : 1,5 ml/24 heures
- Type E : 1,1 ml/24 heures

B.1.3 Conclusion

En tenant compte des contraintes de l'étude envisagée (relargage, résistance mécanique du mortier et perméabilité à l'eau sous pression), nous avons considéré que le mortier de type B serait le mieux adapté. Nous avons donc retenu comme proportion massique pour les mortiers à étudier :

0,3 partie "liant" - 1 partie "sable" - 0,7 partie "déchet".

B.2 CONSTITUTION DES MORTIERS SÉLECTIONNÉS **PROTOCOLE DE MISE EN ŒUVRE** **CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS**

Nous décrivons ici les méthodes d'élaboration des mortiers et de détermination de leurs caractéristiques mécaniques mises en œuvre au laboratoire pour la constitution des éprouvettes destinées à l'ensemble des opérations de lixiviation prévues dans le cadre des programmes expérimentaux INSA et ECN.

Les méthodes utilisées ont été adaptées à partir des Normes Européennes existantes (NF EN 196-1).

La composition des mortiers a été définie à partir des résultats des essais préliminaires décrits au paragraphe B.1.

B.2.1 Constituants et préparation du mortier

La composition massique du mortier de base est :

- 0,3 partie de ciment,
- Une partie de sable,
- 0,7 partie de déchets broyés.

La quantité d'eau est établie en fonction du comportement du déchet. On utilise de l'eau déminéralisée.

Les ciments utilisés sont :

- Un ciment au laitier CLK45 (type II),
- Un ciment CPA55 avec 2 % de NaOH par rapport à la masse de ciment (type III),
- Un ciment CPA55 (60 %) avec métakaolin (40 %) (type IV).

Le sable utilisé est un sable silicieux qui correspond à la composition granulométrique présentée précédemment. Les ajouts (déchets, sels, etc...) au sable doivent approcher la composition granulométrique du sable. Le broyage sera effectué jusqu'à ce qu'il n'existe plus de particules de dimension > 3 mm.

Le malaxage et le compactage du mortier sur table à chocs ont été réalisés conformément aux points 6.3 et 7.2 de la norme NF EN 196-1.

Sur chaque type de mortier est mesurée la CAE (capacité d'absorption en eau) selon la procédure française d'évaluation des déchets massifs et solidifiés. Les résultats sont présentés avec ceux du programme de diffusion de l'eau.

Volume des solidifiats réalisés

MORTIERS	Tests lixiviation (2 l)	Profil de concentration (8 l)	Infiltration, diffusion, percolation (0,5 l)	Somme (l)
I _s	3	1	4	16
II _s	3	1	4	16
III _s	3	-	4	8
IV _s	3	-	4	8
I _r	3	1	4	16
II _r	3	1	4	16
III _r	3	-	4	8
IV _r	3	-	4	8
I _r edta	1	-	1	2,5
I _r EDTA	1	-	1	2,5
II _r edta	1	-	1	2,5
II _r EDTA	1	-	1	2,5
I	-	-	3	1,5
II	-	-	3	1,5
III	-	-	3	1,5
IV	-	-	3	1,5
Somme	28*2	4*8	48*0,5	112

Codifications utilisées :

- I : 0,3 partie CPA55, 0,7 partie déchet, 1 partie sable et eau
- II : 0,3 partie ciment au laitier CLK45, 0,7 partie déchet, 1 partie sable et eau
- III : 0,3 partie CPA55 (avec 2 % NaOH), 0,7 partie déchet, 1 partie sable et eau
- IV : 0,3 partie partie liant (60 % CPA55, 40 % métakaolin), 0,7 partie déchet, 1 partie sable et eau
- s : SCORIES
- r : REFIOM
- edta : 0,1 g EDTA/1 kg déchet
- EDTA : 1 g EDTA/1 kg déchet

Composition des mortiers (kg)

MORTIERS	CPA55	Ciment laitier	Méta kaolin	NaOH	Sable	SCORIE	REFIOM	EDTA (g)	Eau	Somme	E/C
I _s	5,808	-	-	-	19,36	13,552	-	-	4,4	43,12	0,76
II _s	-	5,808	-	-	19,36	13,552	-	-	4,4	43,12	0,76
III _s	3,108	-	-	0,06	10,56	7,392	-	-	2,3	23,42	0,74
IV _s	1,9	-	1,272	-	10,56	7,392	-	-	2,58	23,704	0,81
I _r	5,808	-	-	-	19,36	-	13,552	-	9,68	48,4	1,67
II _r	-	5,808	-	-	19,36	-	13,552	-	9,68	48,4	1,67
III _r	3,108	-	-	0,06	10,56	-	7,392	-	5,28	26,4	1,70
IV _r	1,9	-	1,272	-	10,56	-	7,392	-	5,28	26,404	1,66
I _r edta	1,056	-	-	-	3,52	-	2,464	0,2464	1,76	8,8	1,67
I _r EDTA	1,056	-	-	-	3,52	-	2,464	2,464	1,76	8,8	1,67
II _r edta	-	1,056	-	-	3,52	-	2,464	0,2464	1,76	8,8	1,67
II _r EDTA	-	1,056	-	-	3,52	-	2,464	2,464	1,76	8,8	1,67
I	0,528	-	-	-	1,76	-	-	-	0,265	2,553	0,50
II	-	0,528	-	-	1,76	-	-	-	0,265	2,553	0,50
III	0,518	-	-	0,01	1,76	-	-	-	0,265	2,553	0,51
IV	0,318	-	0,212	-	1,76	-	-	-	0,265	2,555	0,50
somme	25,108	14,256	2,756	0,13	140,8	41,888	51,744	5,421 (g)	51,7	328,387	-

B.2.2 Conservation des mortiers

Chaque moule, rempli sans espace libre, a été placé dans un sac en plastique hermétiquement clos. Le démoulage a été effectué 28 jours après la préparation du mortier.

Pour le test de diffusion de l'eau et la CAE, les éprouvettes ont été préalablement séchées à l'étuve, à une température < 50° C pour ne pas déstabiliser les hydrates formés.

B.2.3 Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes nécessaires au programme sont de 6 types :

1. Eprouvettes pour le lessivage français et le tank leaching test hollandais
2. Eprouvettes pour la résistance à la compression
3. Eprouvettes pour la lixiviation sous pression
4. Eprouvettes pour l'étude diffusionnelle en Réacteur Ouvert Parfaitement Agité (ROPA)
5. Eprouvettes pour l'étude de la diffusion de l'eau
6. Eprouvettes pour la mesure du profil de concentration dans le solide

Les éprouvettes 1 et 2 sont réalisées par tronçonnage (4 x 4 x 8 cm) dans des blocs moulés de 110 mm x 95 mm x 200 mm.

Les éprouvettes 3, 4 et 5 sont moulées dans des moules cylindriques de dimension \varnothing 80 mm, h 140 mm, leur hauteur étant déterminée par tronçonnage.

Les éprouvettes 6 seront moulées dans des moules cubiques de dimension 200 x 200 x 200 mm.

Caractéristiques des solidifiats mis en œuvre
dans les programmes expérimentaux A et B

MORTIERS	% eau	d kg/m ³		% déchet sur brut	% déchet sur sec	Résistance à la compression (MPa)
		Moyenne calculée sur 2 valeurs	Moyenne mesurée sur 2 valeurs			
I R	15,31	2 140	2 240	28,00	33,06	7,5 - 8
II R	16,97	2 020	2 095	28,00	33,72	6 - 6,4
III R	15,38	2 109	2 067	28,00	33,09	4,5
IV R	15,59	2 047	2 068	28,00	33,17	5,5 - 7
I S	10,46	2 242	2 430	31,43	35,10	2 - 1,5
II S	9,41	2 531	2 820	31,43	34,69	17
III S	10,02	2 355	2 290	31,56	35,07	1 - 2
IV S	11,21	2 371	2 311	31,18	35,12	4 - 5



PROGRAMMES EXPERIMENTAUX

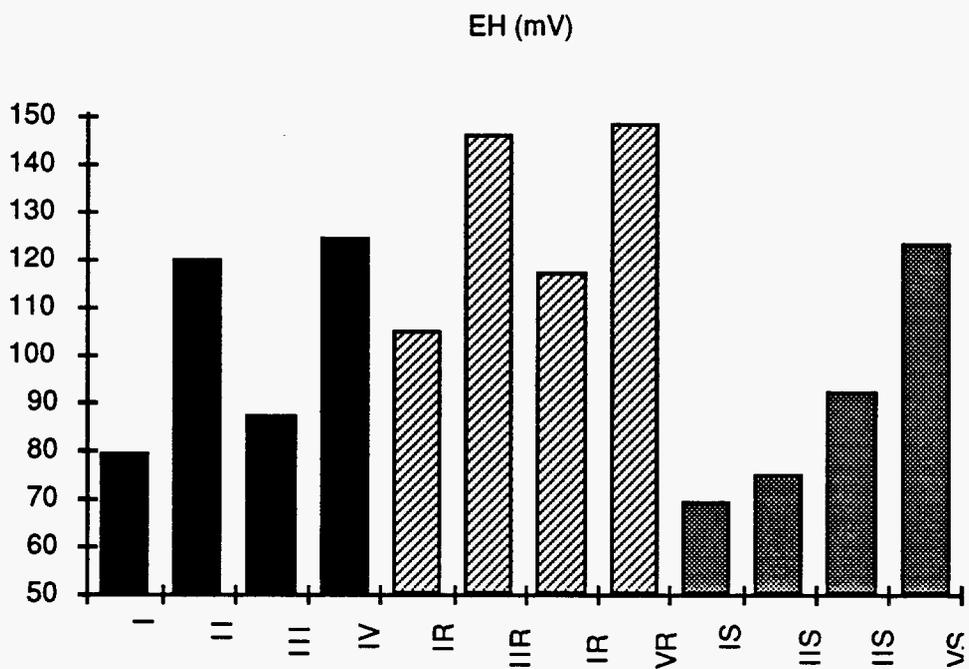
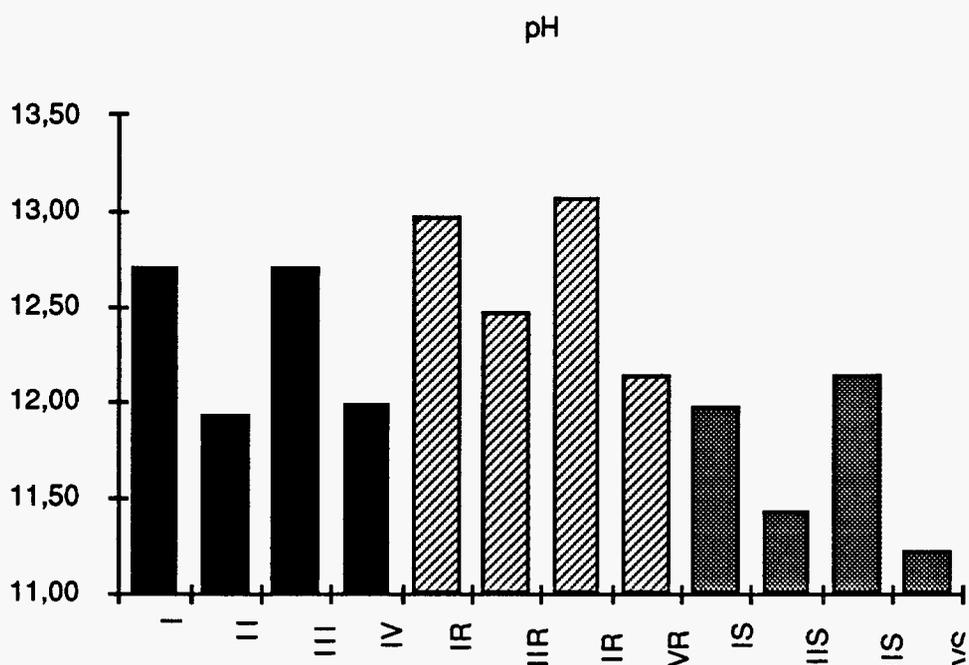
C.1 CARACTÉRISATION DE L'EAU DE PREMIER CONTACT

L'objectif de cette approche est d'étudier les éventuels différents niveaux de pH et de potentiel d'oxydo-réduction de l'eau des pores des solidifiats, ou au moins de l'eau de premier contact. Le premier dispositif essayé a été le test de percolation sous pression (voir description en annexe). L'eau de percolation a été recueillie sous azote.

Celui-ci n'a été applicable que sur l'échantillon III (mortier sans déchet). Les autres échantillons, compte tenu de leur faible perméabilité, ont dû être soumis à des pressions sur des épaisseurs telles qu'ils n'ont pas résisté mécaniquement. Un protocole de substitution, décrit ci-après, a alors été appliqué sur l'ensemble des échantillons, y compris l'échantillon III. Les résultats sont donnés ci-dessous.

L'échantillon III (épaisseur 10,5 mm) a donné sous 3 atm une eau de percolation ayant les caractéristiques suivantes : pH = 12,75 - EH = 74 mV. Les autres échantillons ont été broyés et mis en contact avec la même eau déminéralisée (rapport solide/liquide : 1/1) sous azote dans des récipients fermés entre le 22/05/92 et 14/07/92. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillon	pH	EH (mV)
I	12,70	79
II	11,92	120
III	12,70	87
IV	11,98	124
IR	12,97	105
IIR	12,47	146
IIIR	13,06	117
IVR	12,13	148
IS	11,97	69
IIS	11,43	75
IIIS	12,13	92
IVS	11,22	123



On peut remarquer que les valeurs obtenues pour l'échantillon III par les deux méthodes différentes, sont très proches.

Rappel des quatre types de liants utilisés:

- I : CPA55
- II : CLK45 (ciment au laitier)
- III : CPA55 + NaOH
- IV : CPA55 + Métakaolin

Compte tenu de ces compositions choisies avec l'accord du Conseil Scientifique de RECORD, les caractéristiques de l'eau de premier contact auraient du être dans l'ordre suivant:

1. pH : IV < II < I < III
2. Avec une gamme de pH plus élevée pour les mortiers contenant les REFIOM, compte tenu de la forte teneur en chaux de ces déchets.
3. EH : II < I, III, IV
4. Avec une gamme de potentiels d'oxydo-réduction moins élevée pour les mortiers contenant les SCORIES compte tenu du contenu en sulfures.

1 et 2 sont relativement bien vérifiées avec un pH maximum pour III et minimum pour IV.

Les résultats sont plus surprenants pour le potentiel d'oxydo-réduction. Il y a une similitude entre les résultats sur mortier sans déchet et sur mortier avec REFIOM, mais avec des valeurs proches du maximum pour les mortiers contenant du laitier (contrairement à 3). Par contre les valeurs sont, comme prévu en 4, sensiblement plus faibles pour les mortiers contenant les SCORIES.

Cette faible plage de variation du couple pH-EH est inférieure à celle espérée, et a conduit à une certaine limitation de l'interprétation physico-chimique comparative des résultats de lixiviation en fonction des mortiers. Toutefois, les différents pH observés, les différences de mode de contact déchet/eau/air, ainsi que la nature même du déchet (SCORIE ou REFIOM) ont fait apparaître des comportements physico-chimiques différents lors de la lixiviation (voir synthèse commune INSA-ECN).

C.2 PRÉSENTATION DES PROCÉDURES DE LIXIVIATION ET DES MODES DE REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Les quatre procédures de lixiviation mises en œuvre dans le cadre de ce programme (deux pour l'évaluation du maximum relargable et deux pour l'étude du comportement à la lixiviation de déchets solidifiés) ont été décrites dans le rapport de la première phase (Mai 1991).

Pour la partie INSA, les modes de représentation des résultats sont les suivants :

C.2.1 X 31-210

Les tableaux en annexe donnent l'ensemble des résultats obtenus avec ce test pour les dix produits testés : deux déchets et quatre solidifiats par déchet. Les résultats (pour Cl^- , Na^+ , Pb, Cd et As) sont exprimés en mg/kg de matière sèche du produit considéré.

Il y a donc de fait une dilution des polluants du déchet dans la matrice du solidifiat. Afin d'apprécier "l'efficacité" de la rétention de ces polluants, nous présentons graphiquement les résultats en mg/kg de déchet sec contenu en utilisant pour cela la quantité de déchet dans le solidifiat brut et l'humidité résiduelle du solidifiat après hydratation. Notons cependant que "l'efficacité" ainsi mise en évidence est l'efficacité minimum, puisque l'on ne tient pas compte des polluants éventuellement présents dans les réactifs et pour lesquels on ne dispose pas de la fraction lixiviable.

C.2.2 Test de lessivage

Les tableaux donnant les caractéristiques des huit lixiviats obtenus pour les deux échantillons de chacun des huit solidifiats testés dans le cadre des programmes A et B sont consignés en annexe. Nous présentons ici les trois types de graphiques réalisés :

- **Pour chaque solidifiat**

En plus des courbes de pH et de potentiel d'oxydo-réduction, on trouvera celles des quantités extraites cumulées en mg/kg de matière sèche pour le test X 31-210 et pour les deux échantillons (sauf pour la fraction soluble, exprimée en pourcentage et pour laquelle on ne dispose de la valeur que pour l'échantillon 1).

La lecture de ces graphiques permet :

- D'observer la répétabilité des résultats entre les échantillons 1 et 2 ;

- D'apprécier "l'allure" des courbes, en particulier l'obtention éventuelle de l'infléchissement vers une asymptote représentant un total extractible (dans ces conditions) ;
- De comparer les deux modes d'extraction X 31-210 (échantillon broyé à 4 mm, 3 x 16 heures) et lessivage (échantillon 4 x 4 x 8 cm, 64 jours), c'est-à-dire d'apprécier l'impact de la structure massive et du temps.

- **Pour chaque déchet** (REFIOM et SCORIE)

Nous présentons pour chacun d'eux et sur chaque courbe les résultats obtenus pour les quatre mortiers, ceci afin d'évaluer l'influence éventuelle des quatre différents liants utilisés.

- **Pour chaque élément**

Pour chaque élément représentant une quantité extraite, nous présentons les courbes $\log \text{cum} = f(\log t)$ pour les huit solidifiats, où cum est la quantité extraite cumulée. Cette représentation, conforme à celle utilisée par ECN, permet de situer le mode de relargage par rapport aux trois types de phénomènes envisagés :

- Le lessivage, qui donne lieu à un pic au début, n'existe plus après un certain temps et la quantité relarguée n'augmente plus (pente = 0) ;
- La dissolution de la matrice elle-même conduit à une quantité relarguée proportionnelle au temps d'exposition (pente = 1) ;
- La diffusion des polluants qui, dans la phase monodimensionnelle, avant que ne commence l'épuisement du cœur du produit, est régit par une loi du type :

$$\text{Quantité extraite} = K\sqrt{t}$$

où K est une constante prenant en compte $C_0\sqrt{D}$ et S, avec :

C_0 = maximum extractible

D = coefficient de diffusion apparent de l'élément considéré

S = surface de contact liquide/solide

Par conséquent, la relation log-log devient alors :

$$\log(\text{quantité extraite cumulée}) = 1/2 \log t + \text{cste}$$

C.3 PROGRAMME A (REFIOM)

C.3.1 X 31-210 sur déchet initial et sur déchets solidifiés : commentaires

C.3.1.1 pH

Ils sont tous du même ordre (entre 12 et 12,5). On observe, comme précédemment dans les caractéristiques de l'eau de premier contact, que l'ordre des mortiers est respecté (même si les écarts sont très faibles), à savoir III > I > II > IV.

C.3.1.2 Potentiel d'oxydo-réduction

Les quatre mortiers se comportent de manière identique à un niveau de potentiel légèrement inférieur à celui du déchet seul. On retrouvera ce phénomène lors du lessivage.

C.3.1.3 Conductivité

Là aussi, un même ordre de grandeur pour le premier lixiviat avec, en revanche, une décroissance plus nette pour les deux mortiers contenant des liants pouzzolaniques.

C.3.1.4 Fraction soluble

Le fait d'avoir ramené les résultats de lixiviation sur déchet broyé par rapport au déchet contenu permet d'apprécier la rétention des polluants. Ici, on observe que pour les mortiers I et III, celle-ci n'est qu'apparente et momentanée, puisqu'au troisième extrait on obtient plus de 40 % de fraction soluble. Par contre, les deux mortiers "pouzzolaniques" font apparaître une relative rétention, avec une fraction soluble inférieure à 35 % au troisième extrait. Notons enfin que les cinq courbes sont approximativement des droites, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'atténuation sensible entre le deuxième et le troisième extrait.

C.3.1.5 Chlorures

On observe ici, pour les quatre mortiers, un comportement similaire, à savoir une rétention apparente au premier extrait, une pente plus importante que celle sur déchet non traité, et des valeurs finales analogues (entre 13 et 15 %). On note cette fois, sur les cinq courbes, une décroissance nette entre le deuxième et le troisième extrait, qui ne représente plus que 1 à 3 % du total extrait. Cela confirme que les chlorures constituent bien la part la plus immédiatement mobilisable de la fraction soluble.

C.3.1.6 Sodium

Les cinq courbes ont une allure similaire, avec des valeurs logiquement élevées pour les mortiers III (CPA + NaOH) et II (CLK45, dont la teneur en sodium est relativement élevée : plus de 4 000 mg/kg, d'après les données ECN).

C.3.1.7 Plomb

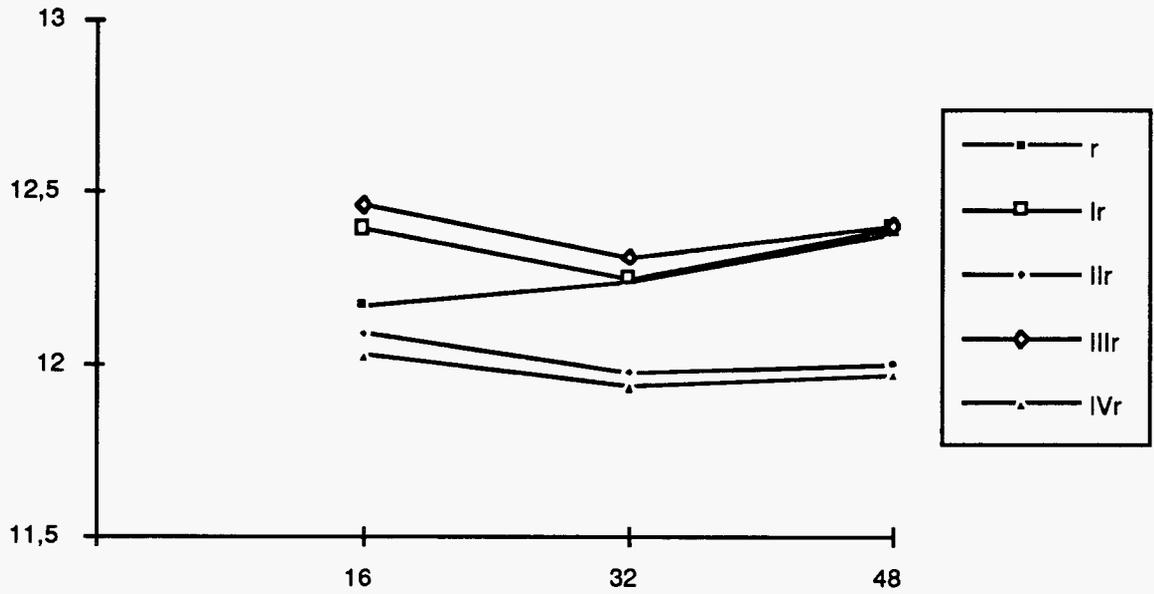
On assiste cette fois à une différence notable entre les quantités extraites sur le déchet initial d'une part, et sur les déchets solidifiés d'autre part (350 mg/kg, contre des valeurs ≤ 40 mg/kg). On note également que les pentes entre le deuxième et le troisième extrait sont globalement supérieures à celles obtenues entre le premier et le deuxième. Le plomb semble donc se solubiliser progressivement et de manière croissante. Les niveaux de solubilité sont, de toute façon, inférieurs au niveau de solubilité théorique, pour les pH relevés. De toute évidence, on n'a pas atteint un maximum extractible.

C.3.1.8 Cadmium

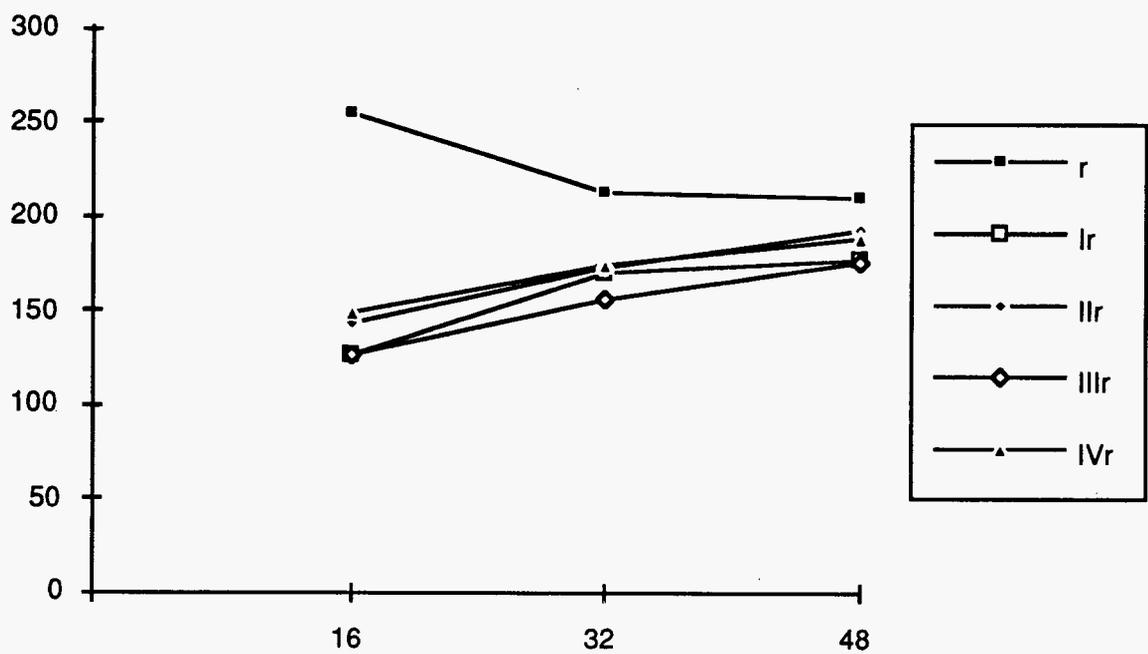
Le cadmium est pratiquement non détectable dans tous les lixiviats, conformément aux niveaux de pH atteints.

**Résultats du test de lixiviation X31/210
sur le déchet "REFIOM"**

pH

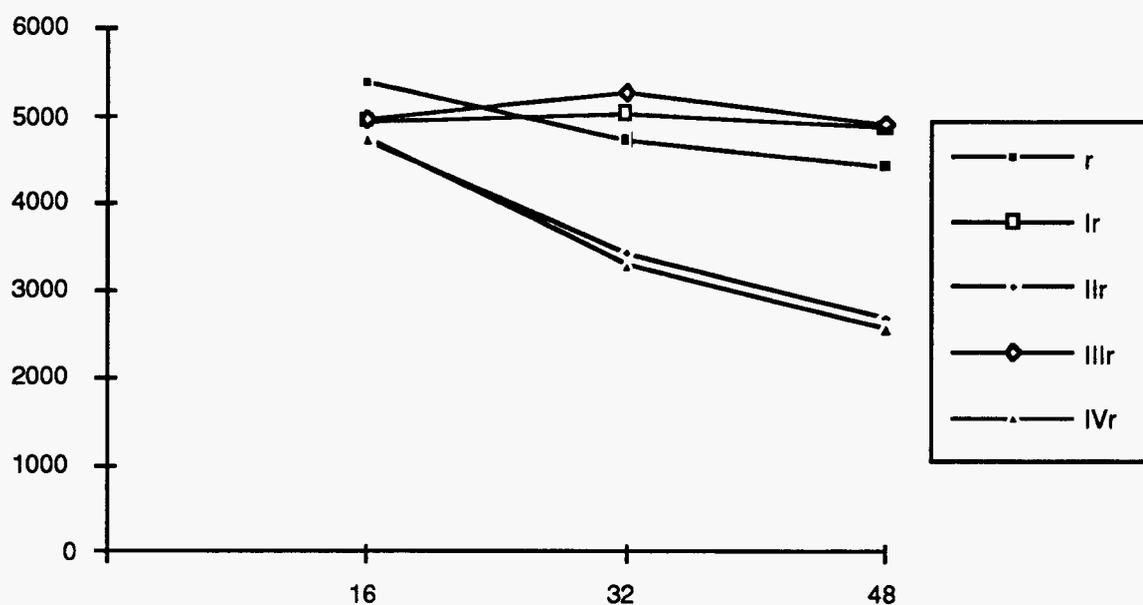


Potentiel d'oxydo-réduction (mV/EHN)

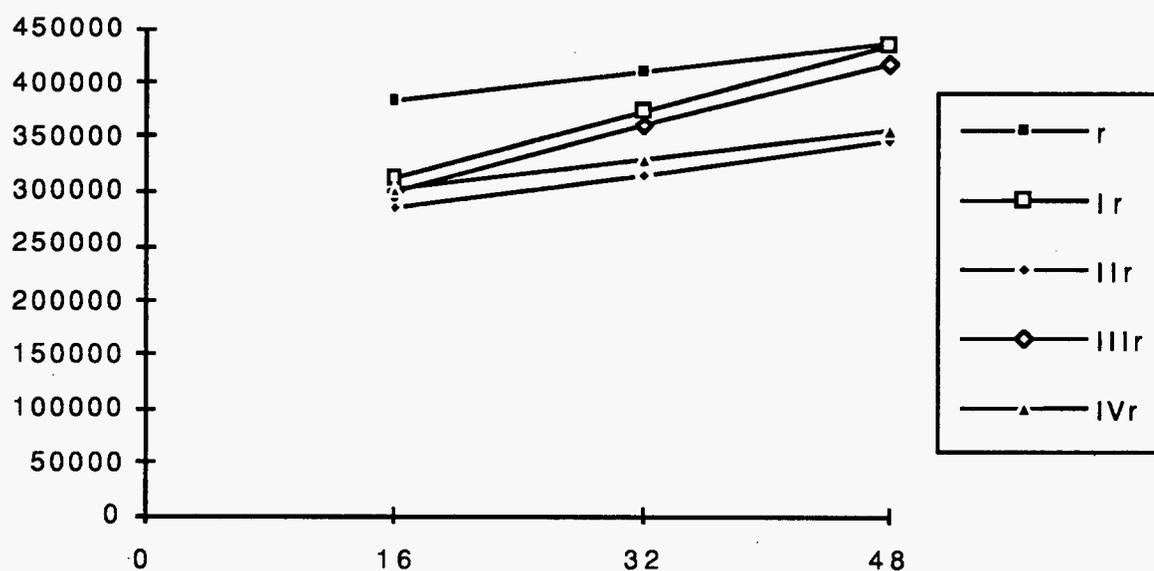


**Résultats du test de lixiviation X31/210
sur le déchet "REFIOM"**

Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

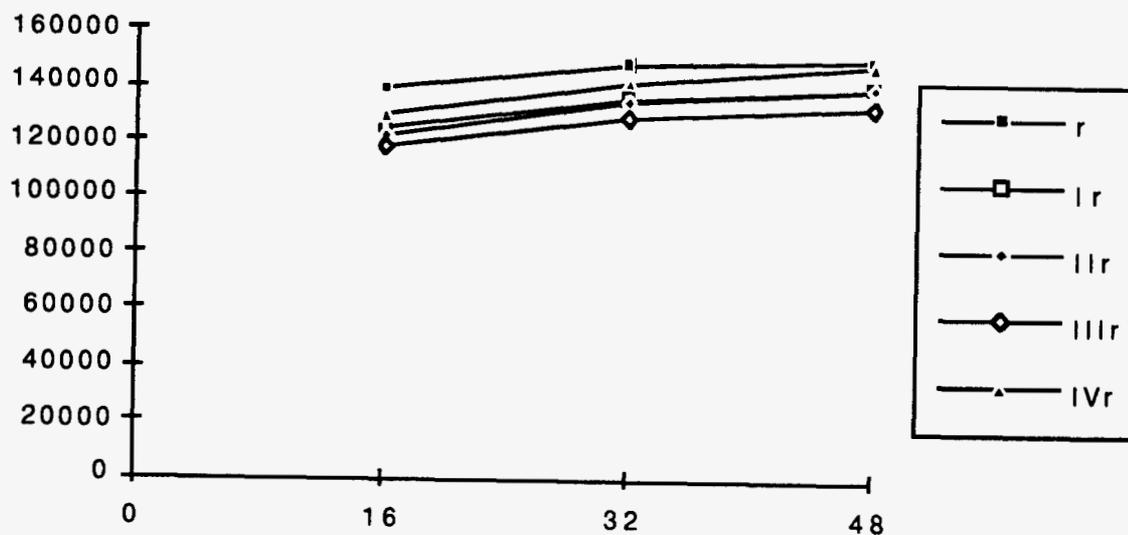


Fraction soluble (mg/kg de REFIOM contenu)

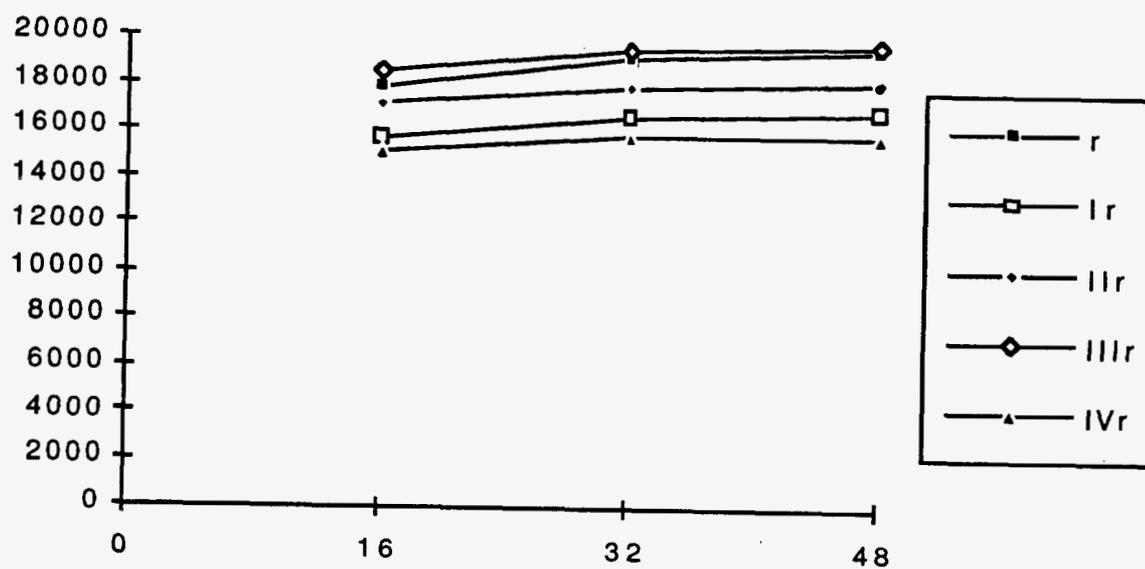


**Résultats du test de lixiviation X31/210
sur le déchet "REFIOM"**

Chlorures (mg/kg MS de REFIOM contenu)

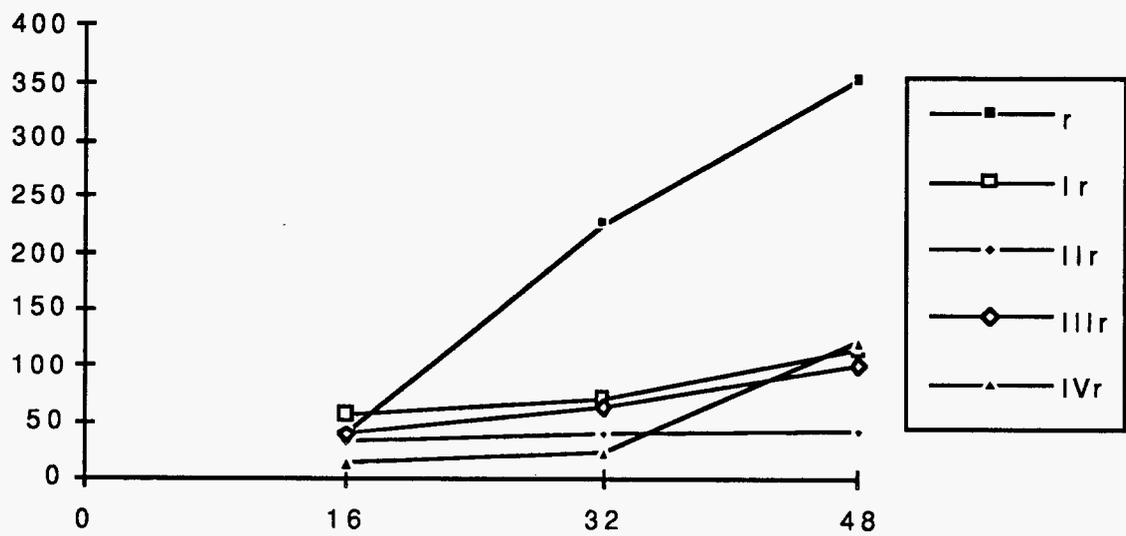


Sodium (mg/kg MS de REFIOM contenu)



Résultats du test de lixiviation X31/210
sur le déchet "REFIOM"

Plomb (mg/kg MS de REFIOM contenu)



C.3.2 Lessivage des déchets solidifiés : commentaires

La reproductibilité entre l'échantillon 1 et l'échantillon 2 est excellente sur l'ensemble des déterminations. Il n'y a que pour le plomb, dont le comportement est un peu plus "chaotique", que des différences notables apparaissent entre les deux échantillons.

C.3.2.1 pH

Les huit courbes (quatre mortiers et deux échantillons par mortier) ont toutes la même allure : un point bas au troisième extrait, une remontée avec un maximum au septième extrait et une amorce d'infléchissement au huitième extrait. Ces valeurs peuvent s'interpréter comme un premier épuisement de la chaux disponible dans les solidifiats, suivi d'une mobilisation de celle présente au cœur du produit, qui commence à s'épuiser au bout de deux mois de contact avec l'eau.

Les quatre mortiers sont répartis par deux et l'on observe, pratiquement tout le long de la courbe, de l'ordre d'une demie unité pH entre, d'une part, les formulations III (mortier avec NaOH) et I (CPA55) et, d'autre part, les mortiers II (CLK45) et IV (CPA55 + pouzzolanes). Cette différence, bien que faible, est tout à fait conforme à la formulation de ces mortiers.

Les mêmes cycles de lixiviation ont été conduits sur des mortiers de même composition, mais sans déchet (voir courbe jointe "mortiers seuls"). On observe exactement la même allure de courbe, avec approximativement la différence d'une demie unité pH entre I et III d'une part, et II et IV d'autre part. Par ailleurs, pour les REFION, on note une translation vers le haut d'environ une unité pH (soit une concentration en OH^- 10 fois supérieure) pour les courbes retraçant les mortiers seuls. Cela est dû à la quantité importante de chaux amenée par les REFION eux-mêmes. Il est intéressant de noter que ces deux chaux, bien que d'origine complètement différente, ont un comportement similaire.

C.3.2.2 Potentiel d'oxydo-réduction

En ce qui concerne le potentiel d'oxydo-réduction, on constate là aussi que toutes les courbes ont une allure semblable, que l'on peut schématiser ainsi : décroissance importante dès le troisième extrait, montée avec un point culminant à 800 h et rechute à 1 600 h. On observe exactement le même phénomène avec les mortiers seuls.

Comme prévu, les potentiels le plus bas sont bien obtenus avec le mortier II, le seul qui contient des laitiers de hauts fourneaux réputés réducteurs. Là aussi, on observe une translation, mais cette fois vers le bas pour les REFION.

Le potentiel d'oxydo-réduction de l'eau pure en présence d'oxygène à la pression P_{O_2} est donné par la relation :

$$E = E_o + \frac{RT}{n \mathcal{F}} \ln \frac{(Ox)}{(Red)}$$

Soit, pour $T = 20^\circ C$: $E = 1,23 + \frac{0,059}{2} \log \left[(P_{O_2})^{1/2} (H^+)^2 \right]$

Soit : $E = 1,23 + 0,0295 \left(\frac{1}{2} \log P_{O_2} - 2 \text{ pH} \right)$

Pour une valeur fixée de P_{O_2} (par exemple, si l'eau pure est en contact avec de l'air à la pression atmosphérique $P_{O_2} = 0,21 \text{ bar}$), le pH et le potentiel d'oxydo-réduction sont donc liés par la relation suivante :

$$E = 1,22 - 0,059 \text{ pH}$$

Dans ce cas, si le pH variait, comme pour les solutions de lessivage dans une gamme allant de 11 à 12, le potentiel d'oxydo-réduction varierait dans une gamme allant de 581 à 512 mV.

Nous présentons les courbes donnant les potentiel d'oxydo-réduction expérimentaux pour les six mortiers : I, IR, IS, II, IIR et IIS. On constate que les variations relatives des potentiels sont très nettement supérieures à celles qui auraient été obtenues par la seule variation du pH, et que ces variations sont donc significatives du rôle oxydo-réducteur des mortiers.

En considérant les variations relatives des potentiels, on constate avec le mortier I (CPA) successivement une phase réductrice (jusqu'à 200 h), une phase oxydante (de 200 à 800 h) et à nouveau une phase réductrice. Ce schéma se reproduit pour les cinq autres mortiers présentés, avec une légère accentuation de la phase réductrice initiale et une atténuation de la phase oxydante pour IS, IIR et IIS. On remarque ainsi que l'allure générale est dictée par le comportement des liants eux-mêmes et que l'influence des déchets ne change pas fondamentalement les niveaux de potentiel obtenus.

C.3.2.3 Sodium, chlorures et fraction soluble

Nous groupons ces trois types de polluants car leur comportement est très similaire.

On observe un infléchissement important dès le sixième point (environ 400 h), avec une quantité extraite dans les dernières 1 200 h entre 5 et 10 % du total extrait pour le sodium et les chlorures et entre 15 et 20 % du total extrait pour la fraction soluble globale.

Dans l'ensemble, on constate une très bonne approche du total extractible sur déchet massif (l'asymptote vers laquelle tend la courbe) par le résultat du test X 31-210. Ce dernier ne fait pas apparaître d'infléchissement entre le deuxième et le troisième extrait. On peut donc en conclure que la fraction soluble globale n'a été atteinte par aucun des deux tests.

Les quatre courbes représentant les chlorures (correspondant aux quatre mortiers) sont identiques. On note, par contre, comme pour l'X 31-210, des valeurs plus élevées de sodium pour les mortiers II (CLK45) et III (CPA55 + NaOH), ce qui est conforme à la teneur élevée en sodium de ces deux liants.

Le comportement apparemment identique du sodium et des chlorures pourrait laisser penser à la solubilisation du NaCl. En fait, il n'en est rien, les valeurs ne sont pas du tout du même ordre. On a environ 5 moles de Cl⁻ pour 1 mole de Na⁺. La forme prépondérante est probablement le CaCl₂.

Si l'on regarde les courbes log-log (voir § C.6 : "Etude des modes de relargage"), on constate un alignement quasi-parfait des courbes sur le modèle diffusionnel, à savoir :

- Première valeur plus élevée, due au lessivage de surface ;
- Deuxième et troisième points alignés sur la pente 1/2, caractéristique du modèle diffusionnel monodimensionnel ;
- A partir de 100 h pour le sodium et 200 h pour les chlorures, on constate le phénomène de "déplétion", caractéristique du début de l'épuisement de l'élément correspondant.

La modélisation de ce phénomène de relargage est présentée au paragraphe D : "Interprétation des données - Etude critique du modèle diffusionnel". Elle permet, dans le cadre de l'application du modèle diffusionnel en trois dimensions :

- De retrouver l'intégralité de la courbe de lessivage des 4 x 4 x 8 cm ;
- De prévoir le relargage à long terme pour un bloc de n'importe quelle taille de bloc dans des conditions similaires ;
- D'identifier le total extractible de manière autonome, sans référence à un test externe (X 31-210 ou Availability Test).

C.3.2.4 Plomb et cadmium

Le plomb et le cadmium sont les deux métaux lourds choisis pour les REFION. Leur comportement théorique en milieu alcalin a été présenté dans le rapport de la première phase (mai 1991). Même comportement de principe d'équilibre entre les formes Pb^{++} et Cd^{++} d'une part, et $HPbO_2^-$ et $HCdO_2^-$ d'autre part. La différence fondamentale est la valeur de pH à laquelle la solubilité minimale est obtenue (9,34 pour le plomb et 11,12 pour le cadmium). Cela conduit à des solubilités théoriques aux niveaux de pH expérimentaux très différents (de l'ordre de quelques dizaines de mg/l pour le plomb (voir tableau ci-dessous) contre quelques millièmes de mg/l pour le cadmium).

En complément des solubilités théoriques de la forme $Pb(OH)_2$ données dans le rapport de la première phase, nous donnons ici celle de PbO , forme la plus stable d'après Pourbaix, pour la gamme de pH qui nous concerne :

pH	Pb^{++} mol.l ⁻¹	$HPbO_2^-$ mol.l ⁻¹	Pb mg.l ⁻¹
11	$4,47 \times 10^{-10}$	$4,37 \times 10^{-5}$	9,0
11,5	$4,47 \times 10^{-11}$	$1,38 \times 10^{-4}$	28,6
12	$4,47 \times 10^{-12}$	$4,36 \times 10^{-4}$	90,6

Les résultats obtenus pour le cadmium sont conformes aux prévisions théoriques. Il s'est révélé non détectable (< 0,02 mg/l) dans l'ensemble des 64 lixiviats obtenus (4 solidifiats x 2 échantillons x 8 extraits).

En revanche, en ce qui concerne le plomb, les résultats sont plus surprenants. L'analyse des 64 lixiviats a révélé des taux de plomb presque tous de l'ordre de 0,1 mg/l (compris entre 0,06 et 0,16, à deux ou trois exceptions près). Ces résultats sont très en dessous des valeurs théoriques indiquées ci-dessus et sont également environ 10 fois inférieurs à ceux obtenus par le test X 31-210.

Même sur ces valeurs relativement faibles, l'influence des mortiers se fait sentir, puisque l'on trouve les quantités extraites cumulées dans le même ordre que les pH, à savoir III (NaOH) > I (CPA) > II et IV (les deux liants pouzzolaniques, donc à pH relativement plus faible).

Cet effet se trouve confirmé par les résultats d'analyses que nous avons obtenus sur un neuvième extrait à l'issue de deux mois supplémentaires de lixiviation. L'écart va en s'accroissant :

Mortiers	Temps d'exposition cumulé	Pb mg/l
IR	Environ 3 000 heures	0,22
IIR	Environ 3 000 heures	< 0,05
IIIR	Environ 3 000 heures	0,20
IVR	Environ 3 000 heures	0,075

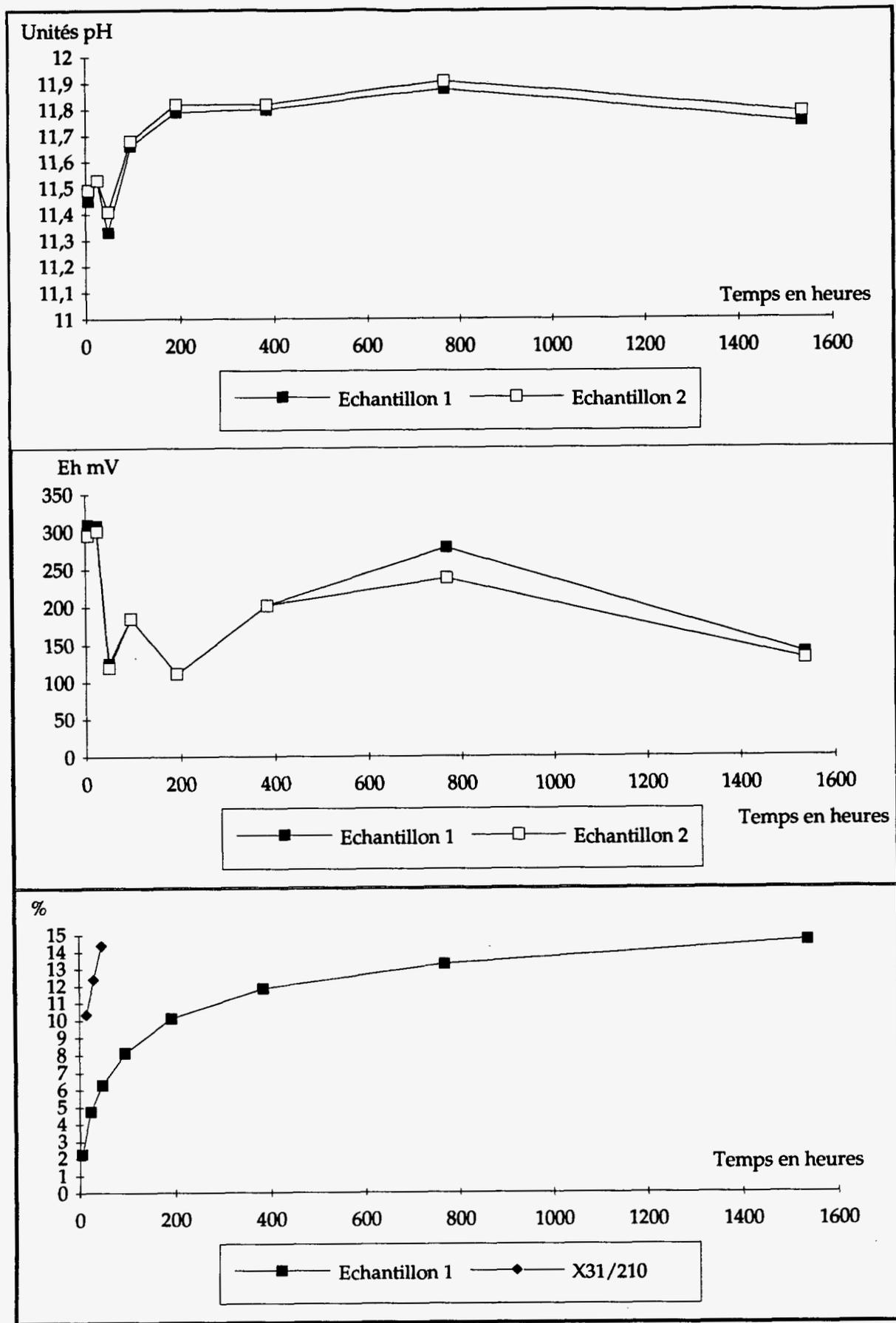
Les courbes de lessivage cumulé sont moins régulières que celles obtenues pour le sodium et les chlorures. Cela peut éventuellement s'expliquer par la proximité du seuil de détection pour certaines valeurs. Ces courbes montrent toutes un infléchissement moins accentué que pour le sodium et les chlorures, ce qui tend à prouver que nous sommes loin de la fin de ce phénomène, mais les résultats sont loin de ceux obtenus avec le test X 31-210.

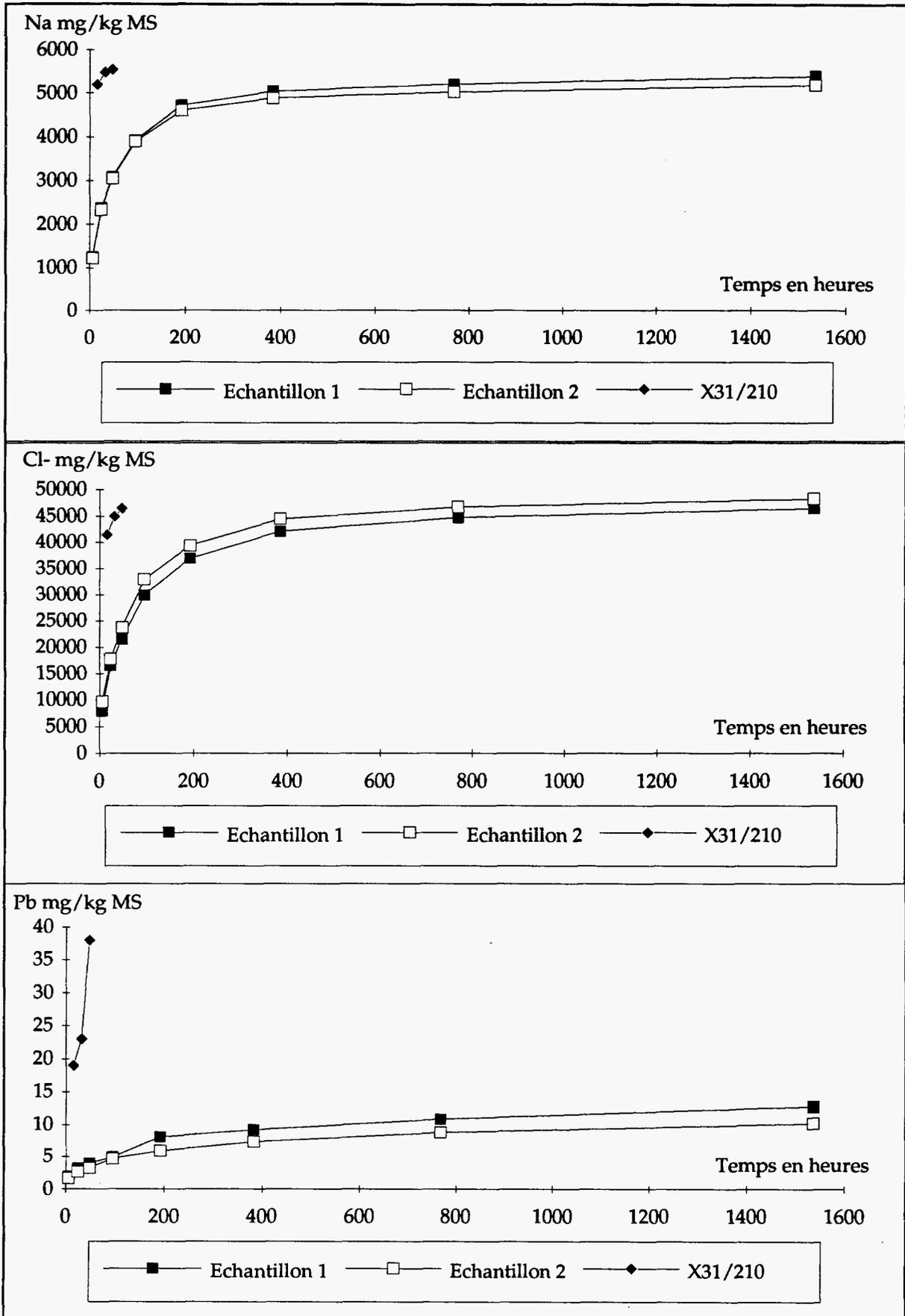
De la même façon, les courbes log-log sont beaucoup plus "chaotiques". Toutefois, les cinq premiers points sont globalement dans un faisceau de pente 1/2, donc compatibles avec la théorie diffusionnelle. Les trois derniers points semblent indiquer une déplétion, c'est-à-dire un épuisement. Cela est peu probable compte tenu du contenu total, des valeurs atteintes à l'X 31-210, ainsi que des solubilités théoriques à ces pH.

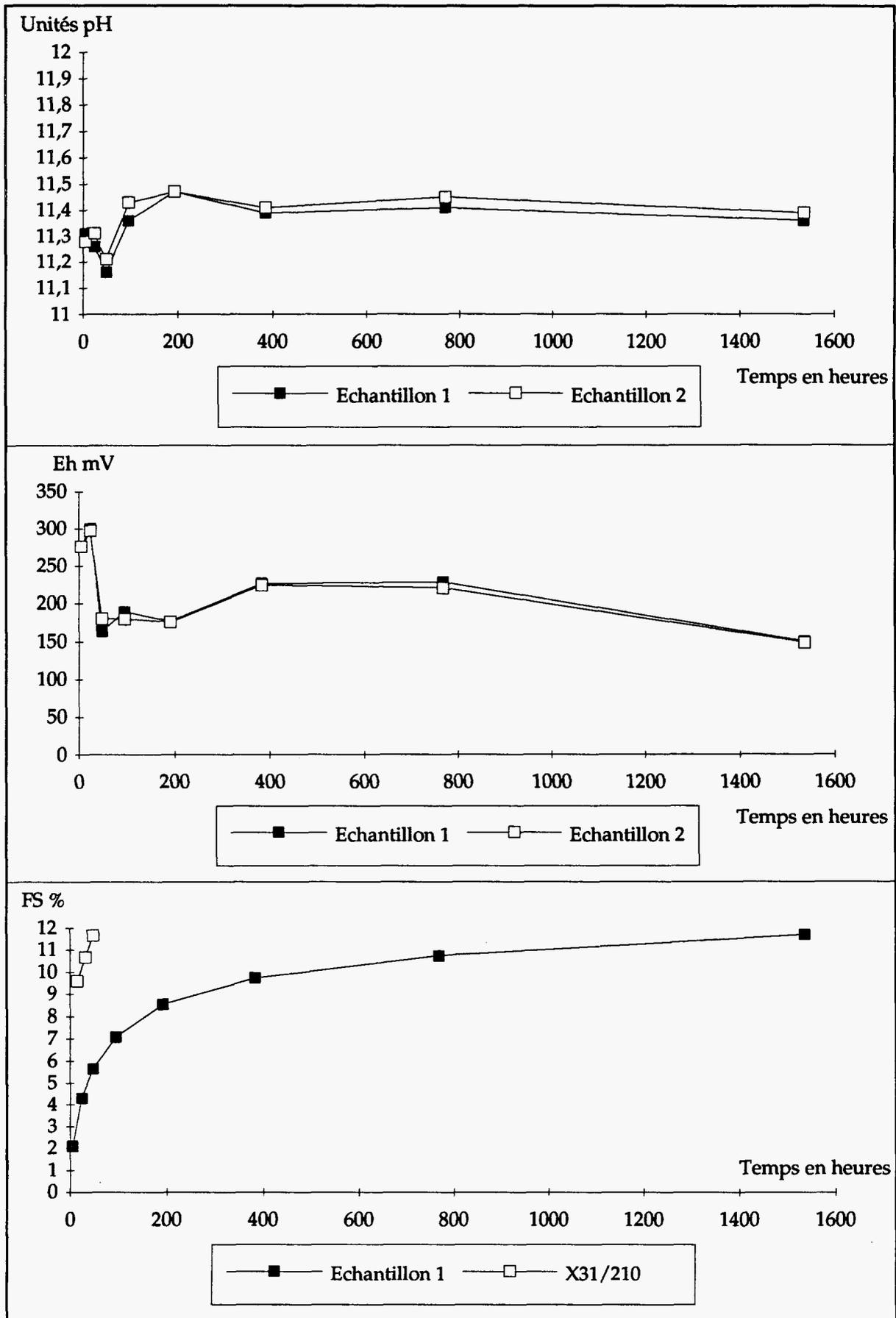
On peut émettre deux hypothèses :

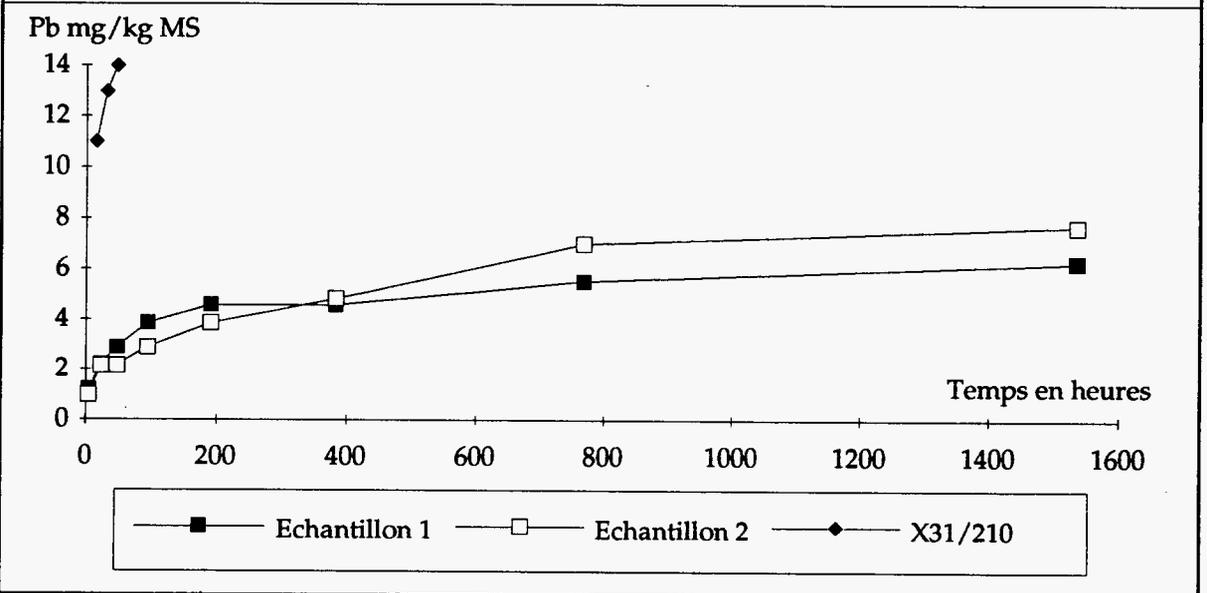
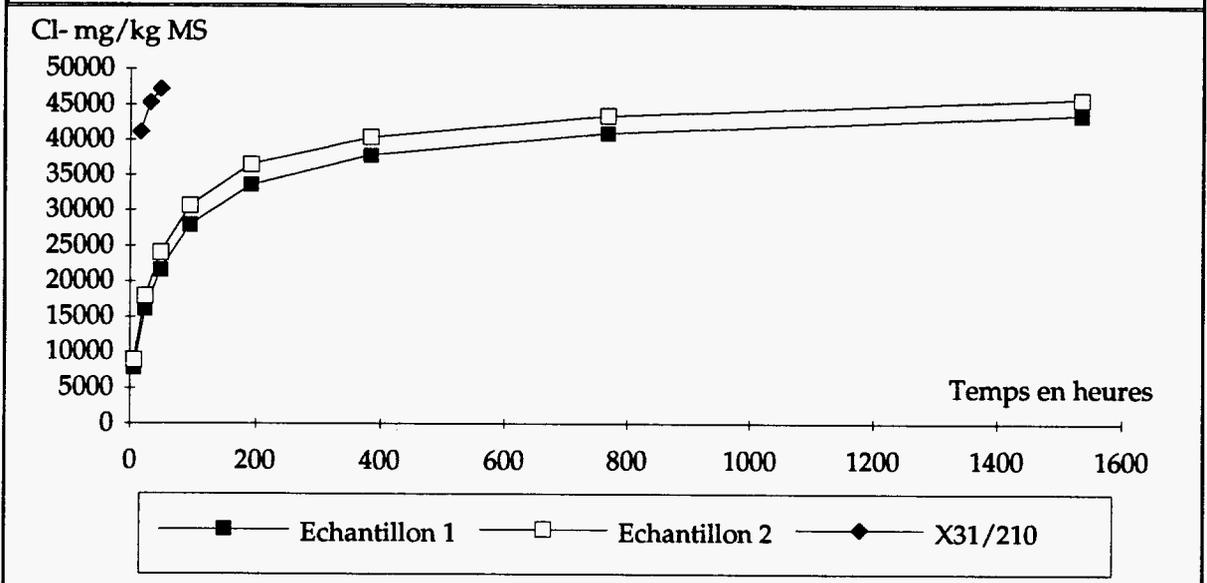
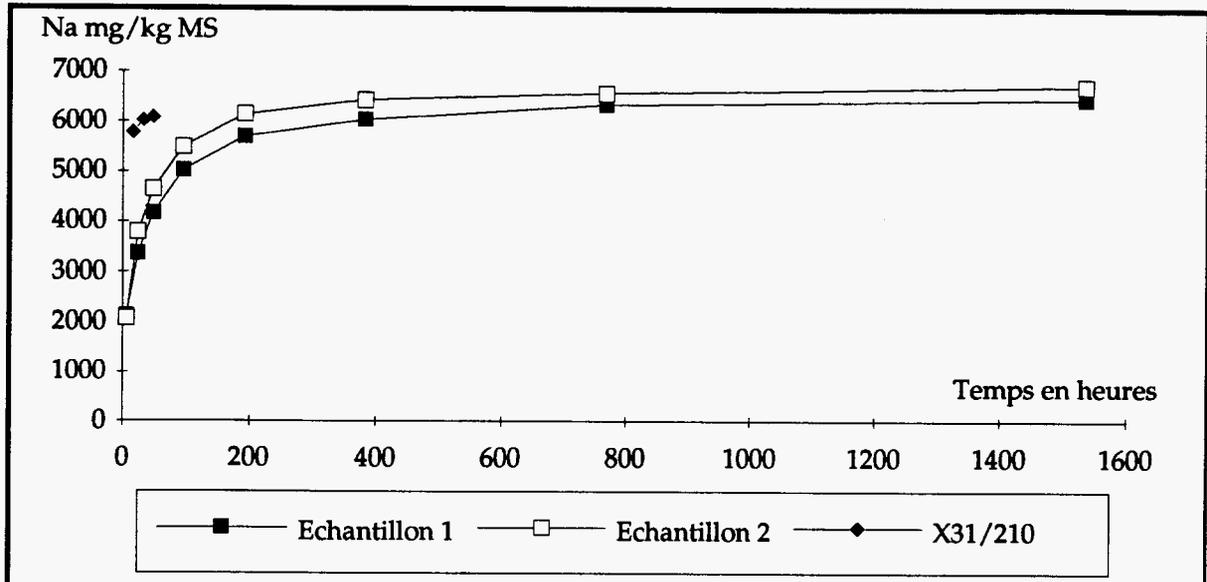
- L'une est celle d'une forme du plomb très peu soluble et stable (silico-aluminates de plomb, carbonate de plomb, sulfure de plomb,...) qui se serait formé progressivement dans le solidifié au cours des deux à quatre mois de contact avec l'eau (poursuite de l'hydratation ou carbonatation).
- L'autre hypothèse est celle d'un retard de la solubilisation de plomb dû à la cinétique de formation de la forme $HPbO_2^-$.

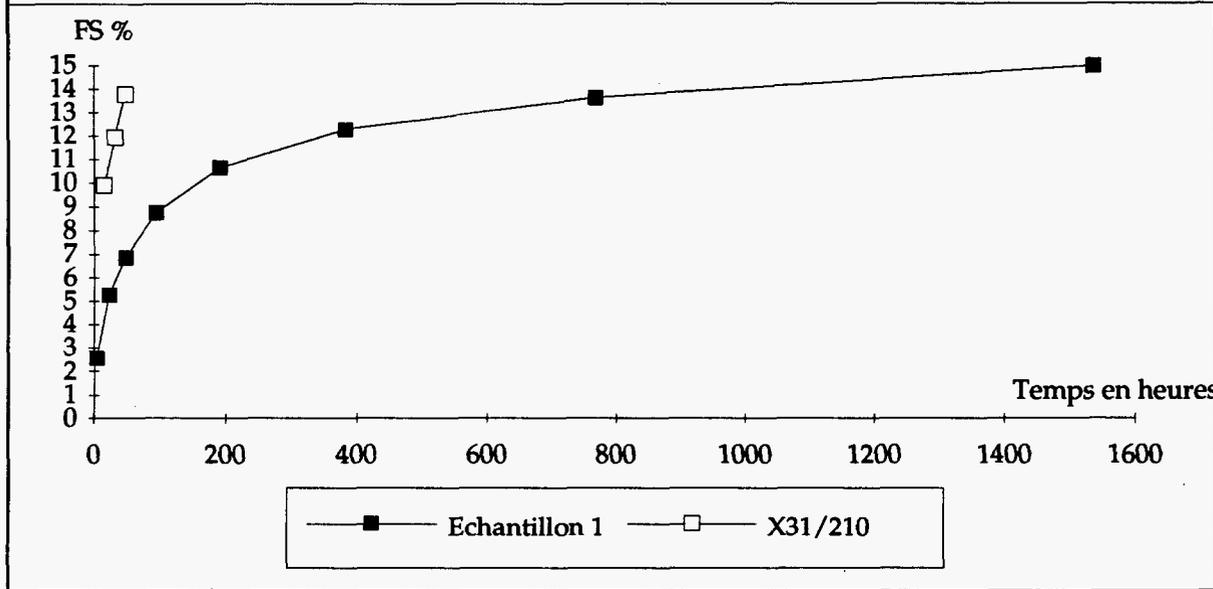
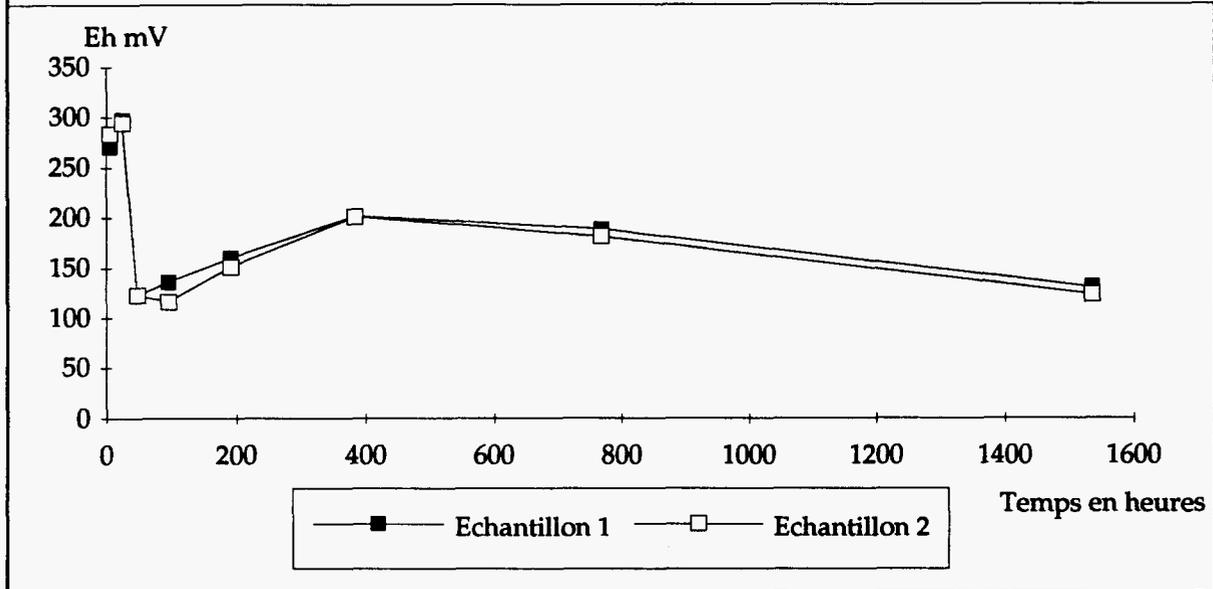
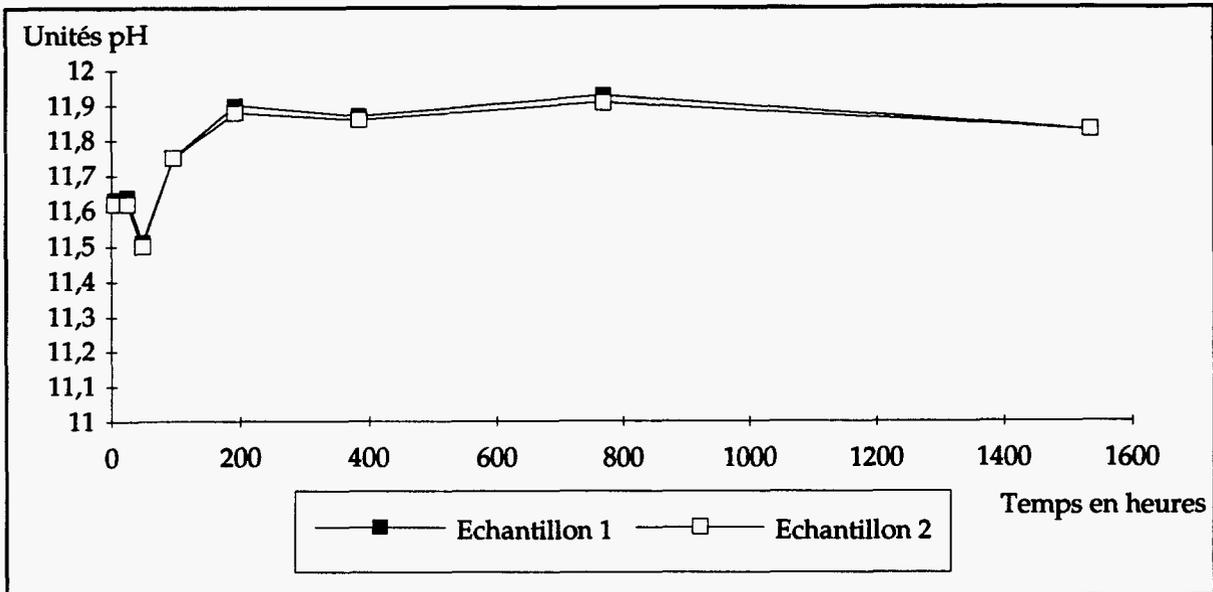
Les résultats expérimentaux disponibles ne permettent pas d'étayer l'une ou l'autre de ces hypothèses. Des programmes expérimentaux spécifiques visant à mieux caractériser les réactions chimiques permettant la solubilisation et la mobilisation du plomb seraient nécessaires.

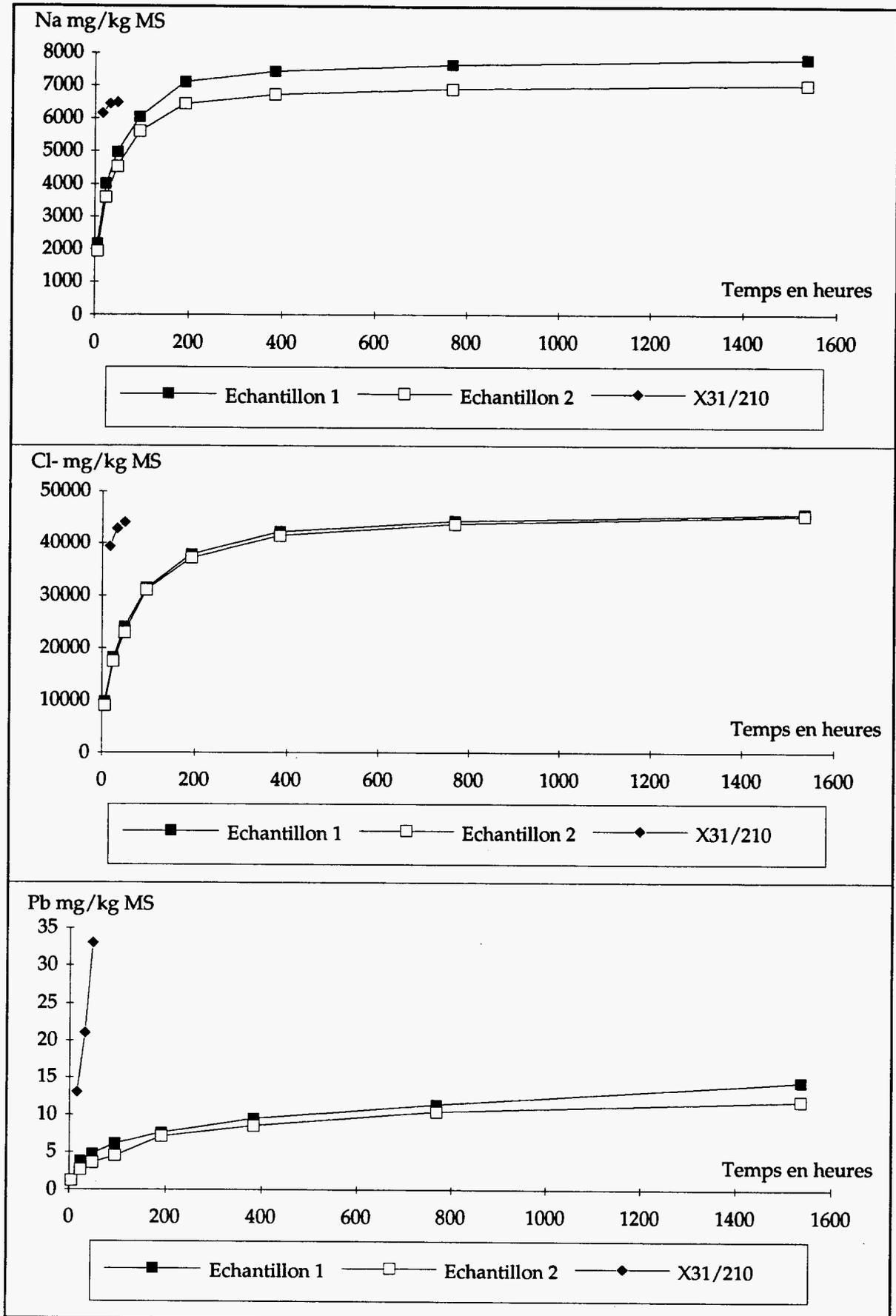


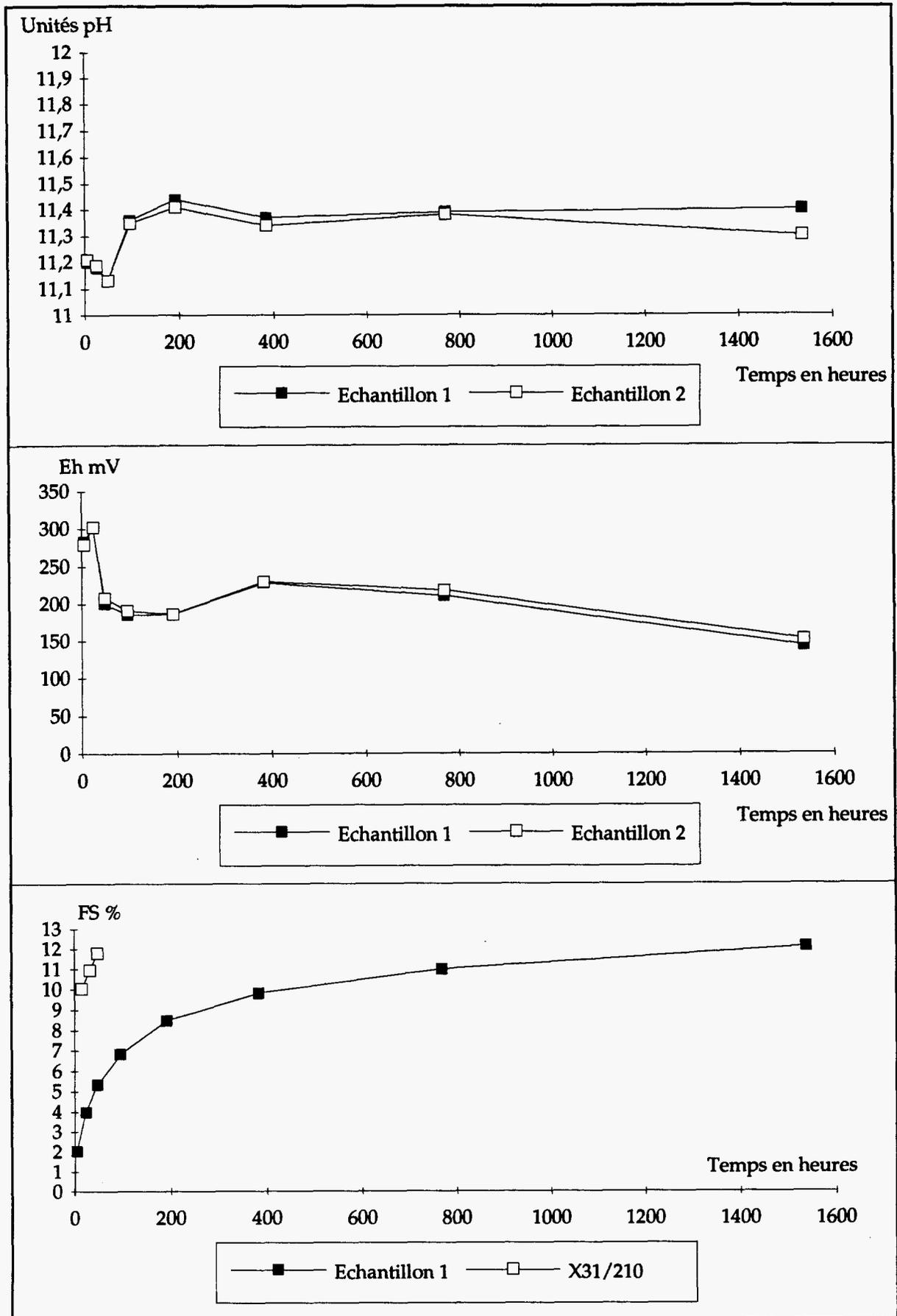


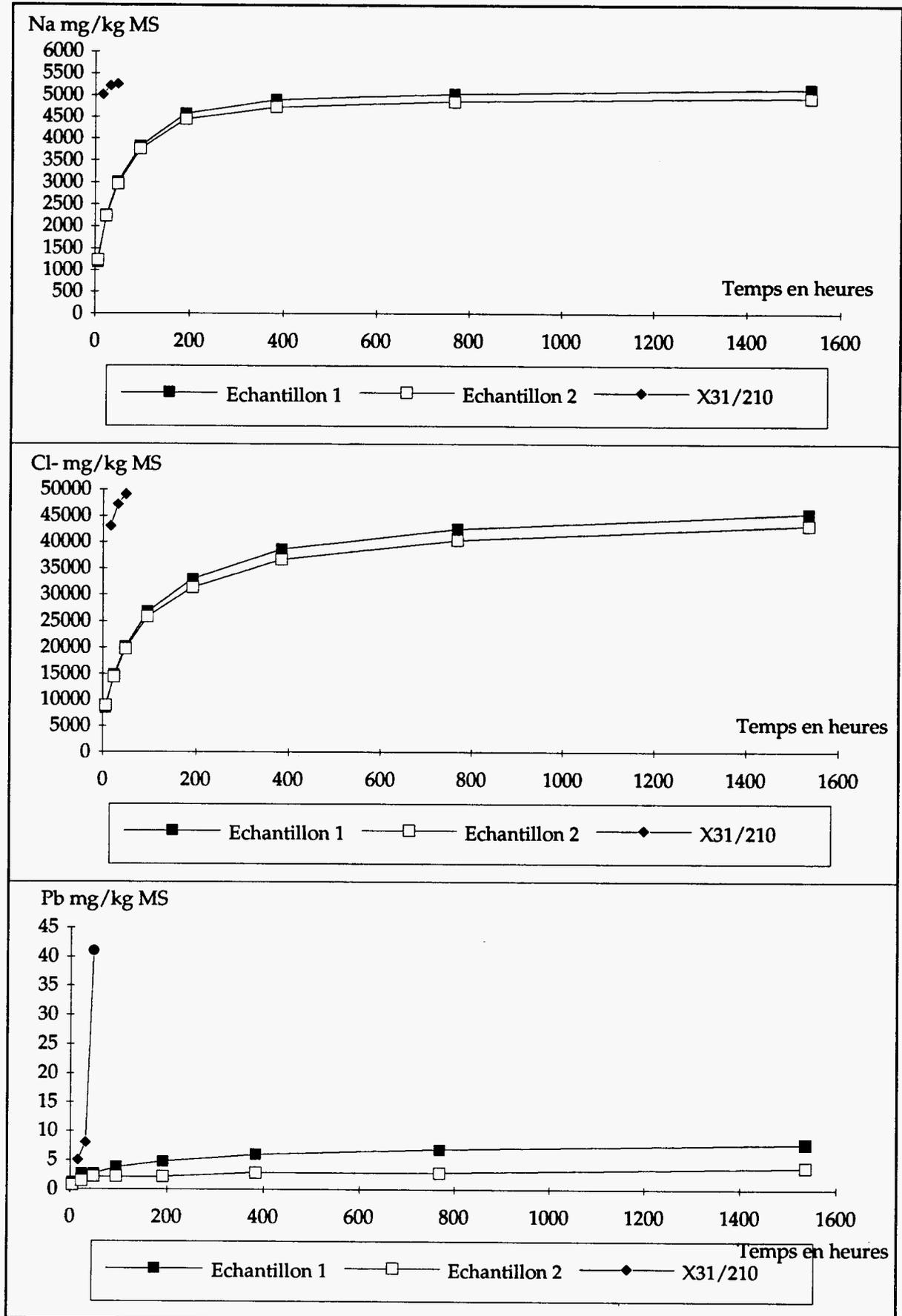


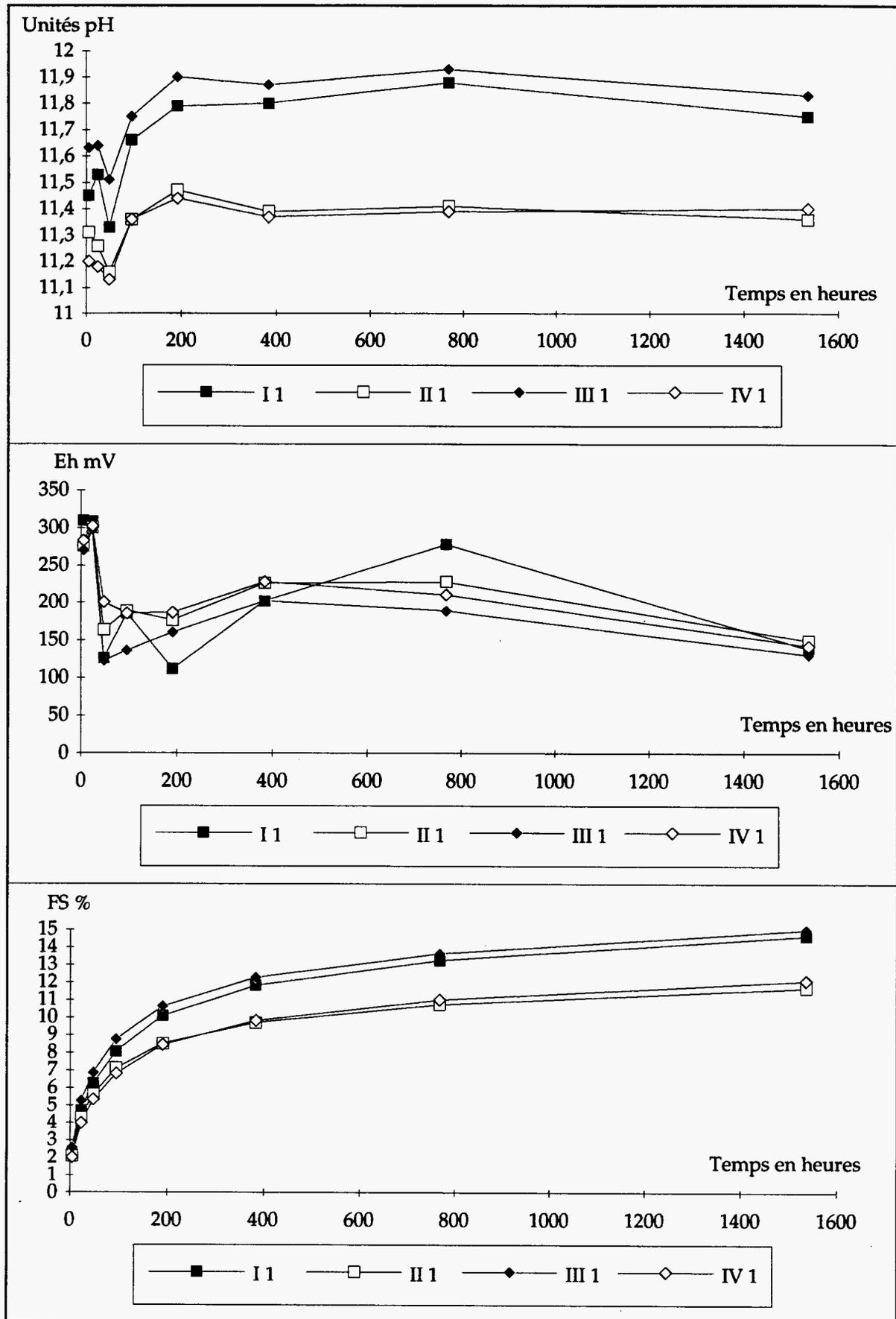


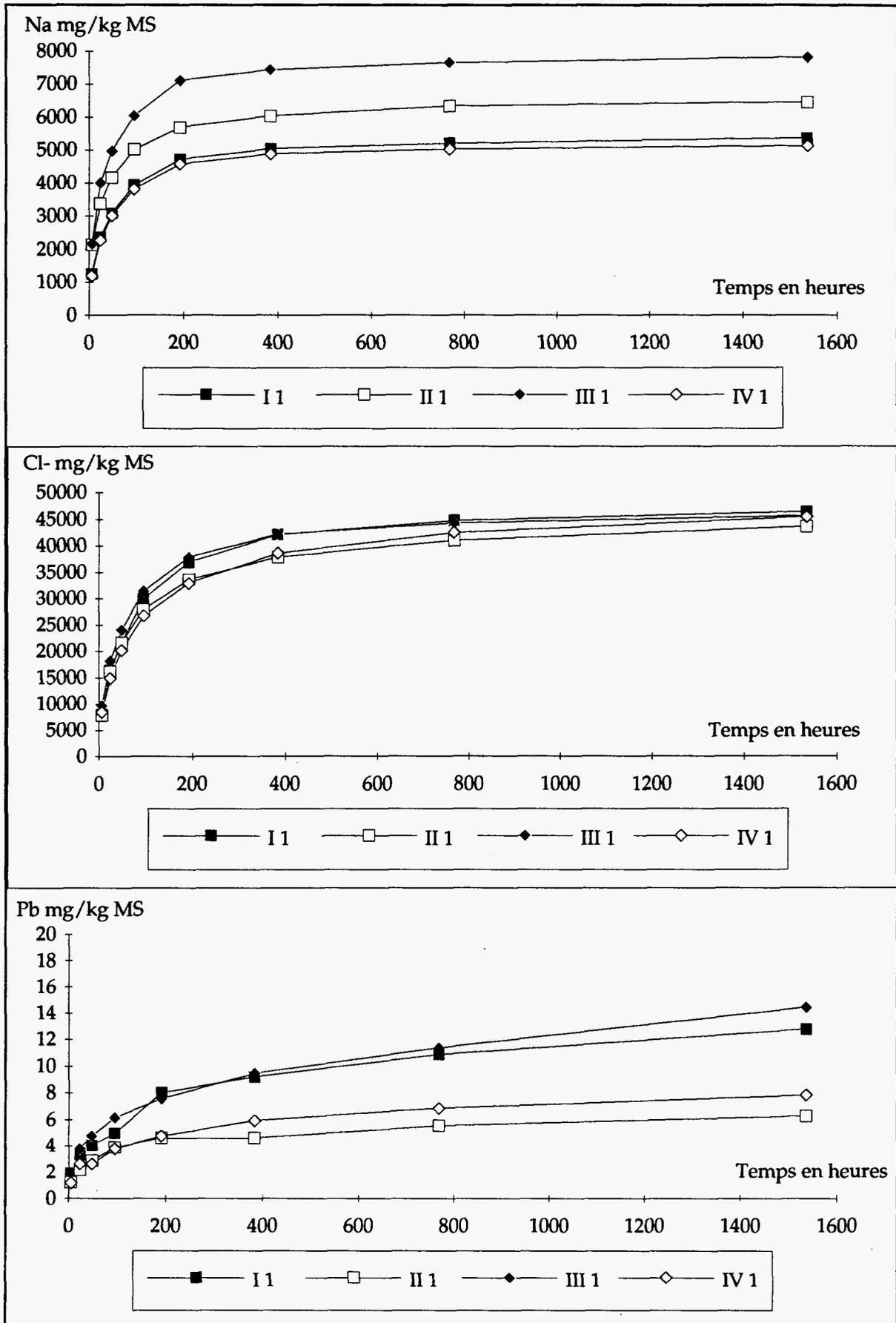


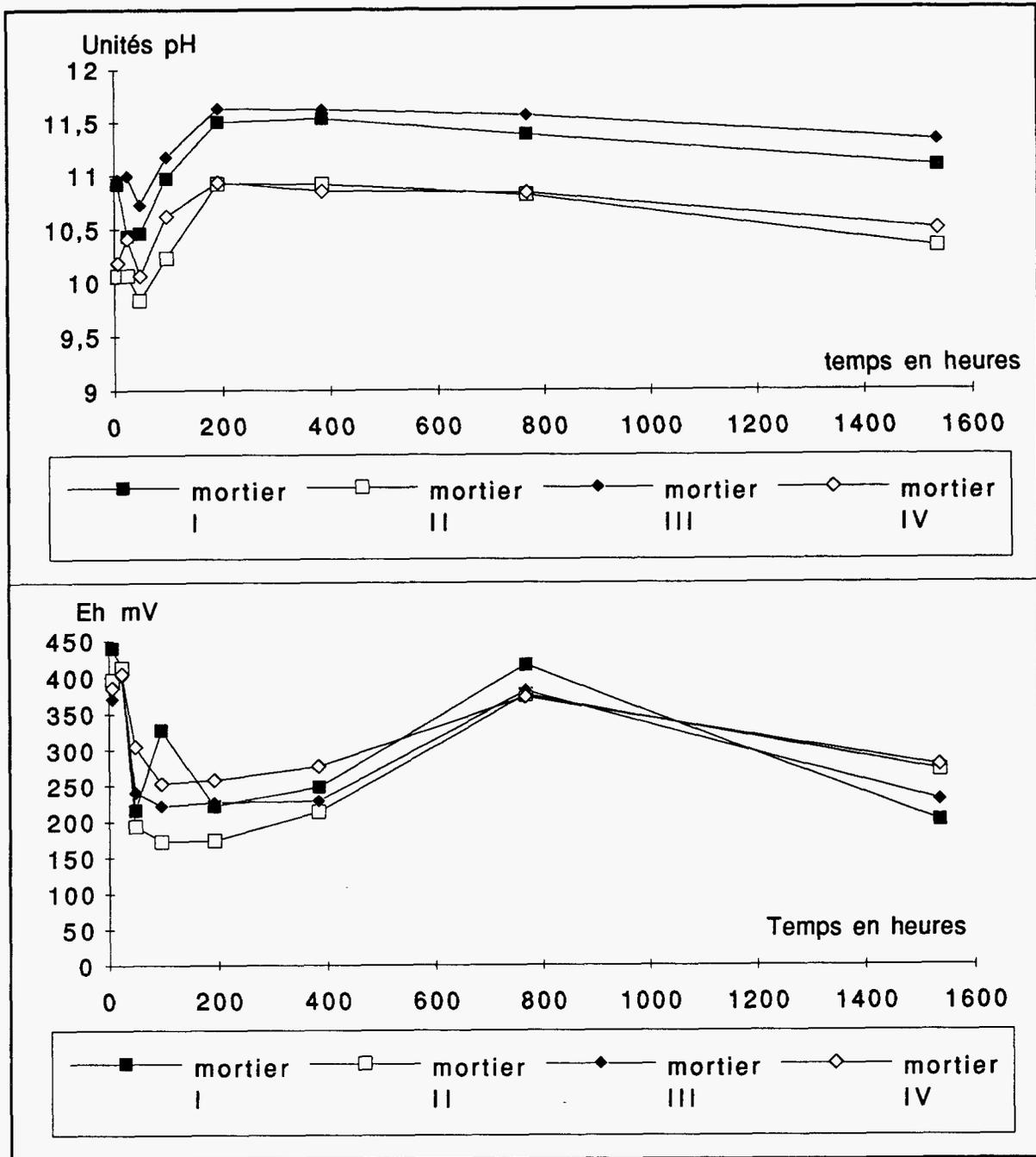


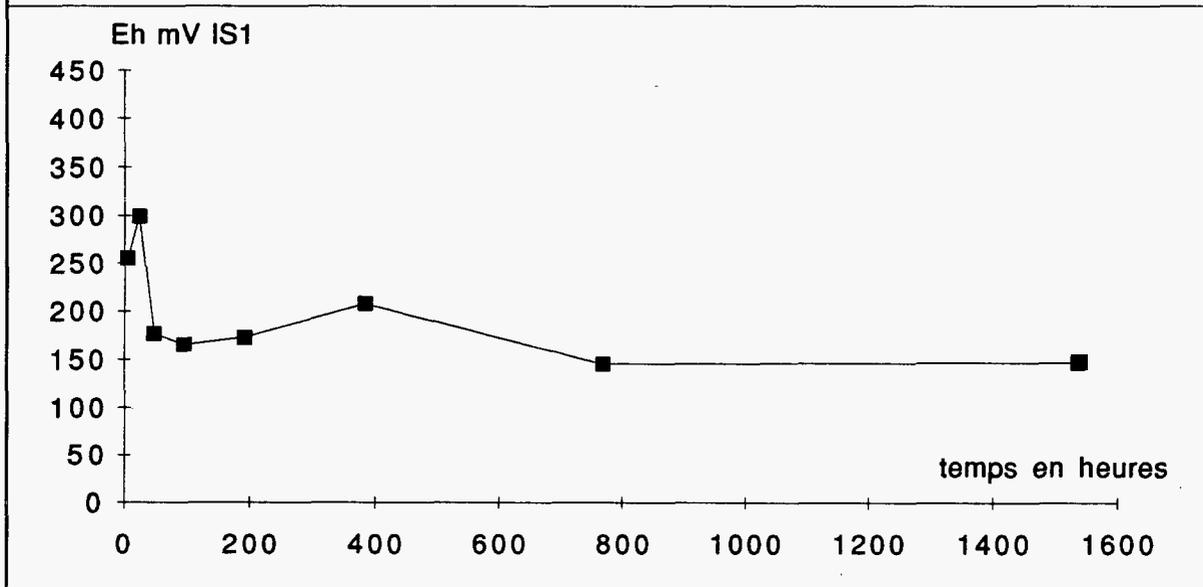
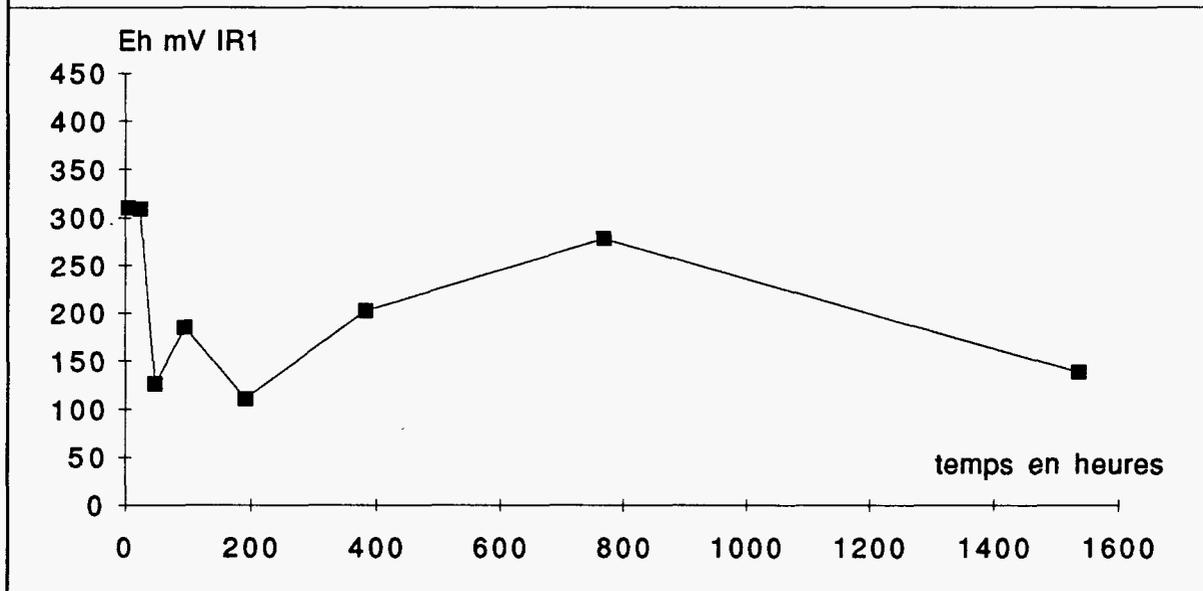
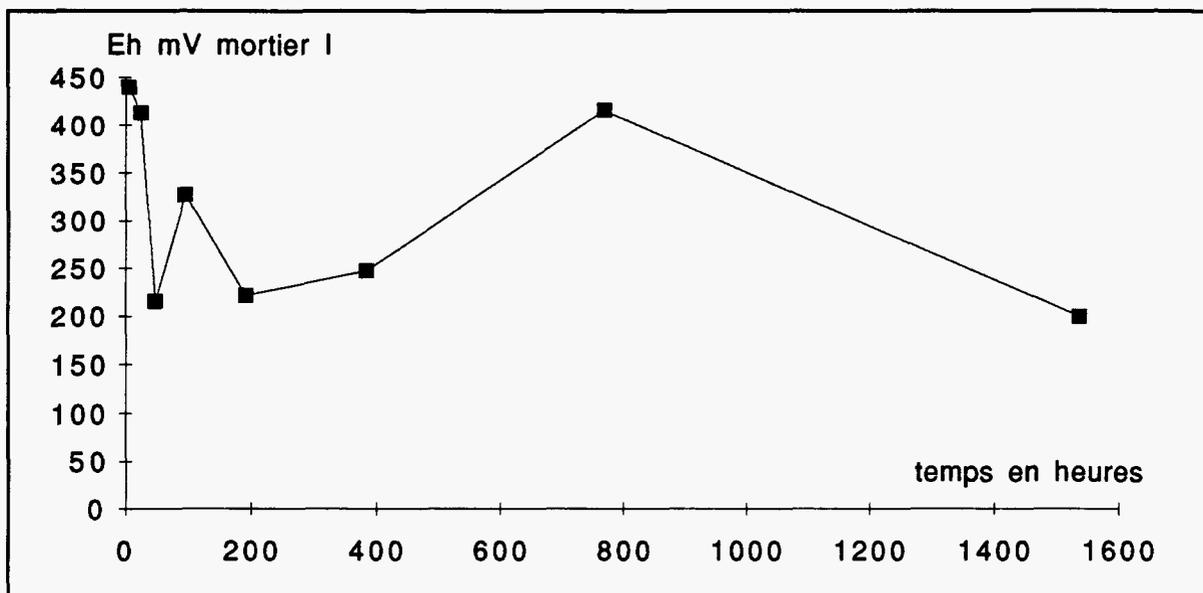


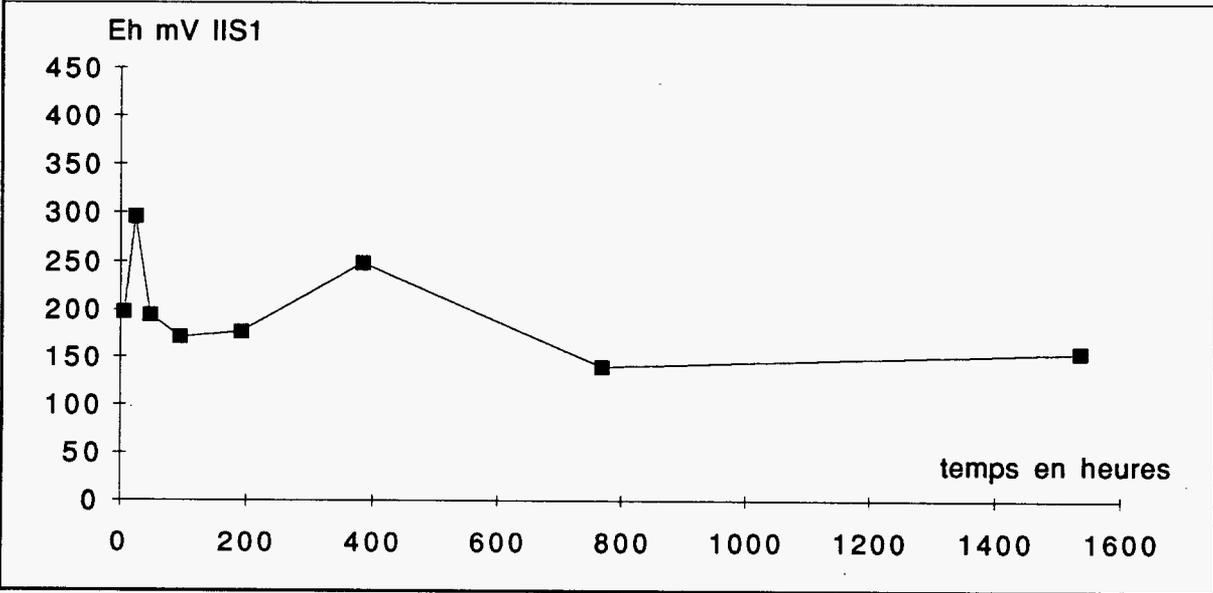
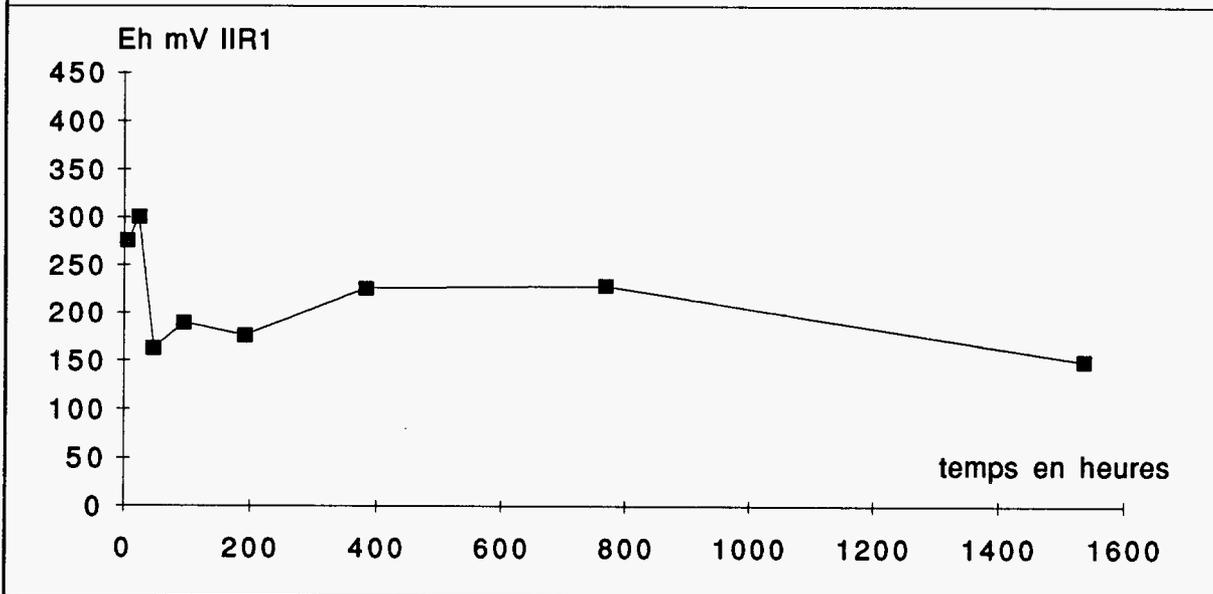
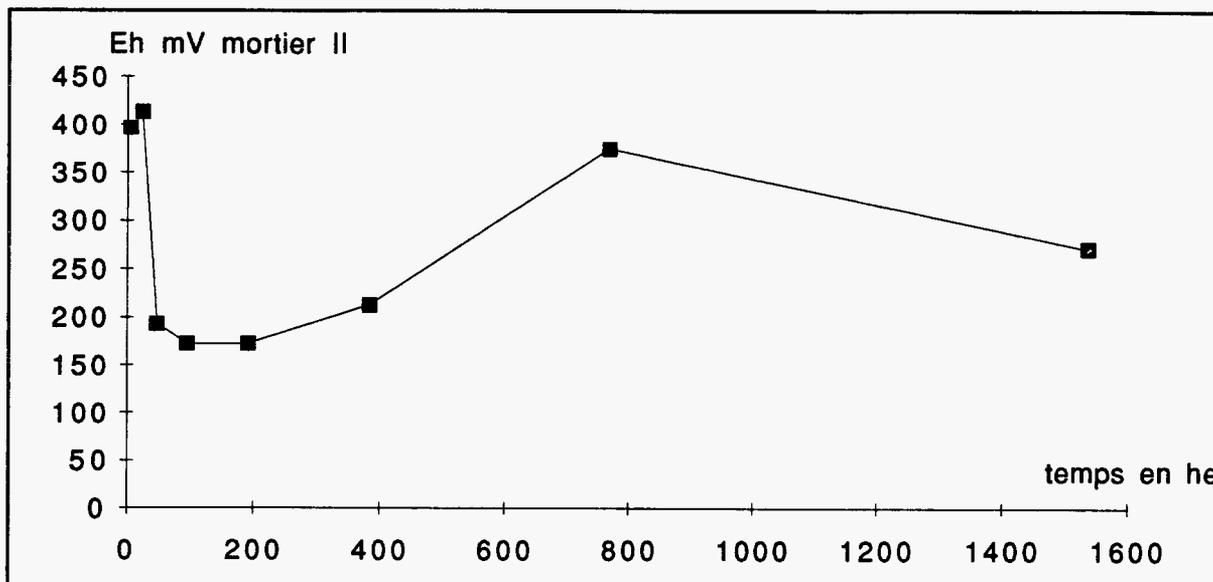


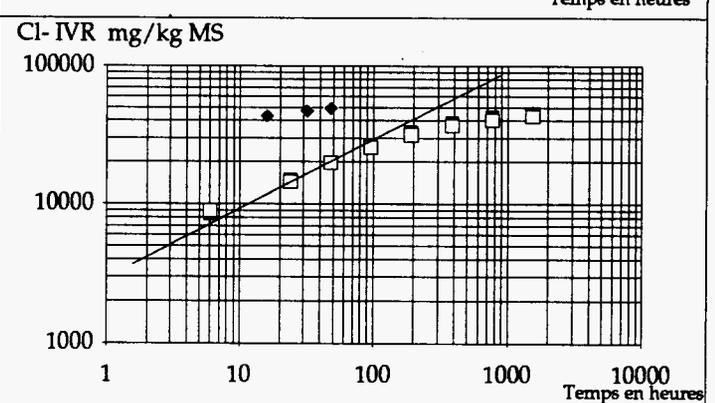
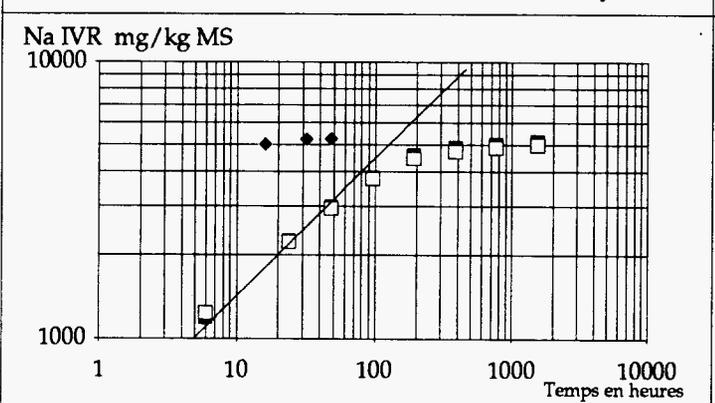
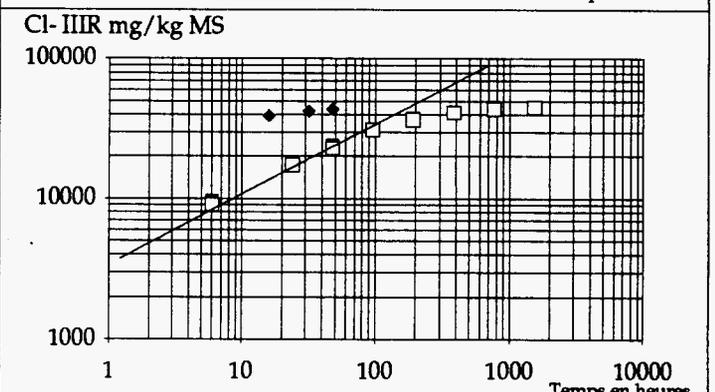
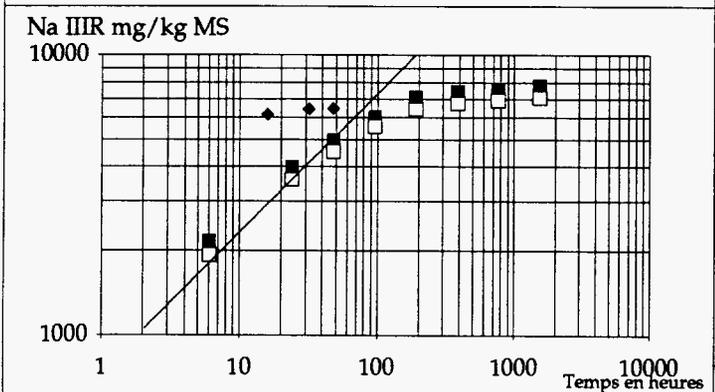
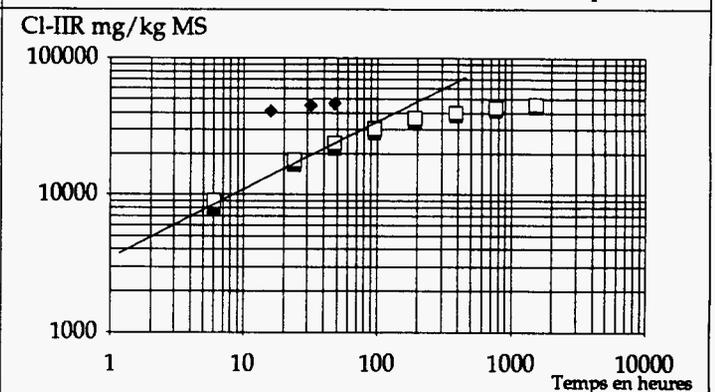
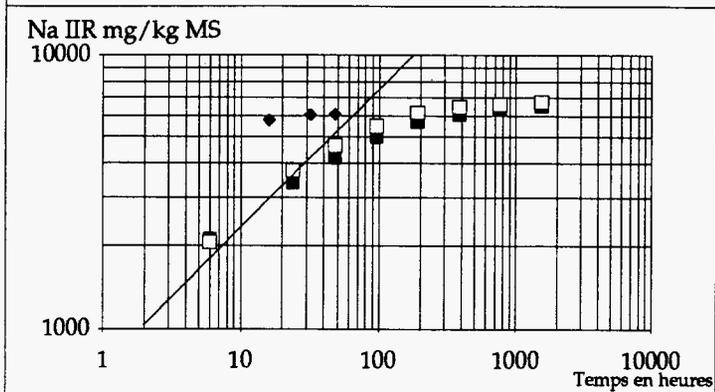
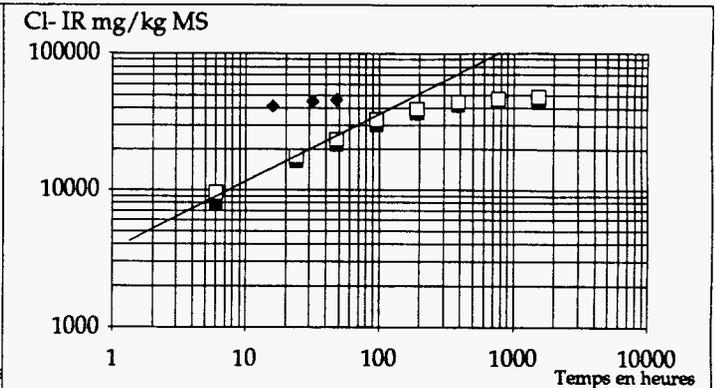
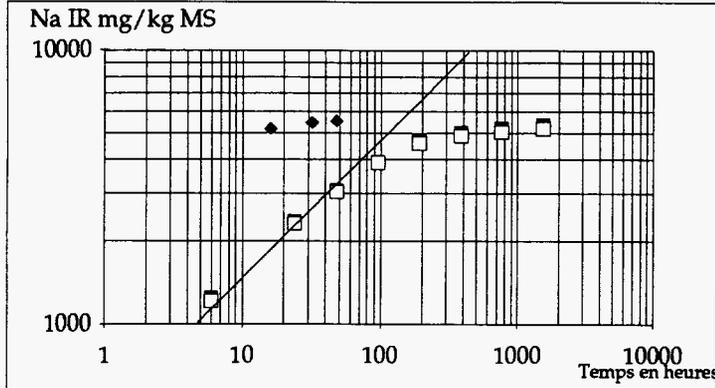


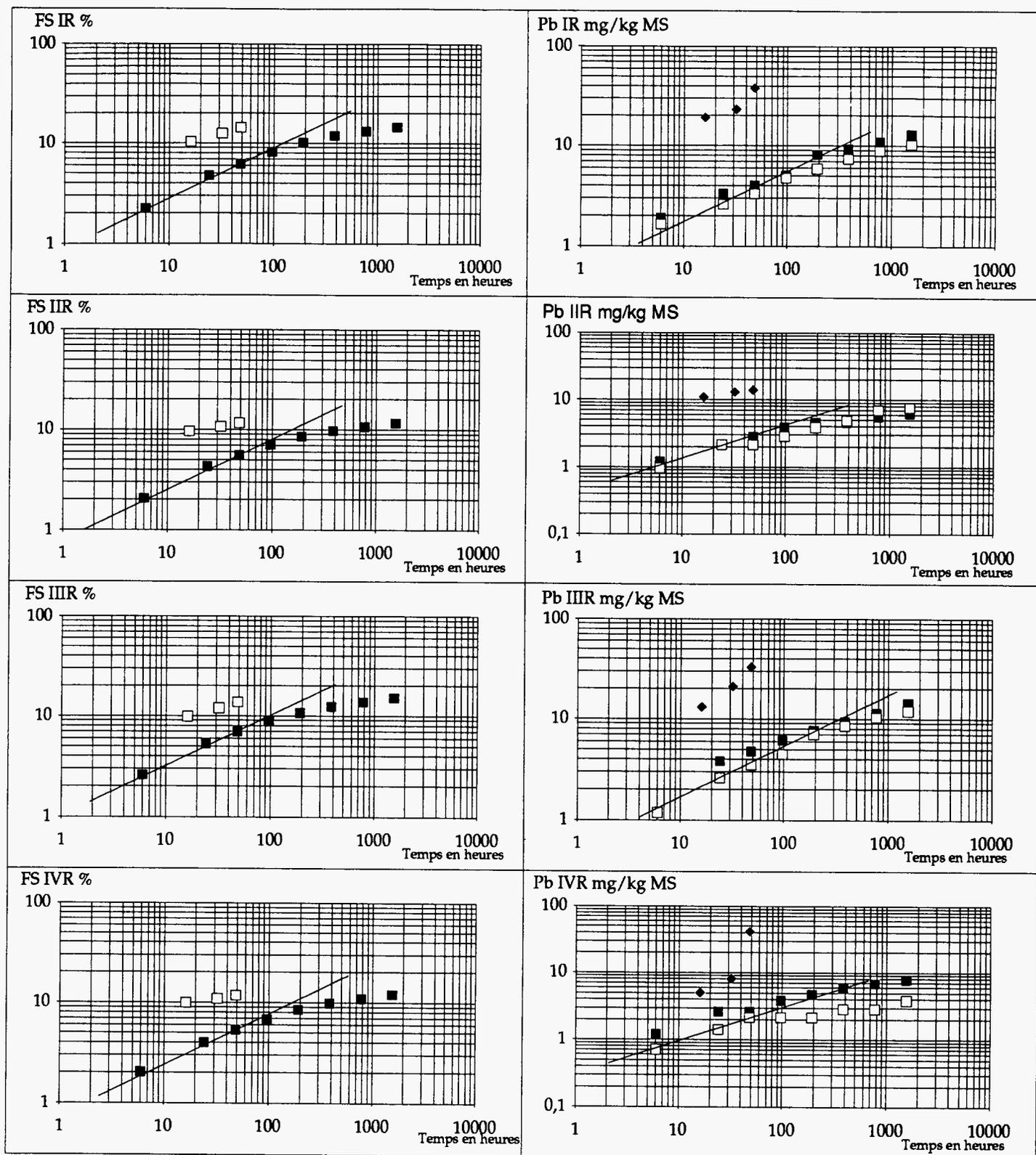












C4 PROGRAMME B (SCORIE)

C.4.1 X 31-210 sur déchet initial et sur déchets solidifiés : commentaires

C.4.1.1 pH

Contrairement à ce que l'on a observé pour les REFION, on voit ici que les quatre mortiers contenant les déchets ont des pH nettement différents de ceux du déchet seul. L'écart est de l'ordre de 2 unités pH. A l'exception d'une valeur expérimentale (2^e lixiviat sur mortier III), les pH sont bien dans l'ordre logique de leur composition (III > I > II > IV).

C.4.1.2 Potentiel d'oxydo-réduction

Les résultats obtenus pour les quatre mortiers sont du même ordre, à l'exception d'une valeur expérimentale (1^{er} lixiviat sur mortier IV) qui se situe au-dessus du potentiel relevé pour le déchet initial seul. Ceci est surprenant, compte tenu du caractère réducteur que l'on attend des scories.

C.4.1.3 Conductivité

Le premier extrait montre une différence de conductivité entre le déchet seul d'une part et les quatre mortiers d'autre part, qui ont des valeurs inférieures de l'ordre de 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La chute est en revanche plus rapide pour le déchet initial, mais aussi pour les mortiers II et IV (comme pour les REFION).

C.4.1.4 Fraction soluble

Les différences relevées dans la conductivité conduisent à des différences de fraction soluble plus importantes que pour les REFION. Ceci est dû, en partie, à l'importance des sulfates, anions plus lourds que les chlorures, même si l'on tient compte de leur bivalence. On observe cependant que l'efficacité de rétention pour les mortiers contenant des SCORIES est du même ordre que celle des mortiers renfermant des REFION, avec en particulier une efficacité plus importante pour les mortiers à caractère pouzzolanique.

C.4.1.5 Chlorures

Leur comportement est le même que celui de la fraction soluble, avec cependant des différences relatives entre les mortiers plus importantes que pour les REFION (de l'ordre de 30 % de la valeur la plus élevée, contre de l'ordre de 15 %, pour les REFION). Les valeurs absolues sont environ 10 fois plus faibles que celles observées sur les REFION.

De plus, on remarque que les valeurs lixiviées pour trois mortiers (I, II, III) sont supérieures à celles obtenues sur le déchet seul. Compte tenu des faibles valeurs absolues, ceci est probablement dû à la teneur en chlorures des liants (surtout pour le liant II).

C.4.1.6 Sodium

Les teneurs en sodium lixiviable sont ici très élevées, sans commune mesure avec celles en chlorures. On est donc ici dans la situation inverse de celle des REFIOM. Le nombre de moles de sodium est ici plus de 20 fois supérieur au nombre de moles de chlorures.

C.4.1.7 Plomb

Le comportement du plomb est ici très intéressant. On constate, pour les quatre mortiers, une solubilisation de ce métal supérieure (voire très supérieure) à celle obtenue pour le déchet seul : jusqu'à 35 fois plus. Les valeurs sont exactement dans l'ordre des pH des mortiers (III > I > II > IV), ordre logique compte tenu de la nature des liants.

On assiste donc à une "déstabilisation" du plomb dans le déchet, c'est-à-dire à une transformation chimique conduisant à une solubilisation croissante en fonction du pH. Etant donné le caractère amphotère du plomb, cela est logique et cohérent avec les équilibres de Pourbaix entre Pb^{++} et $HPbO_2^-$ (voir rapport 1ère phase et § C.4.2 : "Lessivage des déchets solidifiés : commentaires"). Les valeurs obtenues ont des ordres de grandeur inférieurs à ceux de la solubilité théorique (< 10 mg/l).

On observe un comportement nettement différent entre les deux liants CPA purs d'une part, et les deux liants à caractère pouzzolanique d'autre part, dans lesquels la chaux peut être consommée.

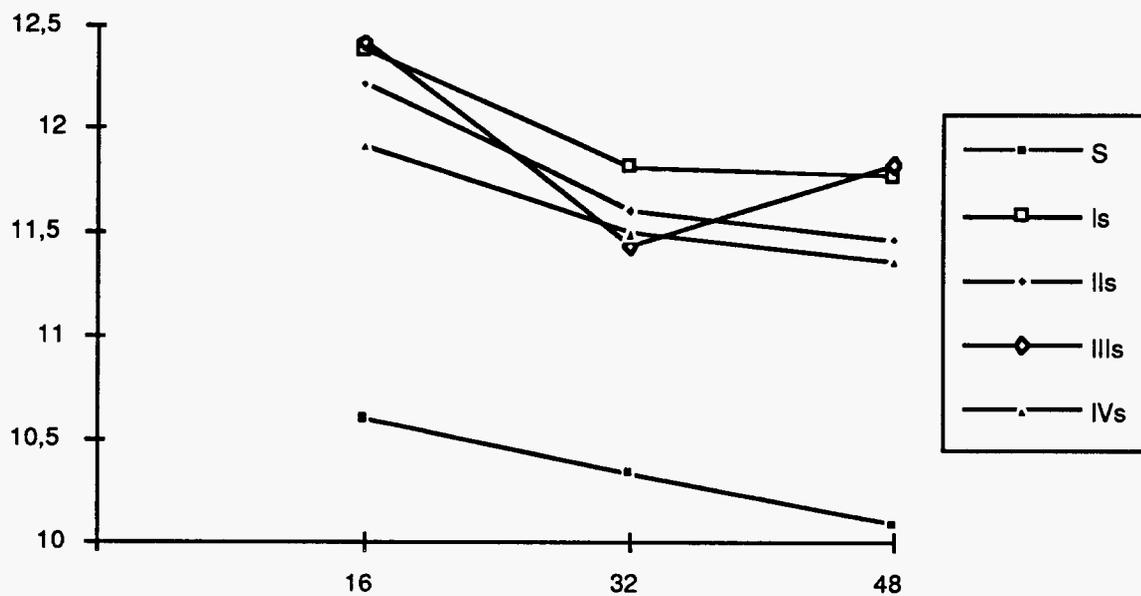
Notons enfin que, pour les deux premiers liants, la pente est très forte. Par conséquent, le phénomène n'est pas instantané : il est progressif, même dans le cas de déchet finement divisé (le test X 31-210 requiert un broyage à 4 mm).

C.4.1.8 Arsenic

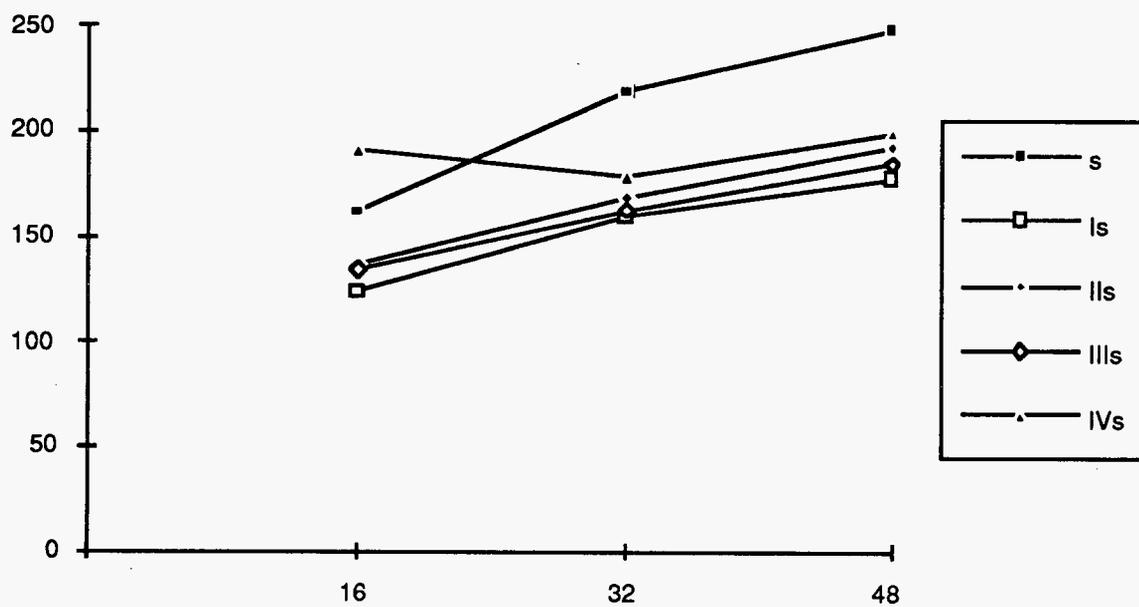
Le comportement théorique de l'arsenic décrit dans le rapport de la 1ère phase prévoit, lui aussi, une solubilisation élevée en milieu basique (même en présence de sulfures). Cela n'est pas vérifié avec le test X 31-210, puisque les courbes obtenues sont dans l'ordre inverse du pH ! On observe même un relargage maximum et supérieur à celui du déchet seul pour le liant IV à caractère pouzzolanique. Cela est difficilement explicable. Le phénomène observé pour le plomb ne se produisant pas ici, il peut s'agir d'un retard dû à la cinétique de formation des formes amphotères AsO_4^{3-} et $HAsO_4^{--}$. Il sera intéressant d'observer le comportement sur une plus longue période dans le cadre du test de lessivage.

**Résultats du test de lixiviation X31/210
sur le déchet "SCORIE"**

pH

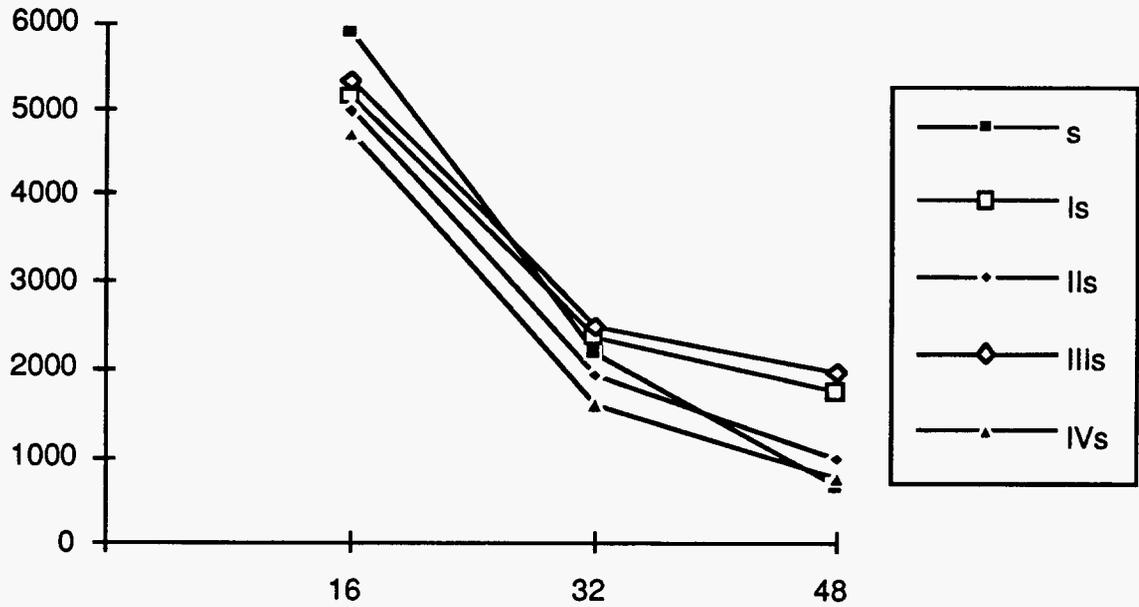


Potentiel d'oxydo-réduction (mV/EHN)

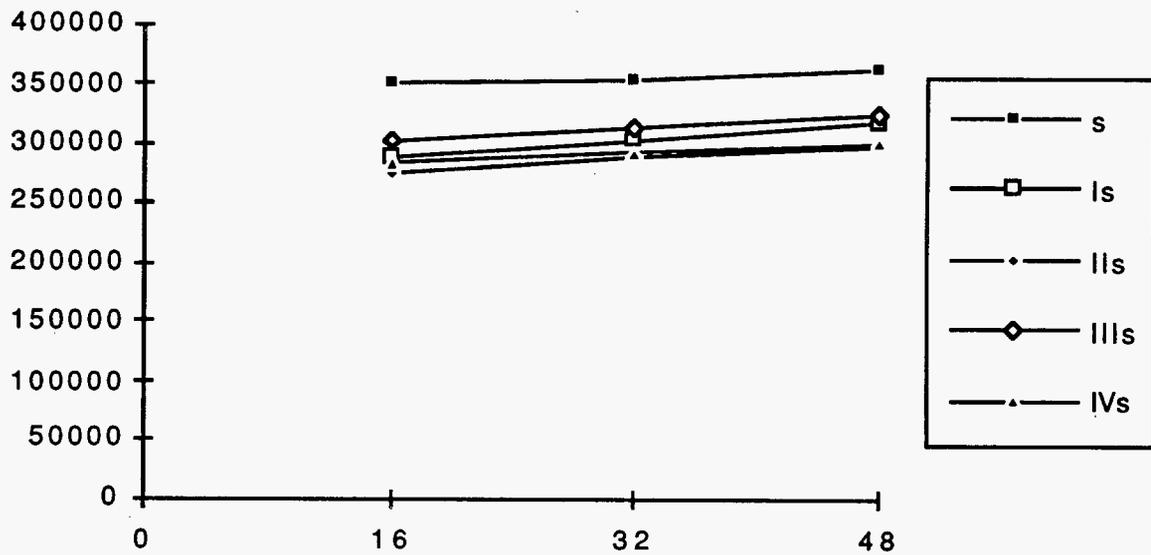


Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet "SCORIE"

Conductivité (μS/cm)

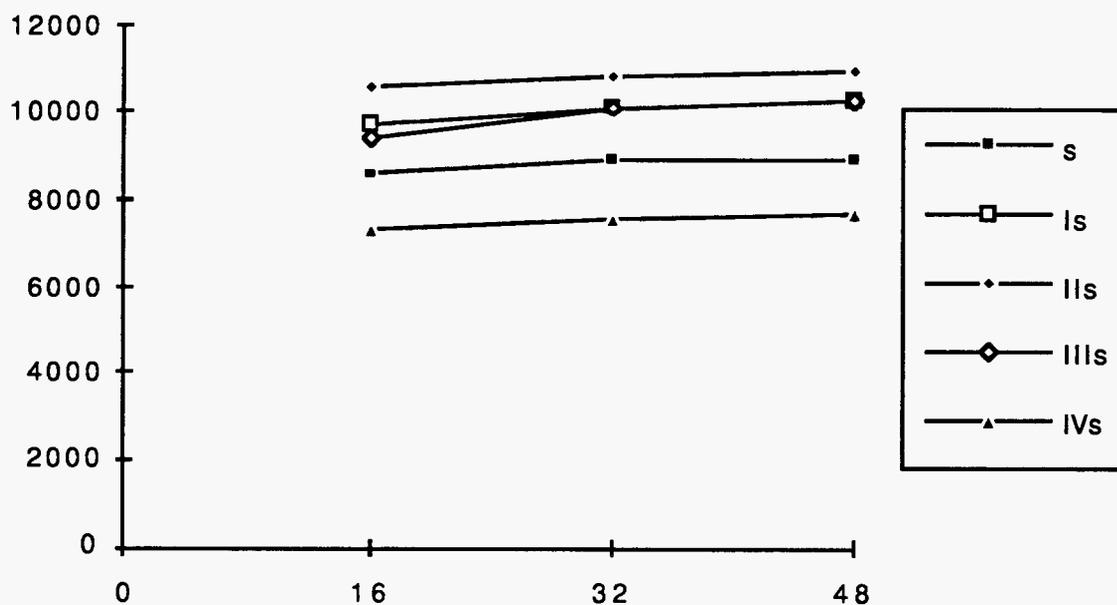


Fraction soluble (mg/kg de SCORIE contenue)

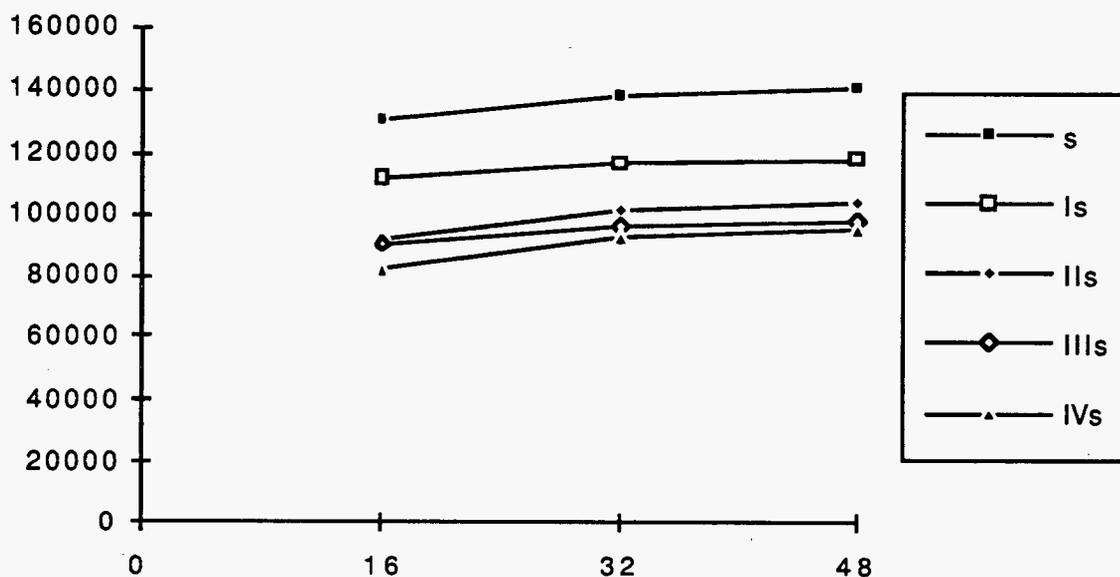


Résultats du test de lixiviation X31/210
sur le déchet "SCORIE"

Chlorures (mg/kg MS de SCORIE contenue)

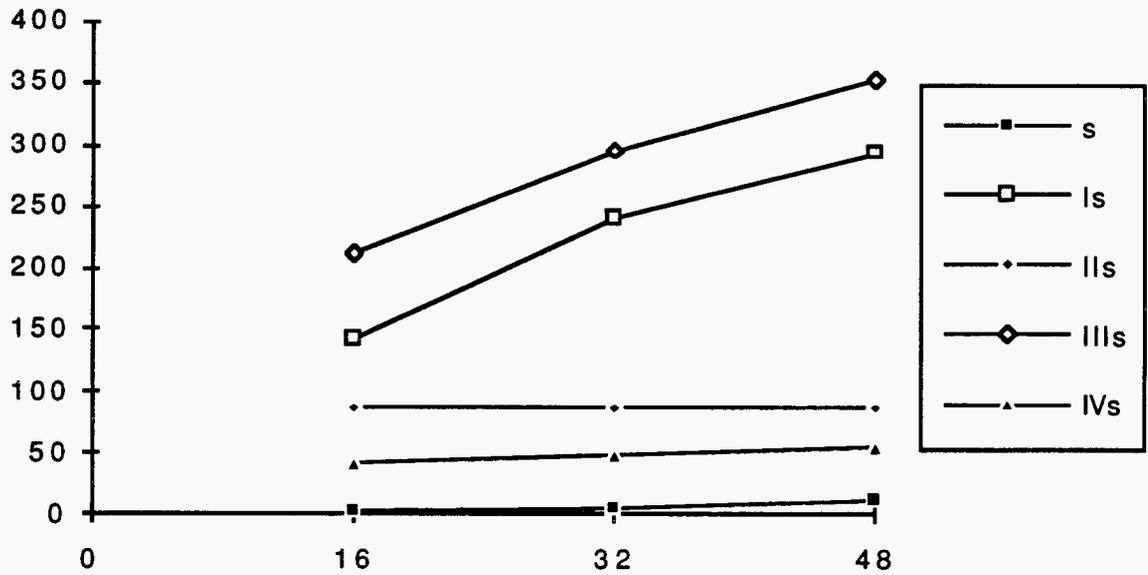


Sodium (mg/kg MS de SCORIE contenue)

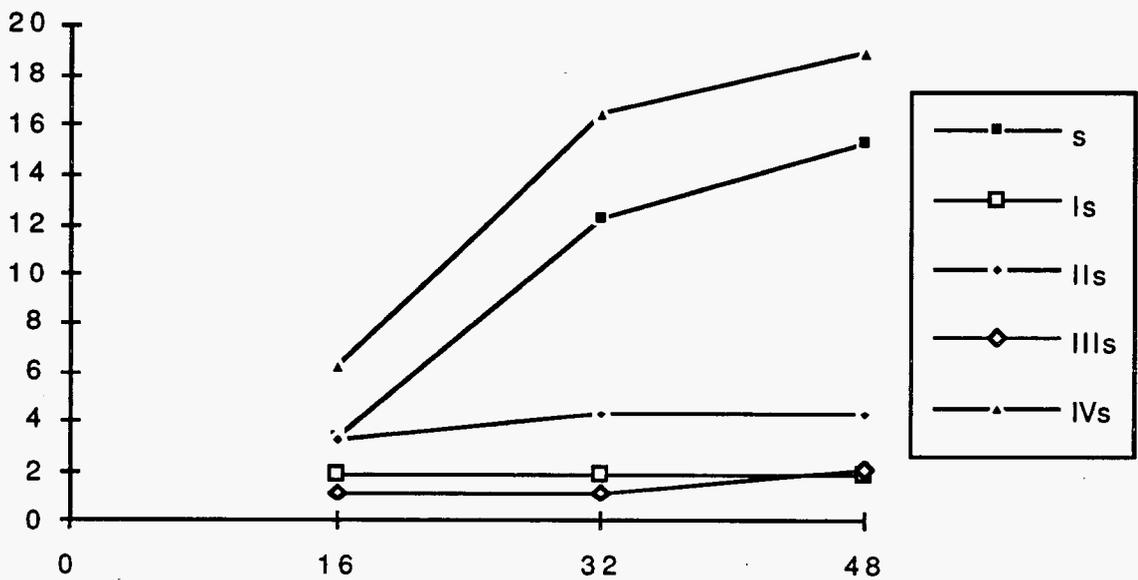


**Résultats du test de lixiviation X31/210
sur le déchet "SCORIE"**

Plomb (mg/kg MS de SCORIE contenue)



Arsenic (mg/kg MS de SCORIE contenue)



C.4.2 Lessivage des déchets solidifiés : commentaires

La reproductibilité entre les échantillons 1 et 2 est très bonne. Les plus gros écarts, observés sur le plomb et l'arsenic, sont de quelques dixièmes, voire quelques centièmes de mg/l, c'est-à-dire proches de la limite de détection. Cela ne change rien à l'allure des courbes.

C.4.2.1 pH

L'aspect général des courbes est exactement le même que pour les mortiers contenant des REFION (voir § C.3.2) avec, là-aussi, un ordre logique : III > I > II et IV.

C.4.2.2 Potentiel d'oxydo-réduction

Là-aussi, le comportement est analogue, avec toutefois une remontée du potentiel en milieu de courbe plus faible que pour les mortiers seuls ou contenant des REFION (voir § C.3.2). On ne constate pas de différence entre les quatre mortiers, et les niveaux de potentiel observés sont du même ordre que ceux obtenus sur les mortiers seuls.

C.4.2.3 Sodium, chlorures et fraction soluble

Les fractions solubles présentent des infléchissements inférieurs à ceux observés sur les REFION et atteignent, au terme de 64 jours, des valeurs plus éloignées de celles obtenues par le test X 31-210. La même remarque est valable pour le sodium et, dans une moindre mesure, pour les chlorures.

Nous sommes donc en présence d'une fraction soluble moins immédiatement solubilisable, ou mieux retenue par la structure massive des solidifiats. Pour les trois paramètres cités ci-dessus (fraction soluble, sodium, chlorures), on observe cependant, sur les courbes log-log, un très bon alignement sur la pente 1/2, avec le début de la "déplétion" à partir de 200 heures.

On note de plus que les rapports lessivage/X 31-210 les plus élevés sont relevés pour le mortier IV, ce qui est surprenant compte tenu du comportement général de ce mortier et, en particulier, dans le cadre du test X 31-210.

C.4.2.4 Plomb et arsenic

Ces deux éléments présentent les comportements les plus remarquables de l'ensemble du programme expérimental.

- **Cas du plomb**

Pour le test X 31-210 appliqué aux solidifiats, nous avons observé une disponibilité importante du plomb, croissante en fonction du pH.

Les résultats du lessivage montrent que les quantités de plomb solubilisées sont décroissantes jusqu'au troisième extrait pour l'ensemble des solidifiats (voir tableaux en annexe), malgré le temps de contact croissant (6 h, 18 h, 24 h), avec une valeur de plomb non détectable dans le 3^e lixiviat, dans plusieurs cas.

La procédure française d'admissibilité en décharge des déchets solidifiés conclurait donc à un relargage de plomb inférieur à 5 mg/kg de matière sèche, et décroissant d'un lixiviat à l'autre.

La poursuite du lessivage fait apparaître, dans tous les cas, un redémarrage du relargage du plomb, avec des pentes importantes ne présentant aucun infléchissement. Les quantités solubilisées au bout de 64 jours sont comprises entre 10 et 65 mg/kg de matière sèche. Les courbes obtenues sont exactement dans le même ordre que celles tracées à partir des résultats du test X 31-210, c'est-à-dire dans l'ordre des pH (III > I > II > IV). L'observation des courbes log-log montre la coexistence des trois types de comportement :

1. Pente nulle ou, en tout cas, très faible pour le début du phénomène (mortier IV, II et, dans une moindre mesure, I et III). Il s'agit donc de l'épuisement de plomb de surface immédiatement disponible.

2. Pente $\approx 1/2$, qui correspondrait à une diffusion sans déplétion, donc sans épuisement jusque-là (mortier III, mortier II échantillon 1, mortier IV échantillon 1).

3. Pente ≈ 1 ou, au moins, largement supérieure à $1/2$: il ne peut s'agir de la dissolution de la masse du déchet solidifié entraînant le relargage du plomb. Il est davantage probable que nous ayons affaire à l'accumulation de deux phénomènes : modification de la forme chimique du plomb (Pb^{++} en $HPbO_2^-$ ou oxydation en surface, si l'on se réfère aux observations d'ECN) et relargage rapide de celui-ci.

Signalons de plus que l'accélération du relargage ne peut être ici expliquée par une dégradation de la matrice, puisque les quatre mortiers IS, IIS, IIIS et IVS ont amélioré leur résistance à la compression après leurs deux mois de lessivage, en particulier ceux qui relarguent le plus, à savoir I et III.

MORTIERS	RÉSISTANCE À LA COMPRESSION EN MPa		
	1	2	Rapport
	Avant lixiviation	Après lixiviation	2 / 1
IS	1,75	9	514 %
IIS	17	16,5	97 %
IIIS	1,5	8,8	587 %
IVS	4,5	6,8	151 %

Ce changement de pente observé sur les quatre mortiers est évidemment le phénomène le plus marquant car il conduit, et conduira, à la dissolution de quantités de plomb beaucoup plus importantes qu'un test à court terme ne l'avait laissé supposer. Les valeurs obtenues pour le 9^e lixiviat à l'issue de 2 mois supplémentaires de lessivage confirment largement cette tendance :

MORTIERS	PLOMB mg/l
IS	4,12
IIS	0,70
IIIS	4,20
IVS	0,72

On notera que les valeurs obtenues au bout de 64 jours restent inférieures à celles obtenues lors du test X 31-210. Elles représentent toutes environ 60 % de ces dernières.

- Cas de l'arsenic

Le cas de l'arsenic est encore plus spectaculaire. Les courbes ont, là-encore, toutes la même allure ; on observe en effet un relargage dans le premier extrait, correspondant à la dissolution de l'arsenic de surface, suivi de valeurs non détectables dans les quatre à cinq extraits suivants, et enfin un redémarrage de la dissolution.

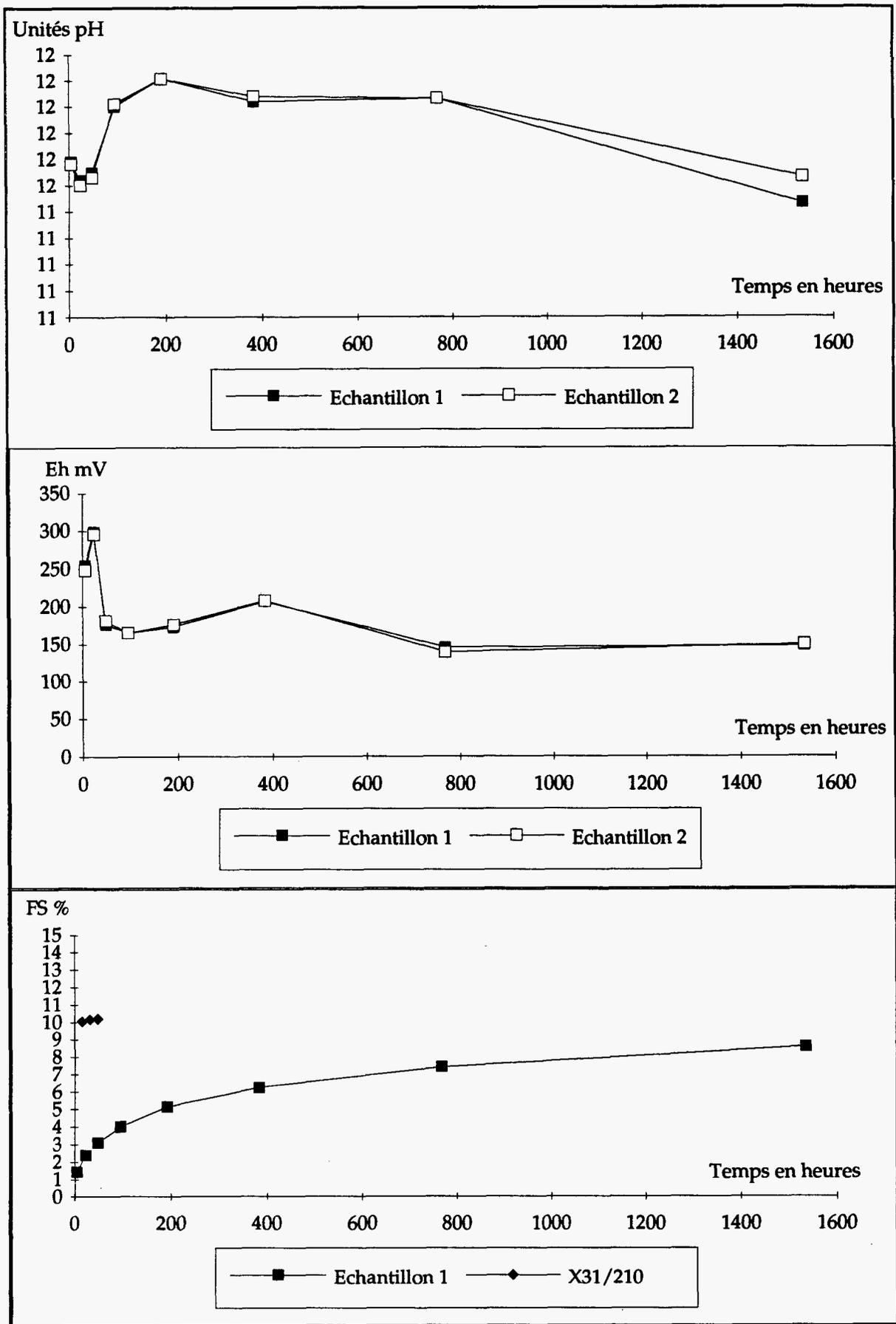
Les deux faits remarquables et qui distinguent le relargage de l'arsenic de celui du plomb sont :

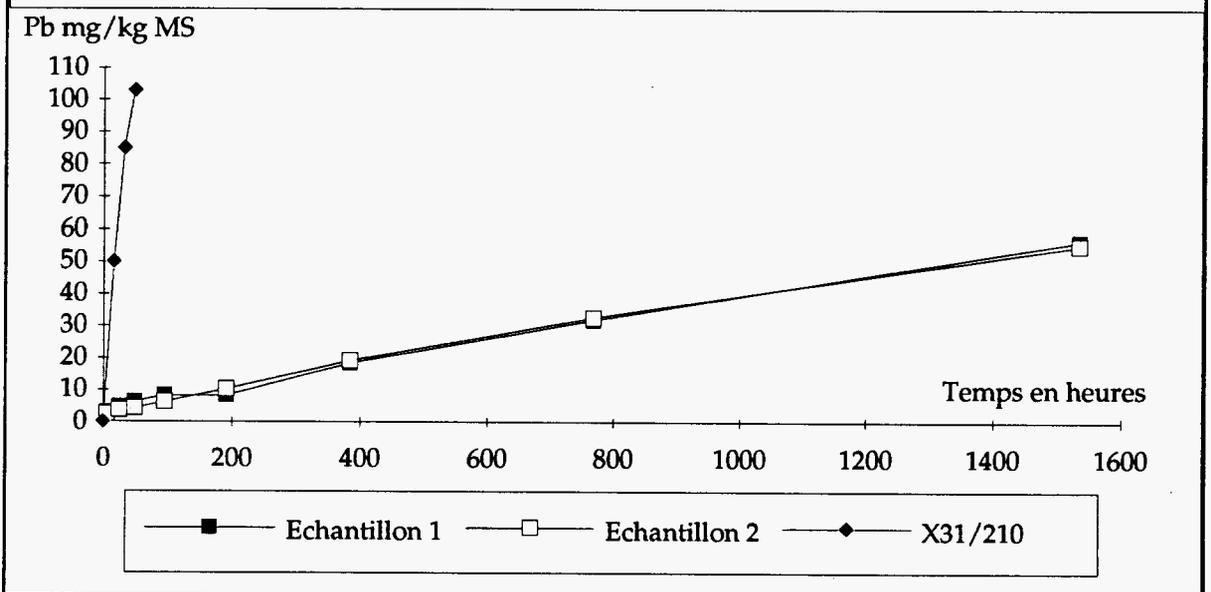
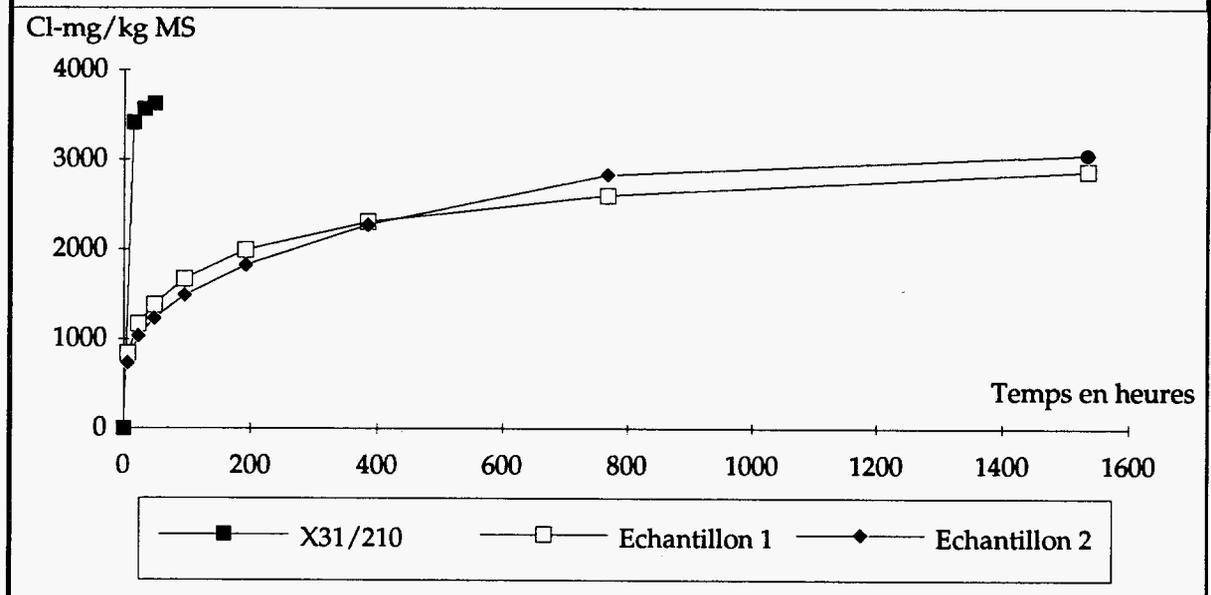
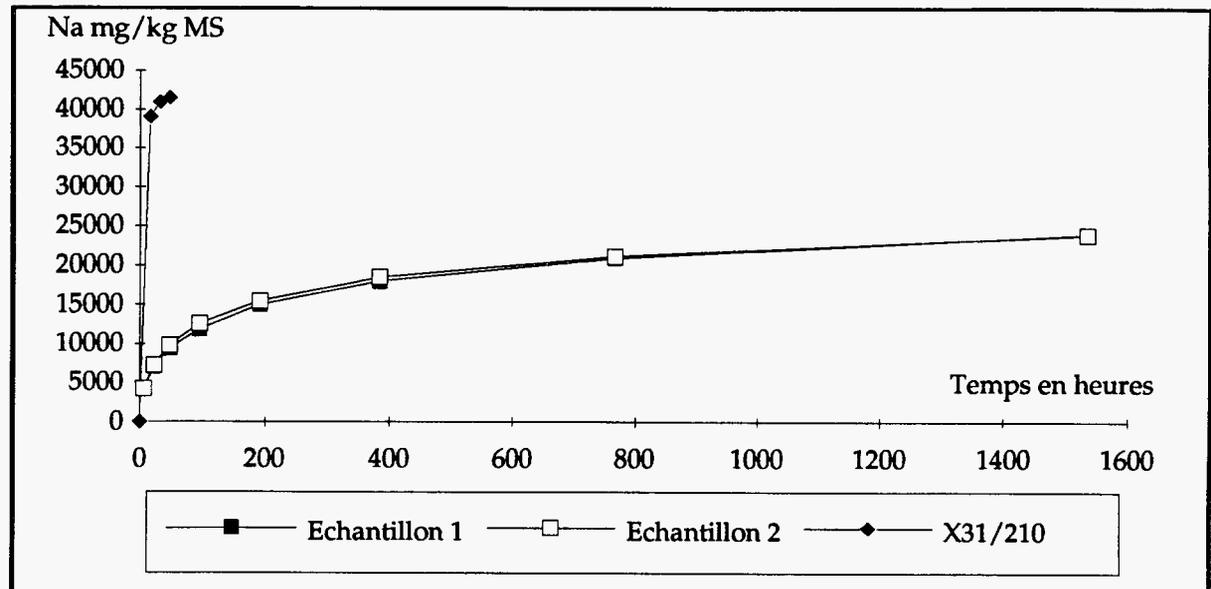
1. Les niveaux d'extraction atteints qui, dans tous les cas, dépassent ceux obtenus par le test X 31-210 dès 400, voire 100 h, ce qui n'a été observé pour aucun autre élément.

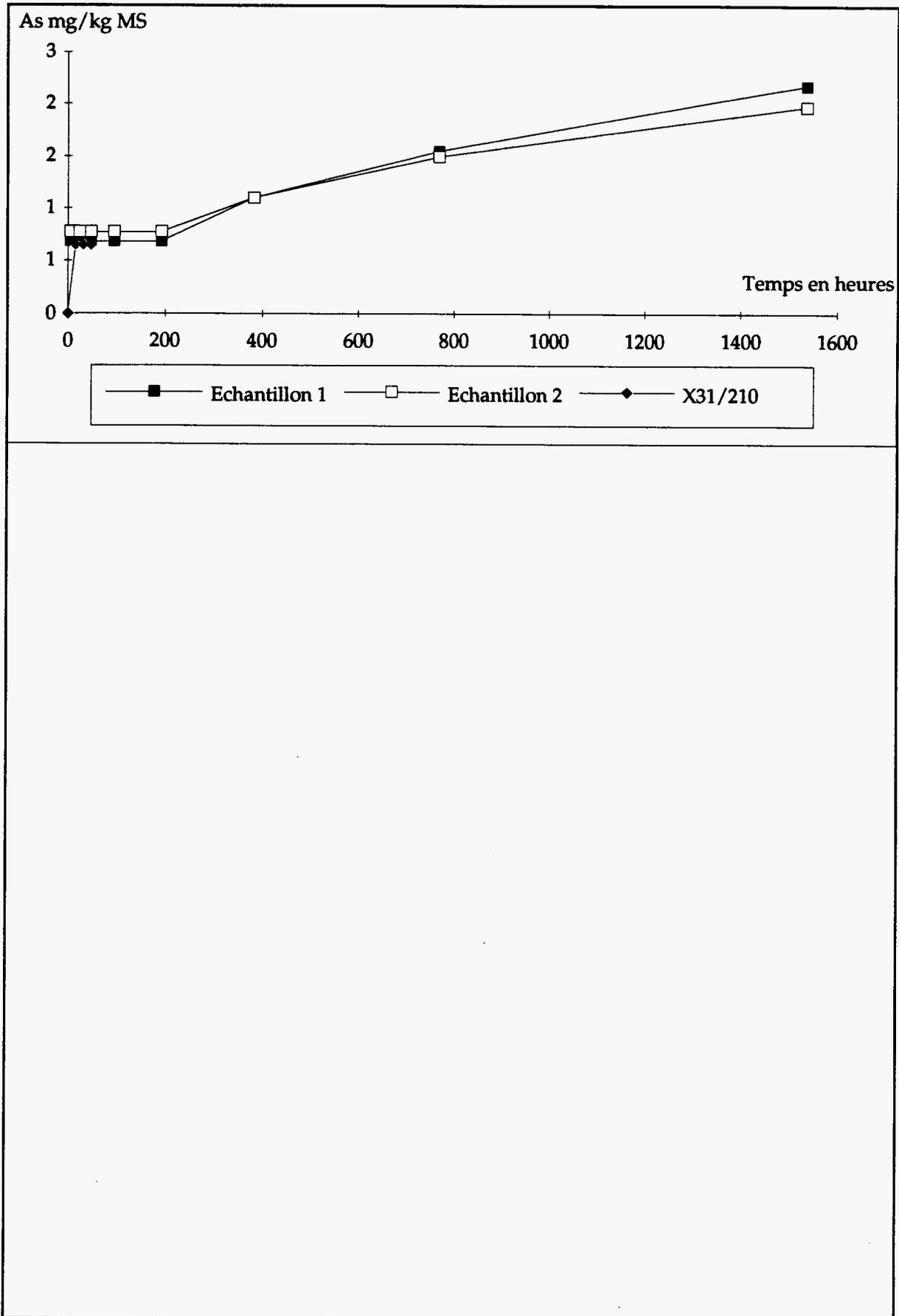
2. Le relargage considérable noté pour l'arsenic dans le mortier IV, de l'ordre de 10 fois plus que pour les trois autres mortiers, ce qui, ramené au kg de scorie contenue, représente un relargage plus de 4 fois supérieur à celui relevé sur déchet non traité, broyé à 4 mm.

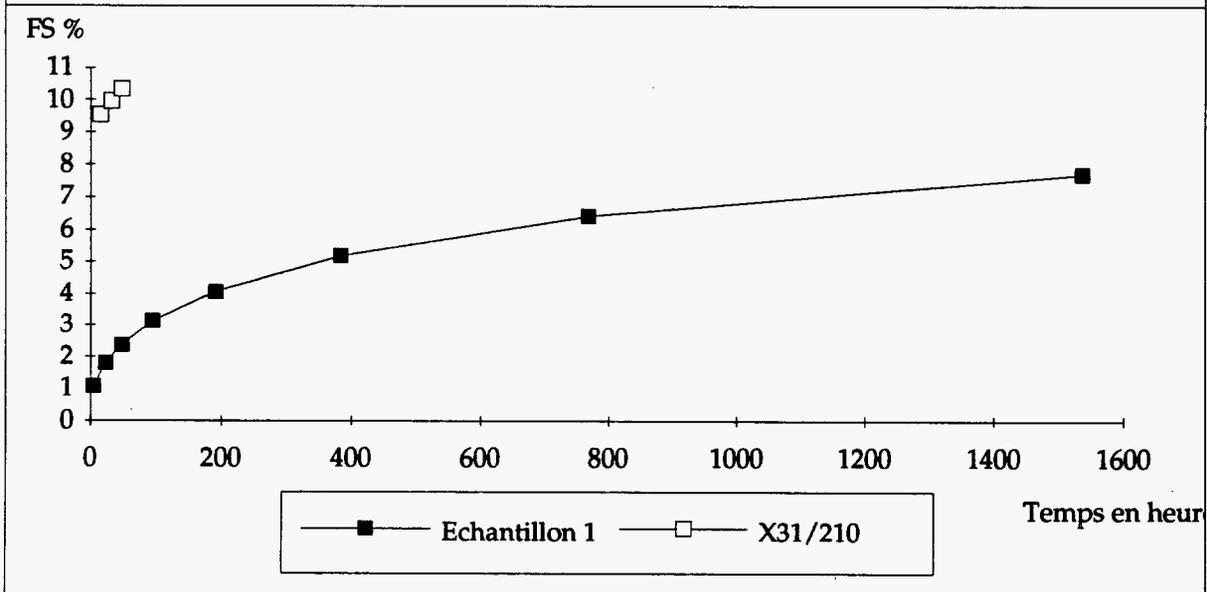
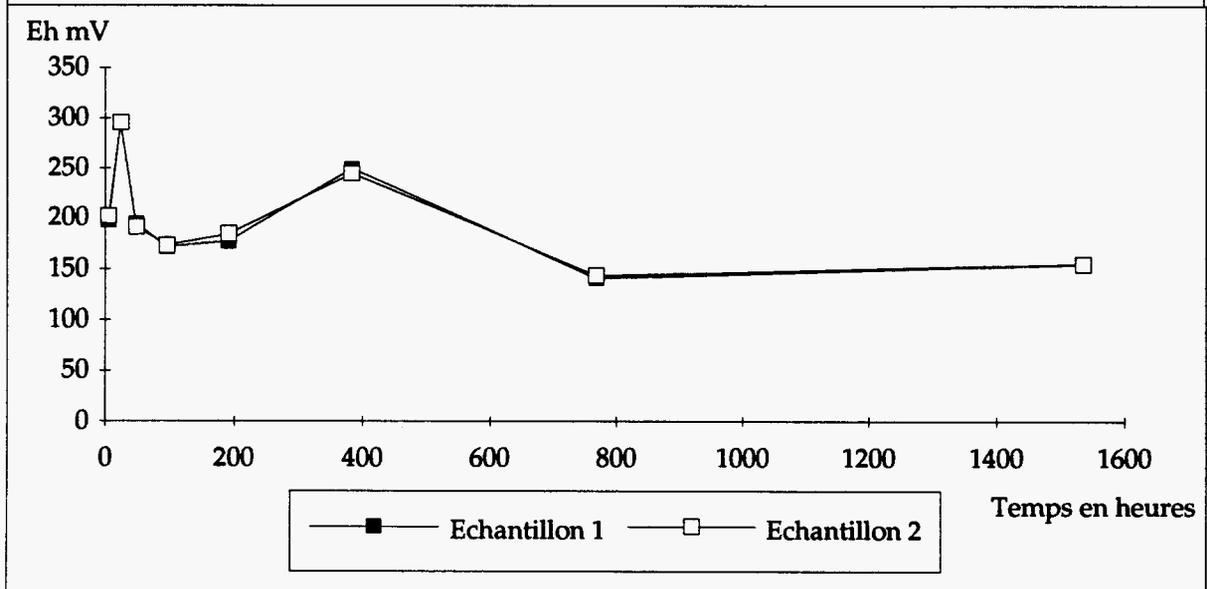
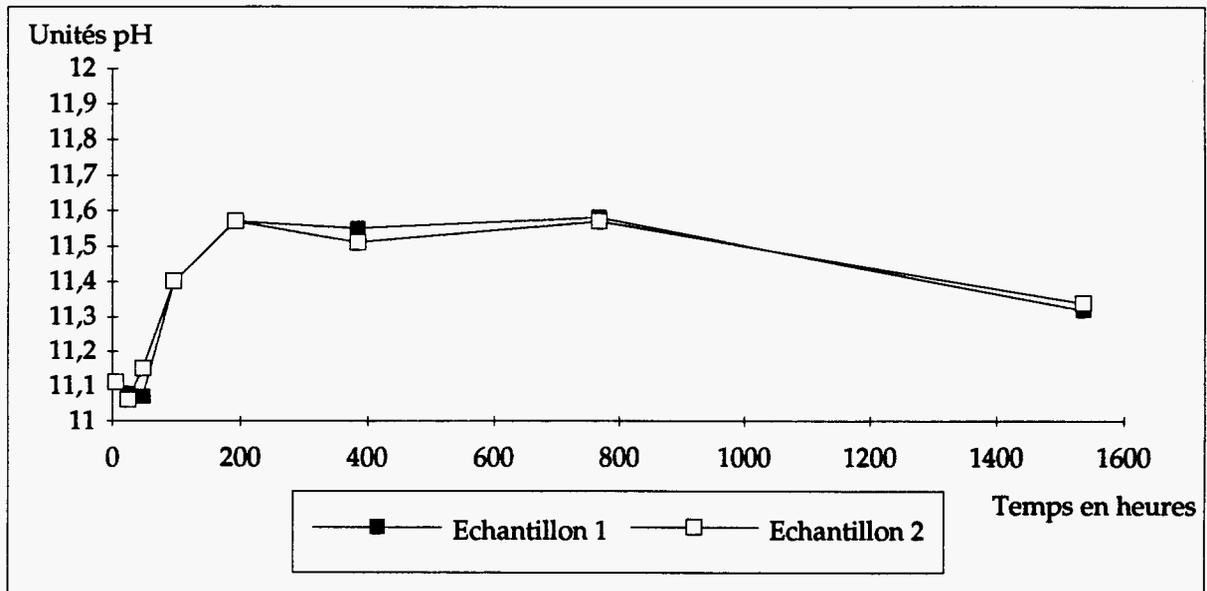
Le comportement très particulier de l'arsenic dans ce mortier est, de plus, en contradiction avec la logique des pH. En effet, aux niveaux de pH où l'on se situe, l'arsenic est théoriquement hautement soluble et la limite de solubilité indépendante du pH. Les différentes formes sous lesquelles est présent l'arsenic sont, quant à elles, dépendantes du pH (principalement HAsO_4^{2-} en-dessous d'un pH de 12 et AsO_4^{3-} au-delà). Le phénomène observé pourrait être lié à différentes cinétiques de formation de ces deux formes. Néanmoins, cela n'est qu'une hypothèse et nous proposons, tout d'abord, de prolonger les tests, et ensuite de procéder à d'autres expérimentations sur de nouveaux échantillons, afin de contrôler la reproductibilité du processus.

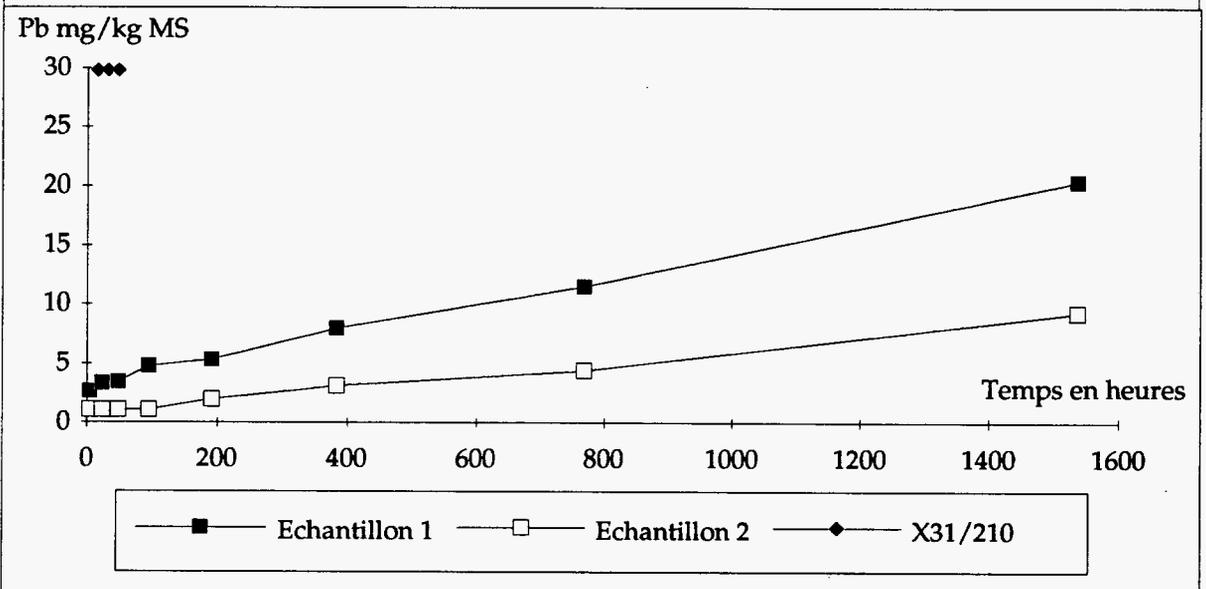
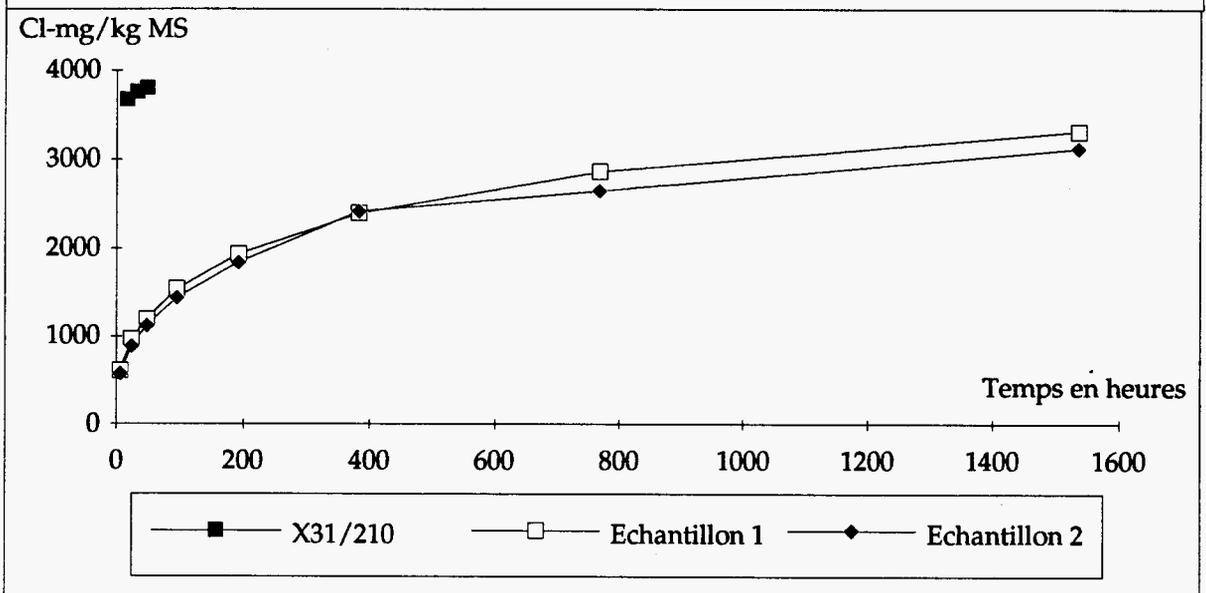
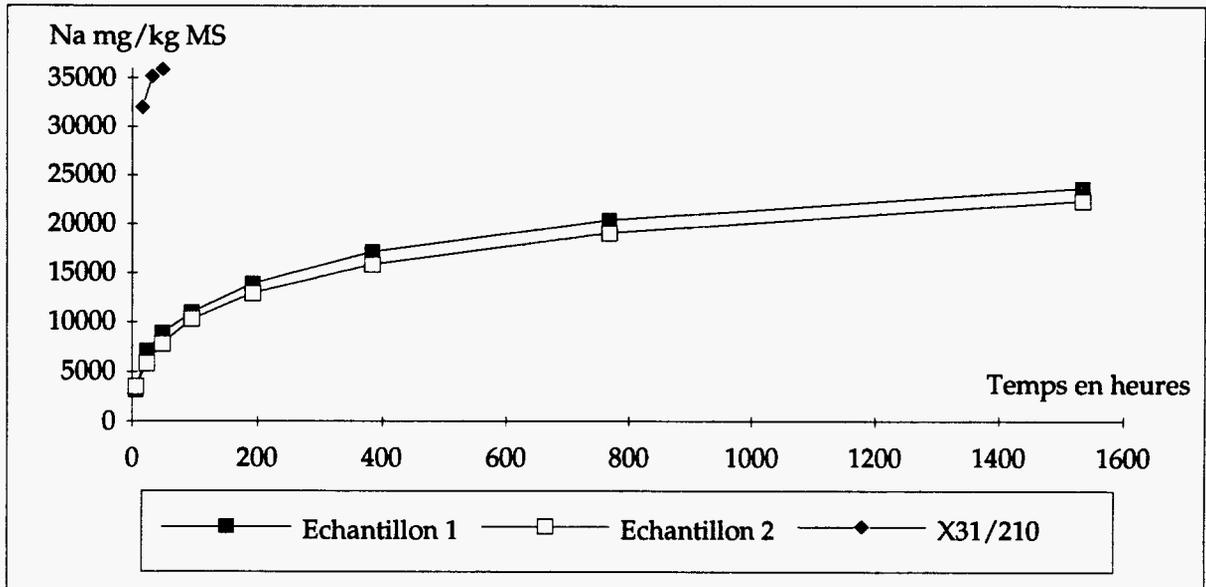
L'observation des courbes log-log confirme évidemment la pente nulle synonyme d'un phénomène de lessivage de surface pour les trois échantillons IS, IIS et IIIS jusqu'à 200 heures. Les pentes observées par la suite sont, dans l'ensemble, conformes à la pente "diffusionnelle", c'est-à-dire 1/2. L'infléchissement vers une asymptote n'est atteint pour aucun des huit échantillons. La valeur atteinte lors du test X 31-210 ne peut évidemment, en aucun cas, être considérée ici comme une valeur de asymptote.

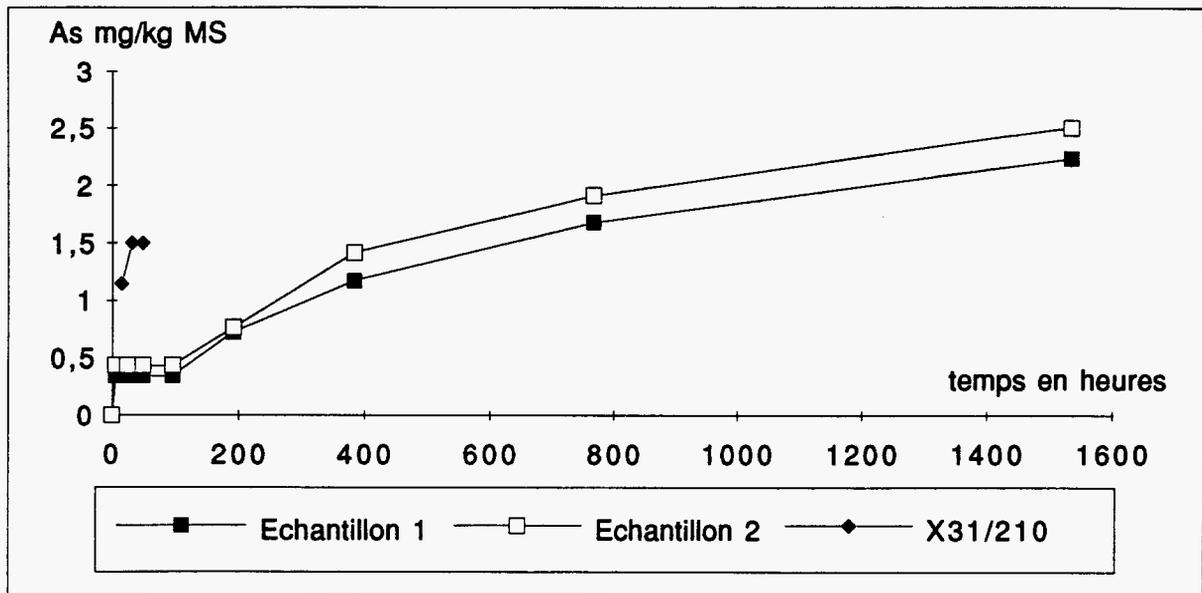


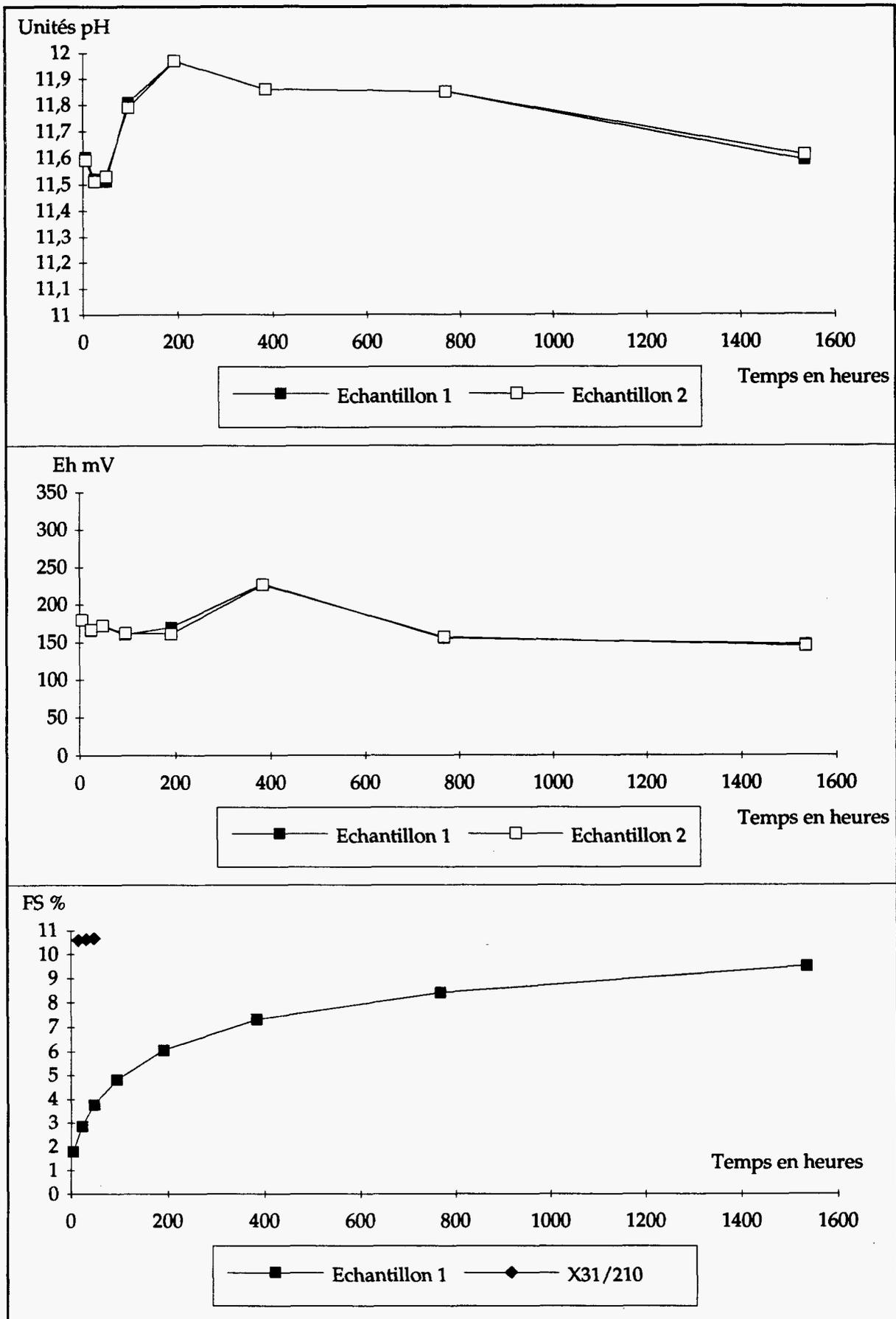


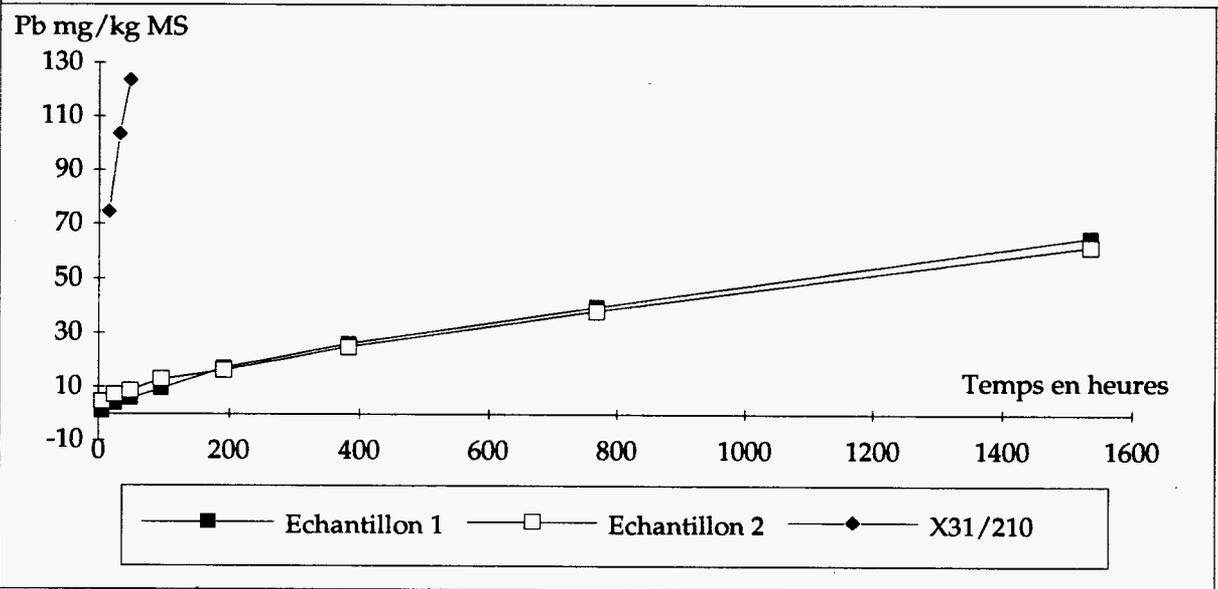
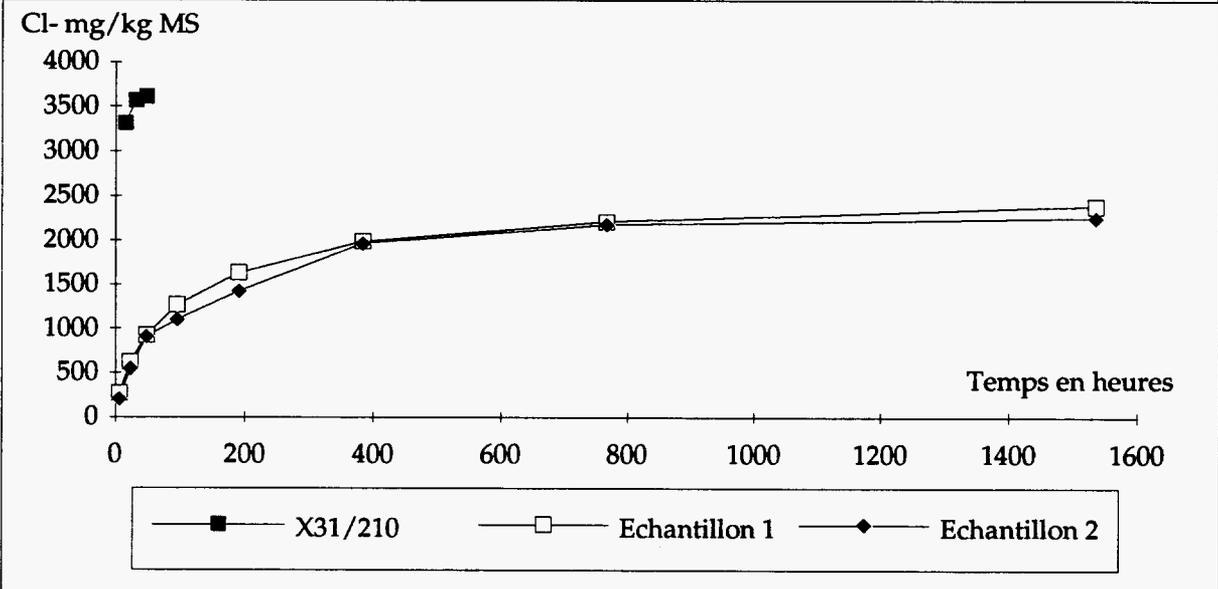
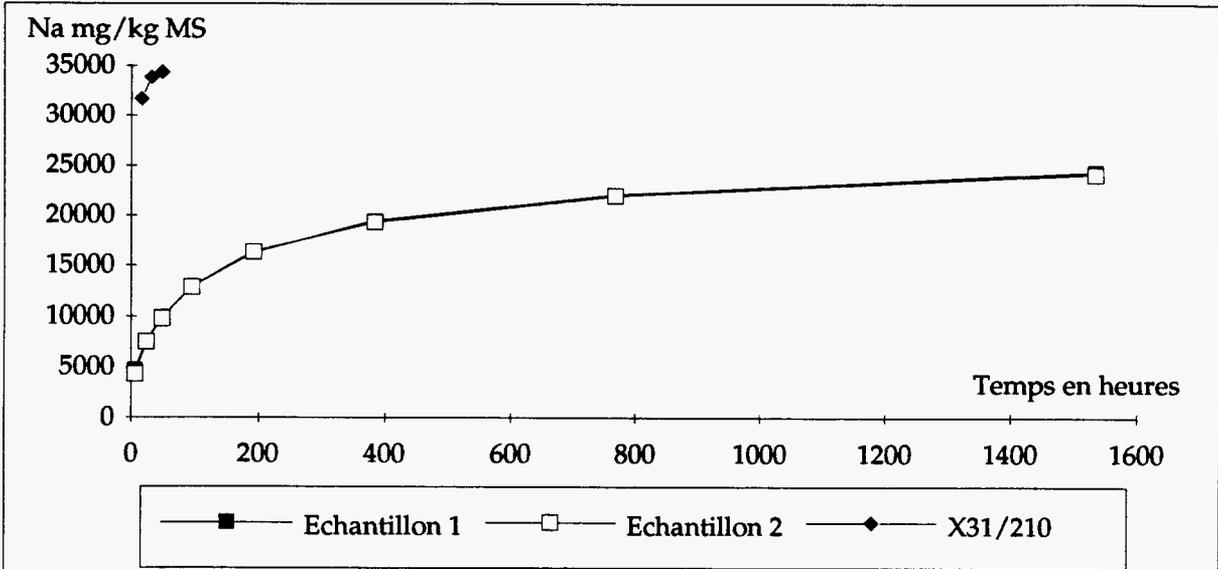


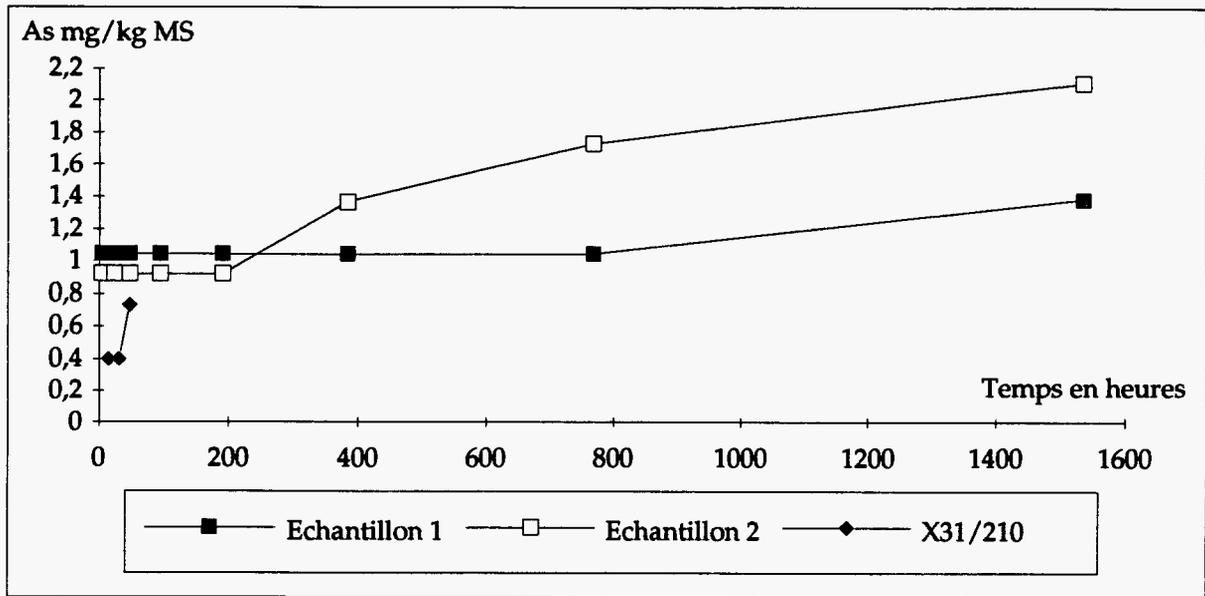


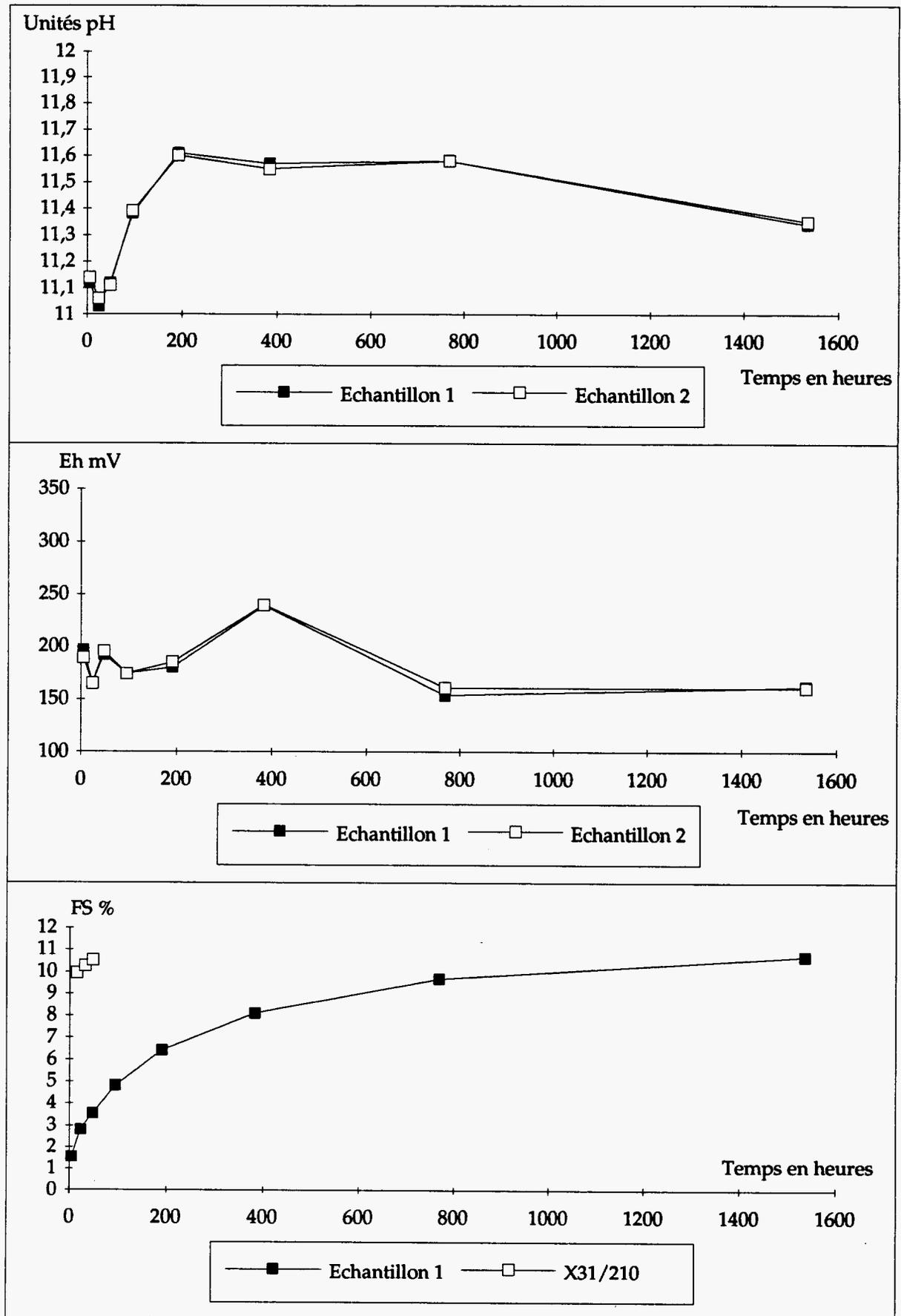


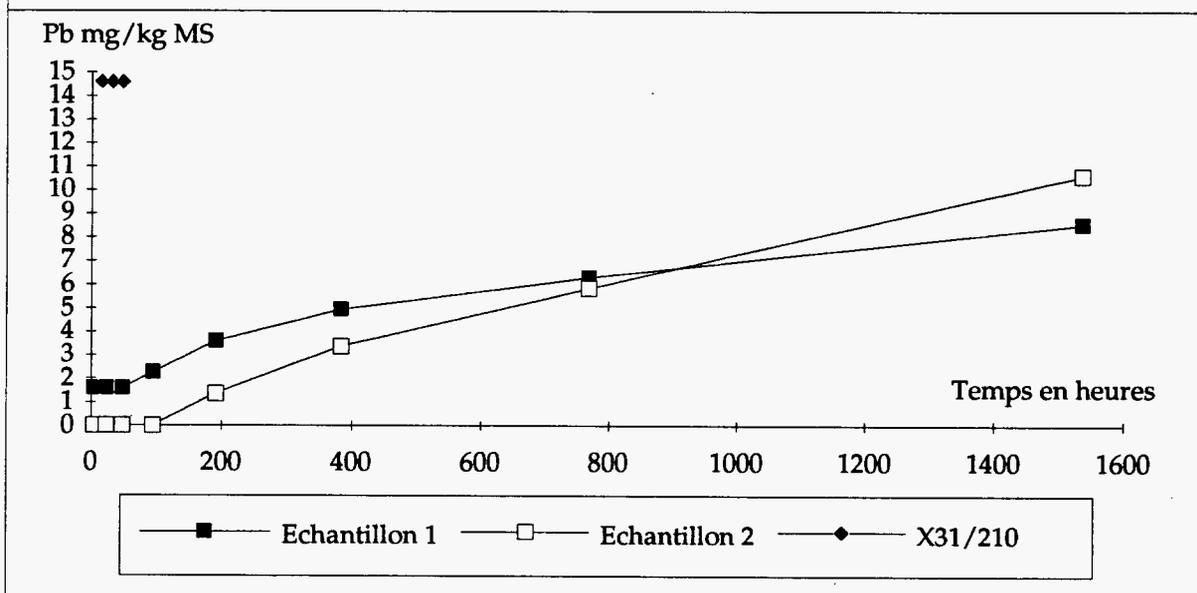
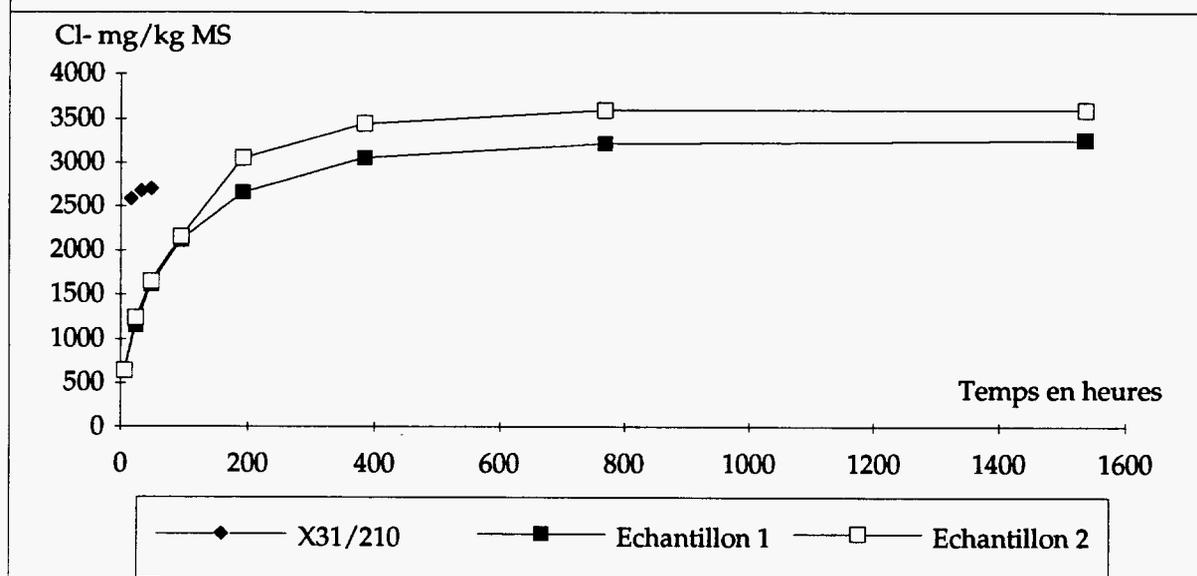
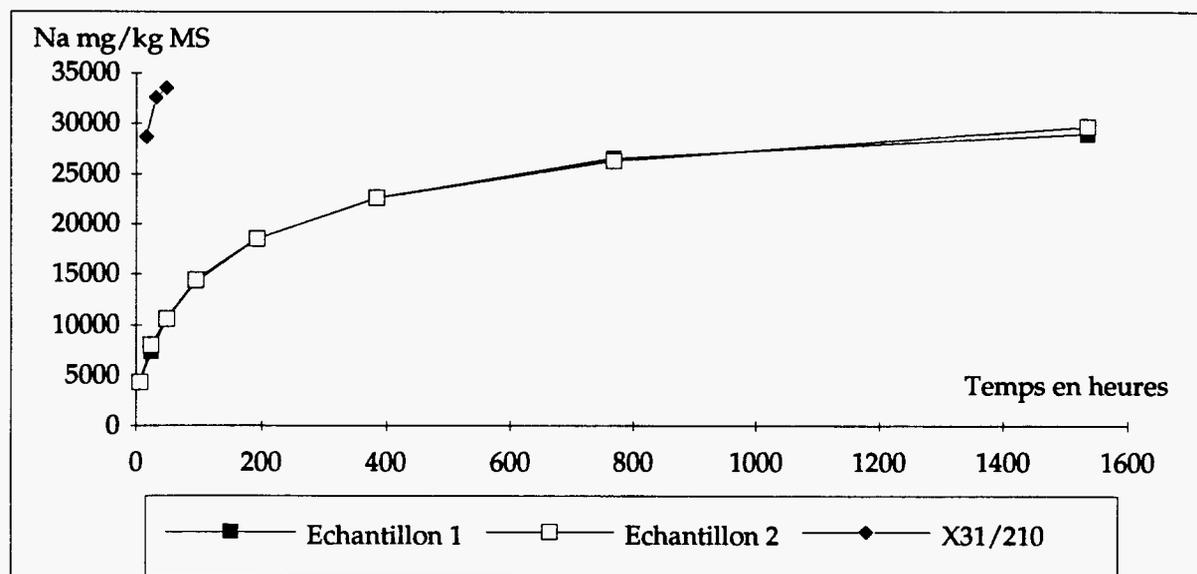


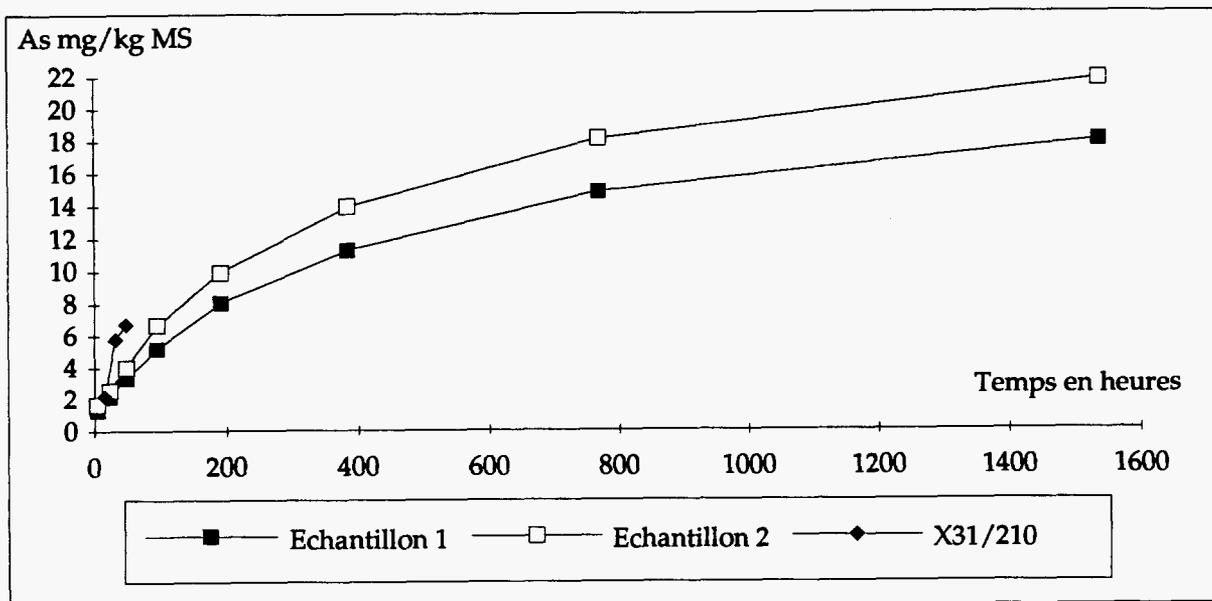


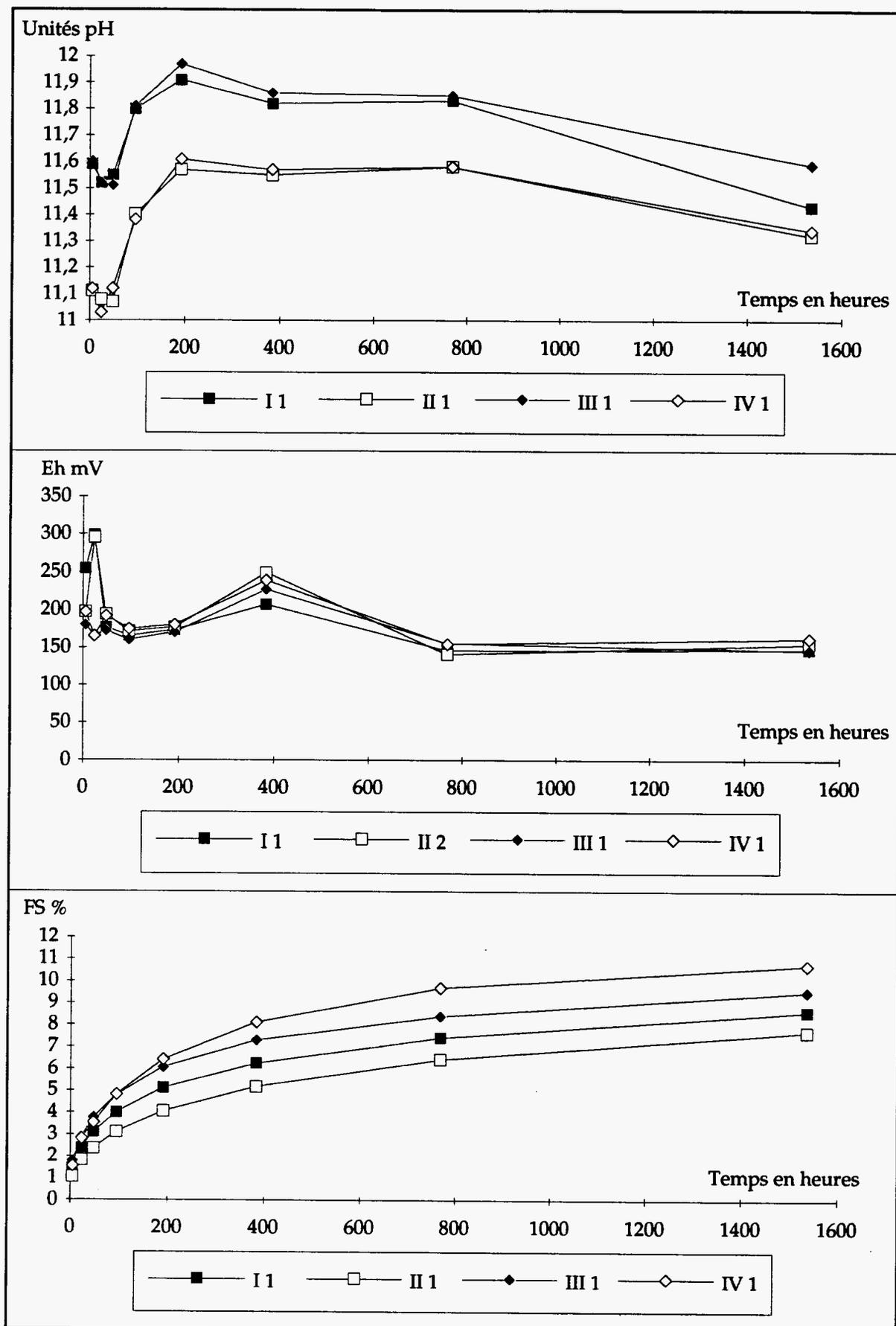


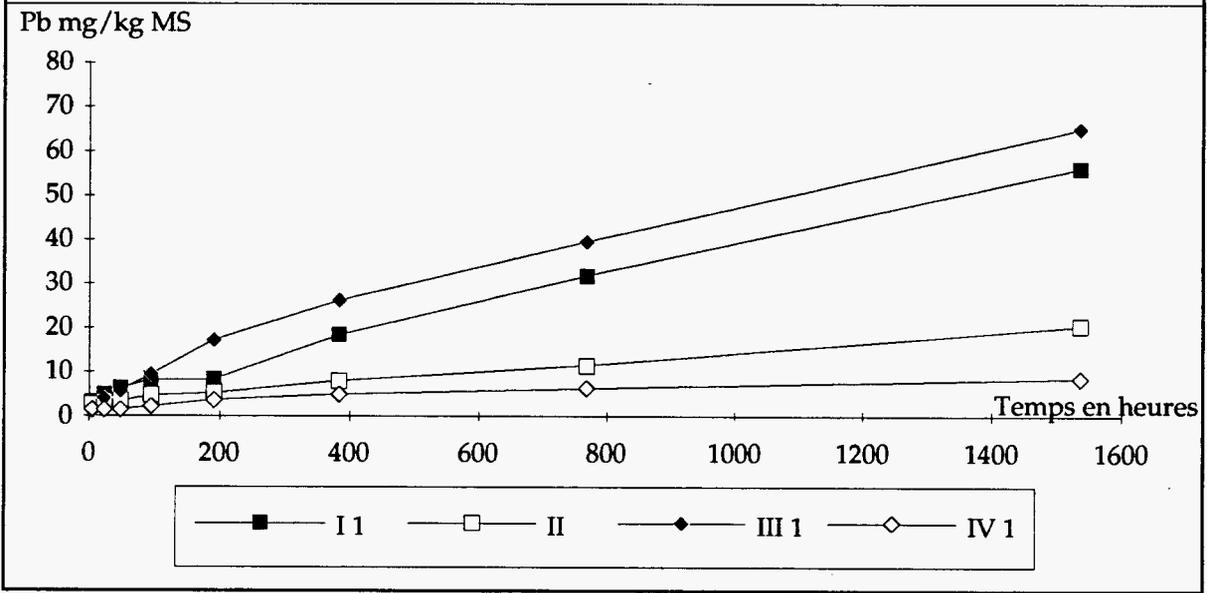
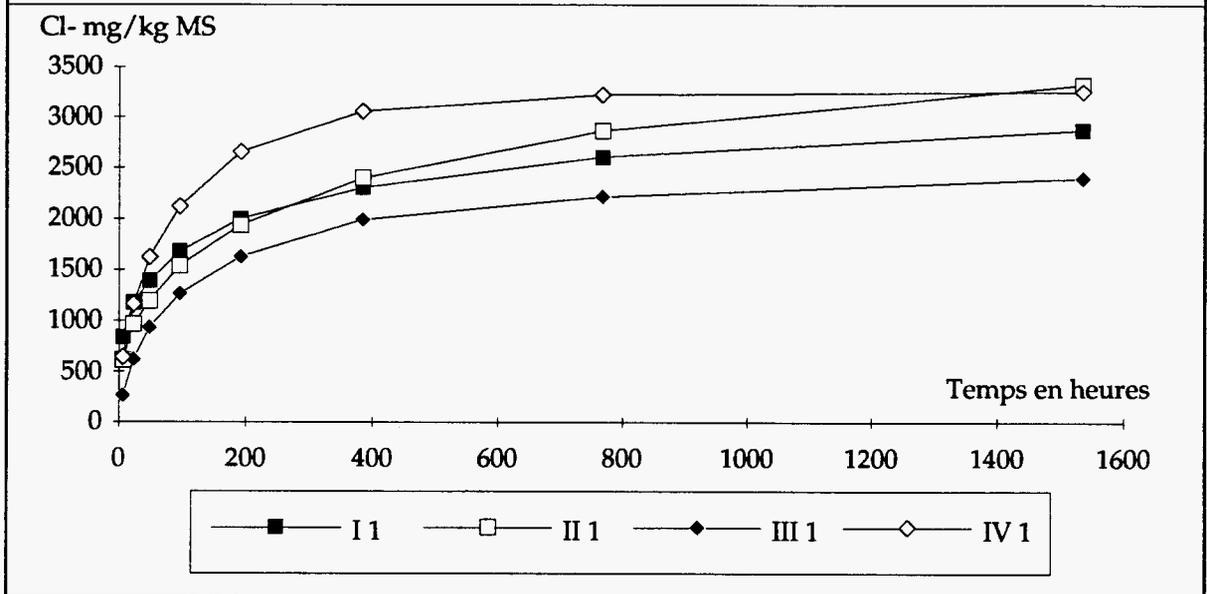
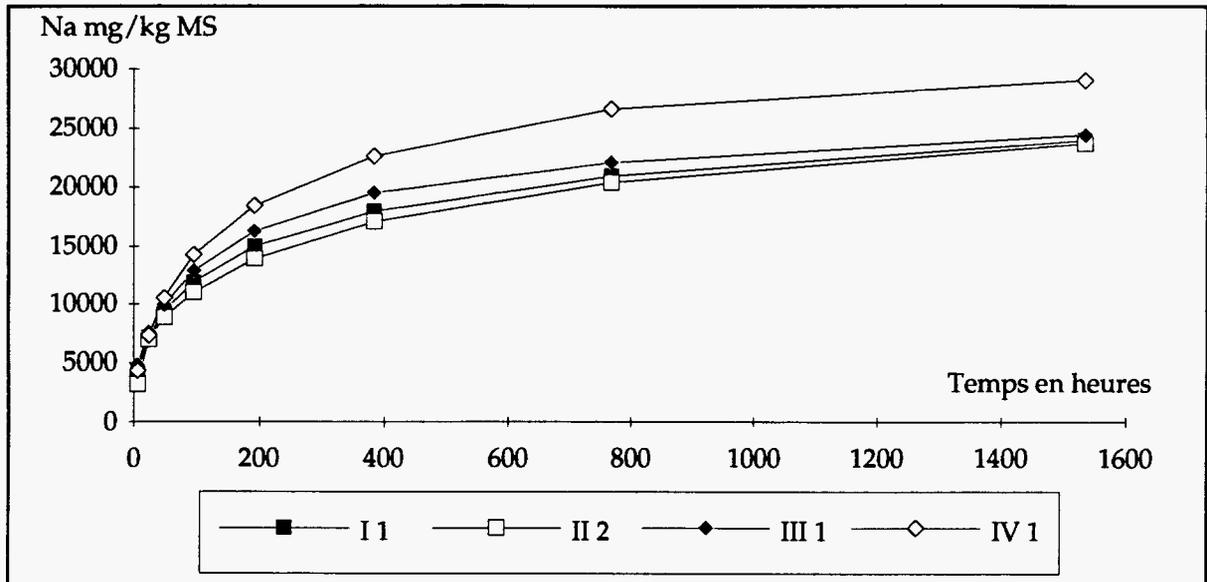


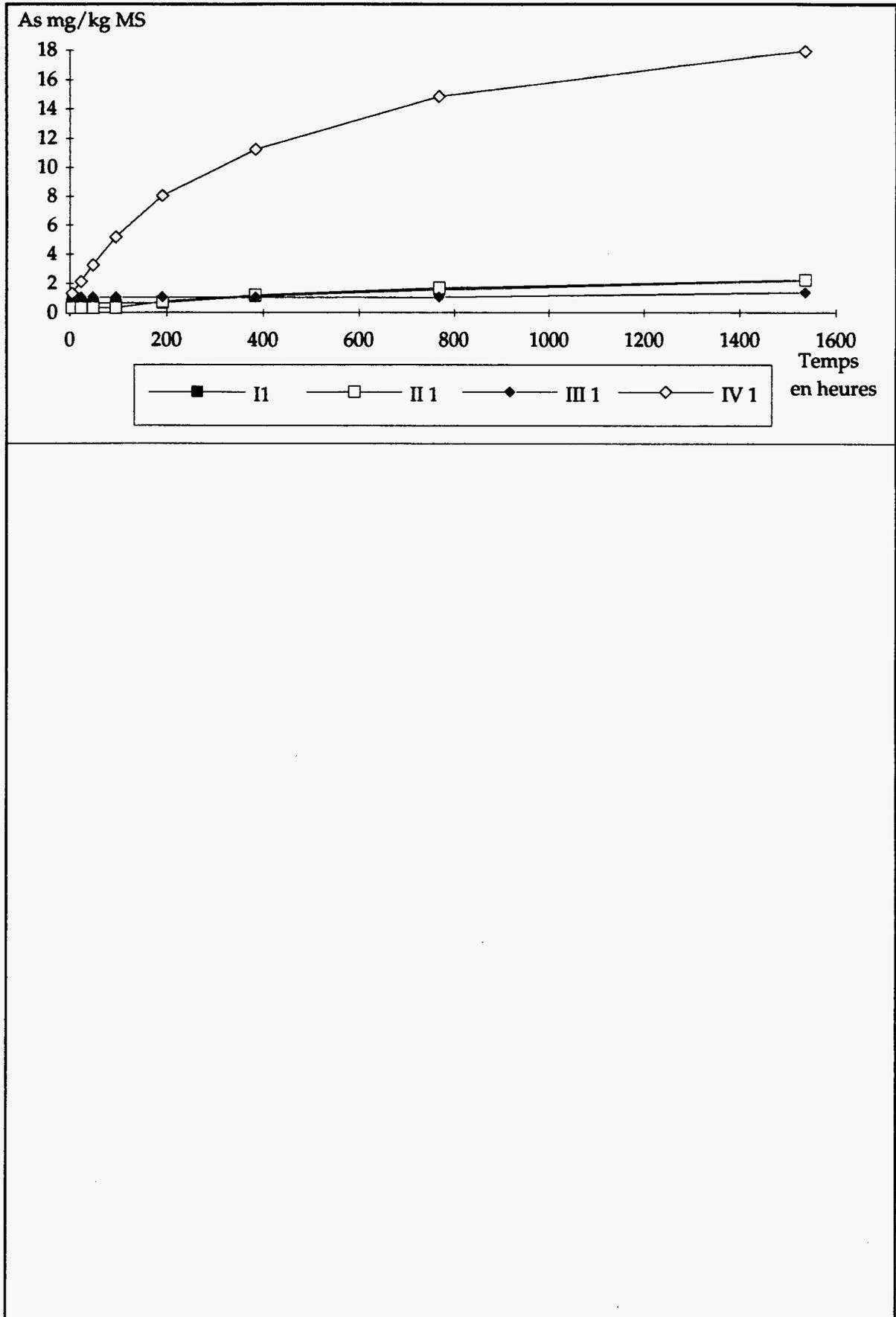


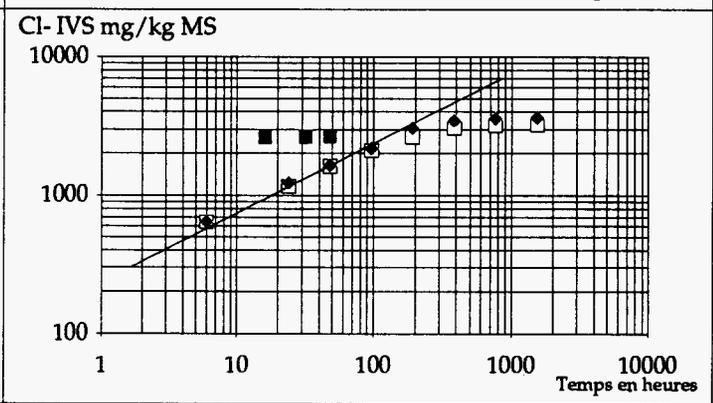
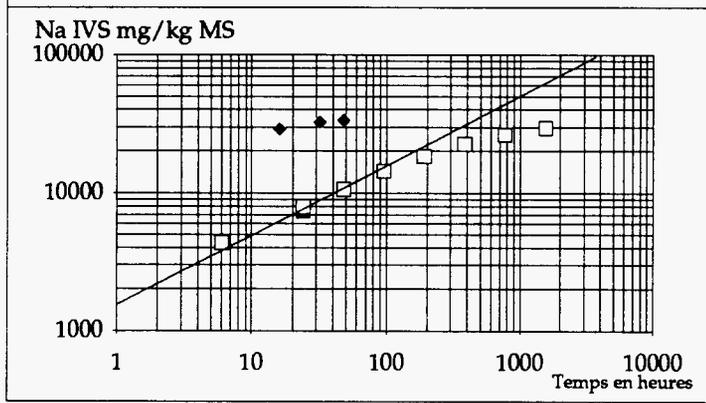
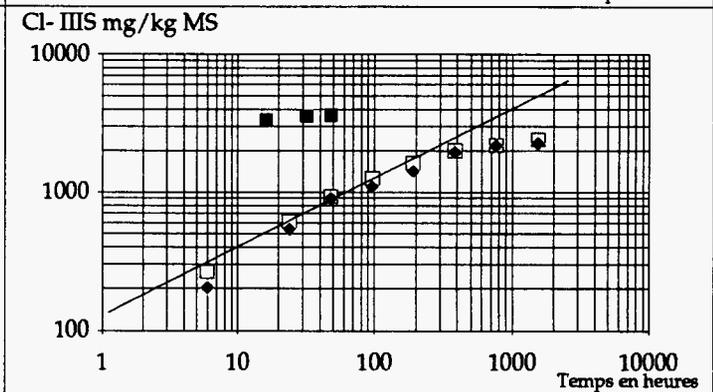
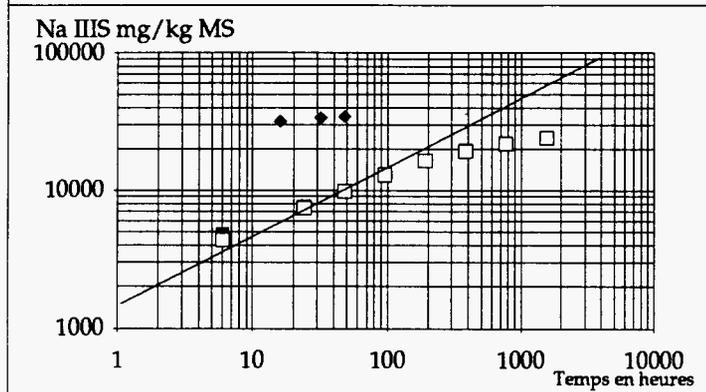
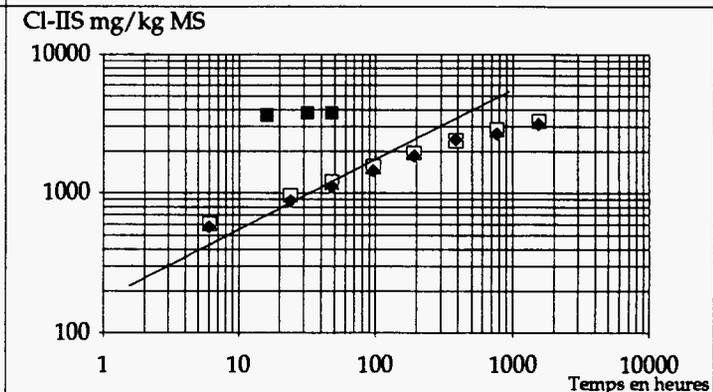
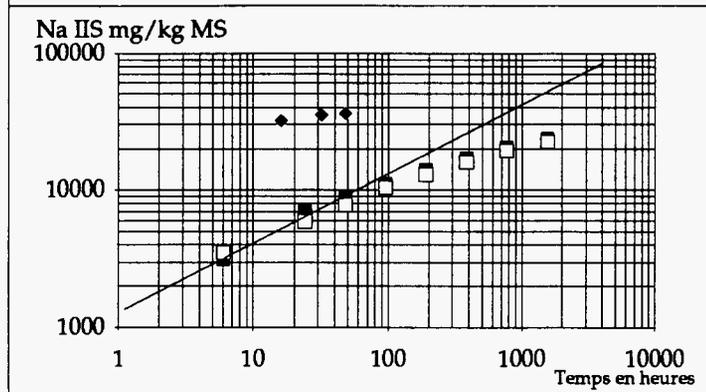
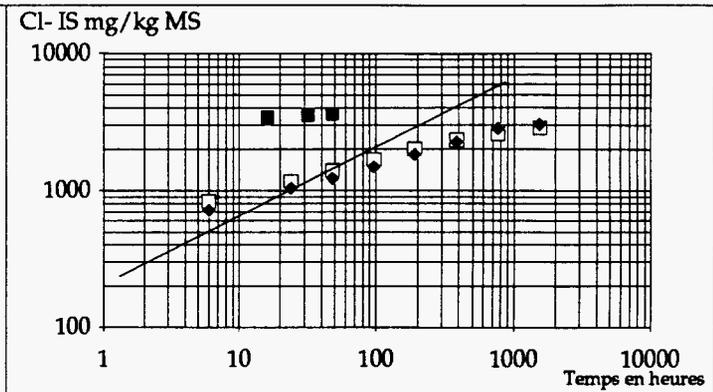
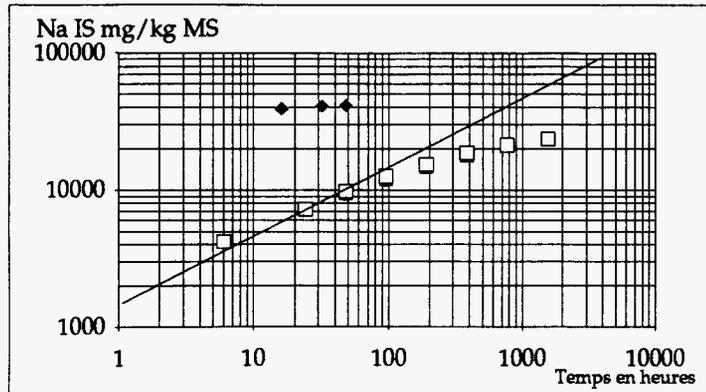


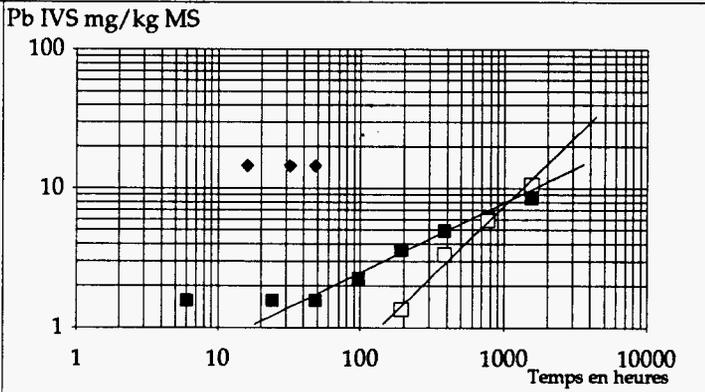
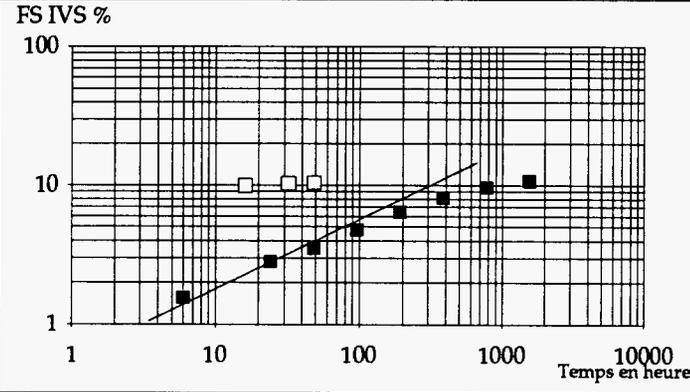
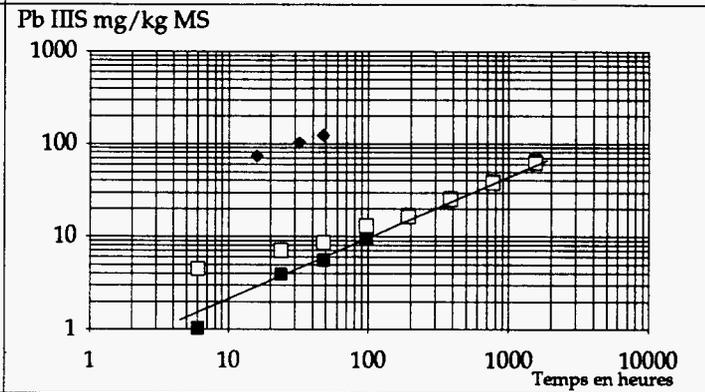
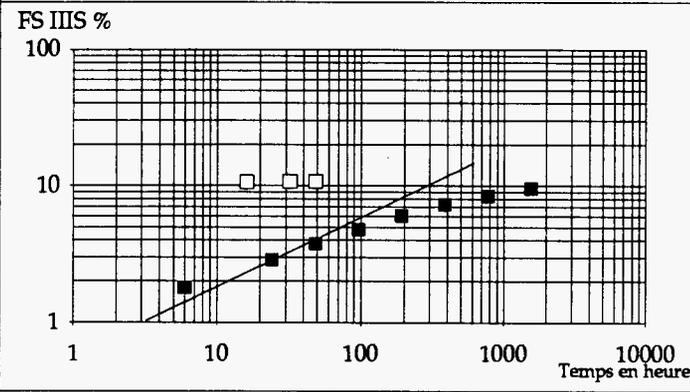
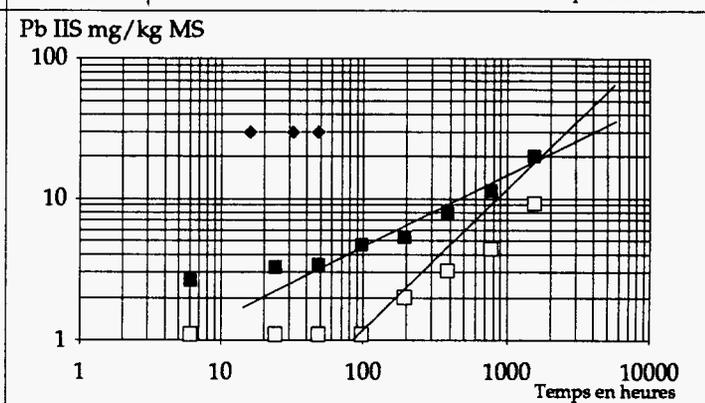
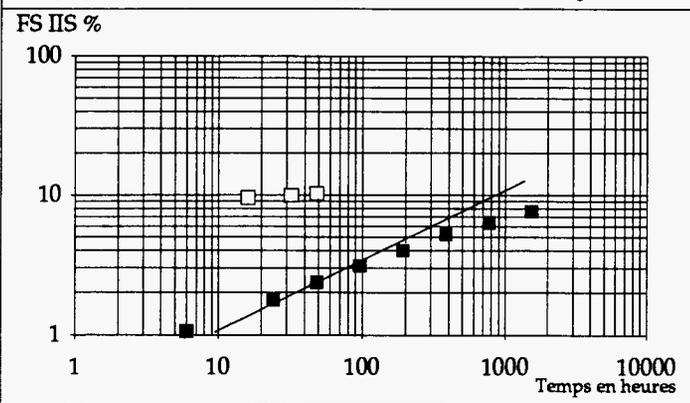
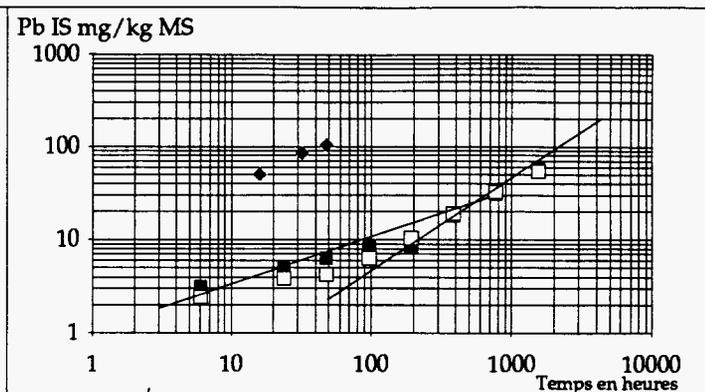
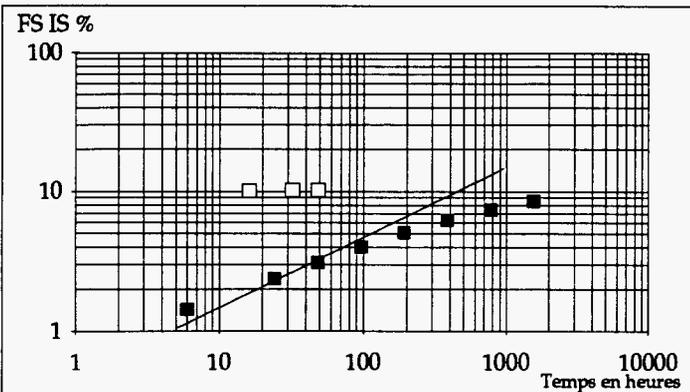


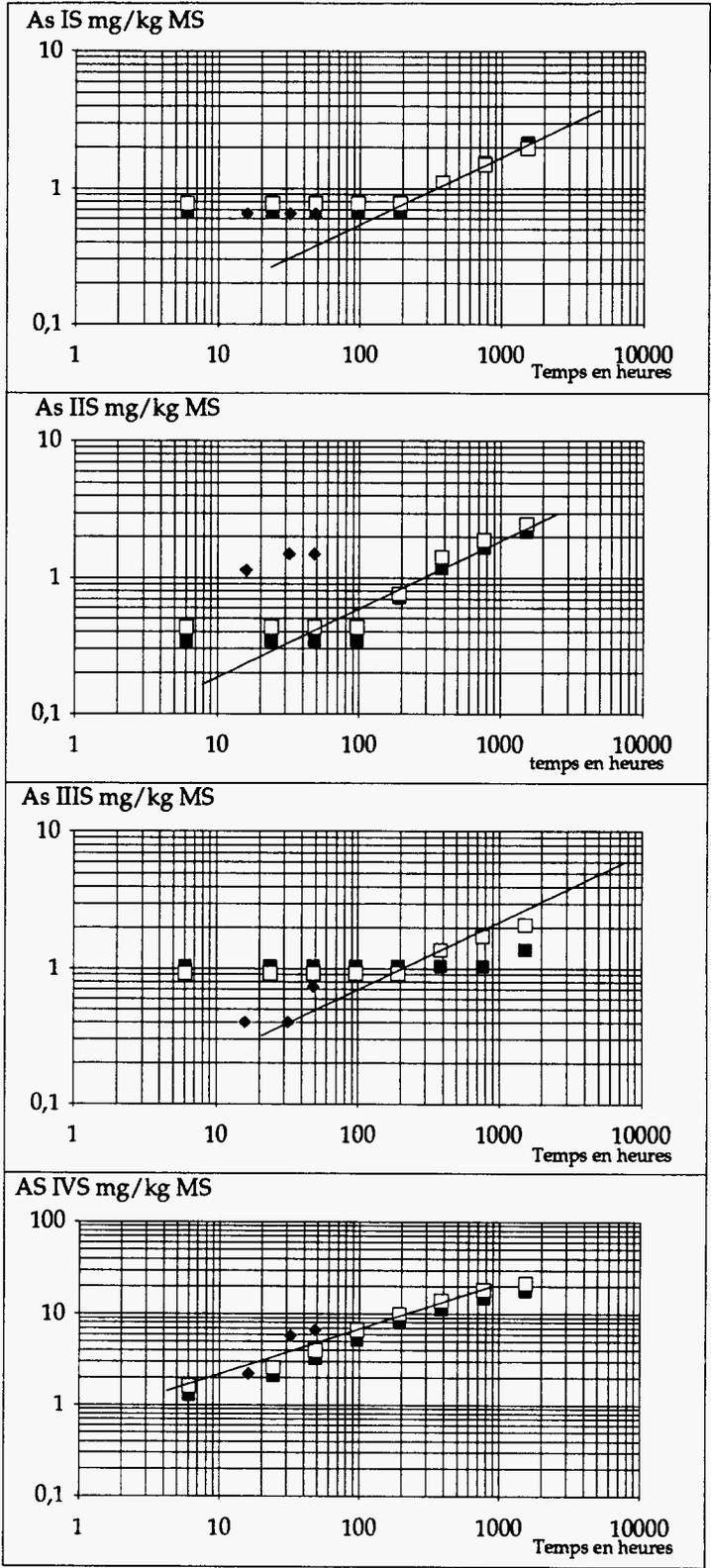












C.5 PROGRAMME A' (EDTA)

(Voir rapport ECN joint)

C.6 PROGRAMME "DIFFUSION DE L'EAU": ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE L'EAU DANS LES MORTIERS CONTENANT DES DÉCHETS

C.6.1 Introduction

La théorie du relargage diffusionnel des polluants contenus dans une matrice constituée de déchets solidifiés contient une hypothèse que nous nous proposons de vérifier ici. Elle concerne l'état initial, qui suppose que le milieu soit parfaitement homogène et isotrope, et en particulier qu'il soit saturé en eau dès le début du processus.

Nous avons mis au point une méthode expérimentale pour suivre la cinétique d'absorption de l'eau par un bloc solide et interpréter les résultats obtenus par un phénomène de diffusion de l'eau dans le milieu solide microporeux insaturé.

La comparaison des coefficients de diffusion obtenus pour l'eau dans le solide et du polluant lors du relargage permettra de juger si la saturation préalable du solide n'est effectivement pas une étape limitante du processus de relargage des polluants.

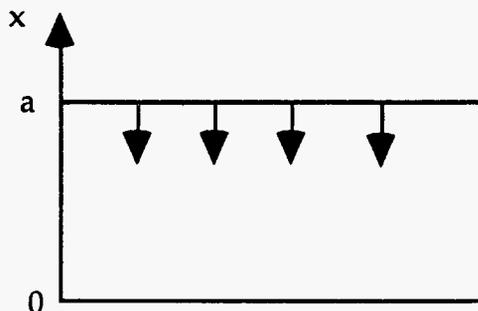
C.6.2 Théorie du modèle diffusionnel de l'eau

Les hypothèses constitutives du modèle sont les suivantes :

- Le transfert de l'eau dans le solide est contrôlé par la diffusion dans le solide ;
- A l'instant initial, l'eau est présente de manière uniforme, avec une concentration C_0 homogène ;
- A l'interface solide-liquide, la concentration est égale à C_{sat} , concentration de saturation.

Nous avons réalisé les expériences sur des blocs cylindriques en contact avec de l'eau par leur face supérieure, et la diffusion de l'eau est alors unidimensionnelle.

Les équations traduisant le modèle sont alors :



$$\begin{aligned}
 t = 0 \quad \forall x \quad C &= C_0 \\
 x = a \quad \forall t > 0 \quad C &= C_{\text{sat}} \\
 x = 0 \quad \forall t > 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} &= 0 \quad (\text{condition de flux nul}) \\
 \forall t > 0 \quad \forall x \quad 0 \leq x \leq a \quad \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}
 \end{aligned}$$

Les différents paramètres intervenant dans le modèle sont :

- C_0 Concentration initiale de l'eau,
- C_{sat} Concentration de saturation,
- D Coefficient de diffusion de l'eau dans le solide.

C.6.2.1 Plateforme expérimentale

- But

Ne disposant d'aucun moyen pour accéder aux concentrations locales en eau à l'intérieur d'un échantillon de mortier, la seule possibilité pour suivre le processus d'infiltration de l'eau est de mesurer la quantité d'eau absorbée en fonction du temps.

- Dispositif expérimental (voir schéma page suivante)

Ce dispositif, qui permet des essais d'infiltration aussi bien par le haut que par le bas de l'échantillon, comprend :

- Un réservoir d'alimentation en eau d'une contenance de 60 ml ;
- Un tube fin gradué, de diamètre intérieur 3 mm et d'une longueur totale de 1 500 mm (contenance : 4,5 ml), muni de clefs en Téflon ;
- Une cellule d'infiltration dans laquelle est introduit l'échantillon.

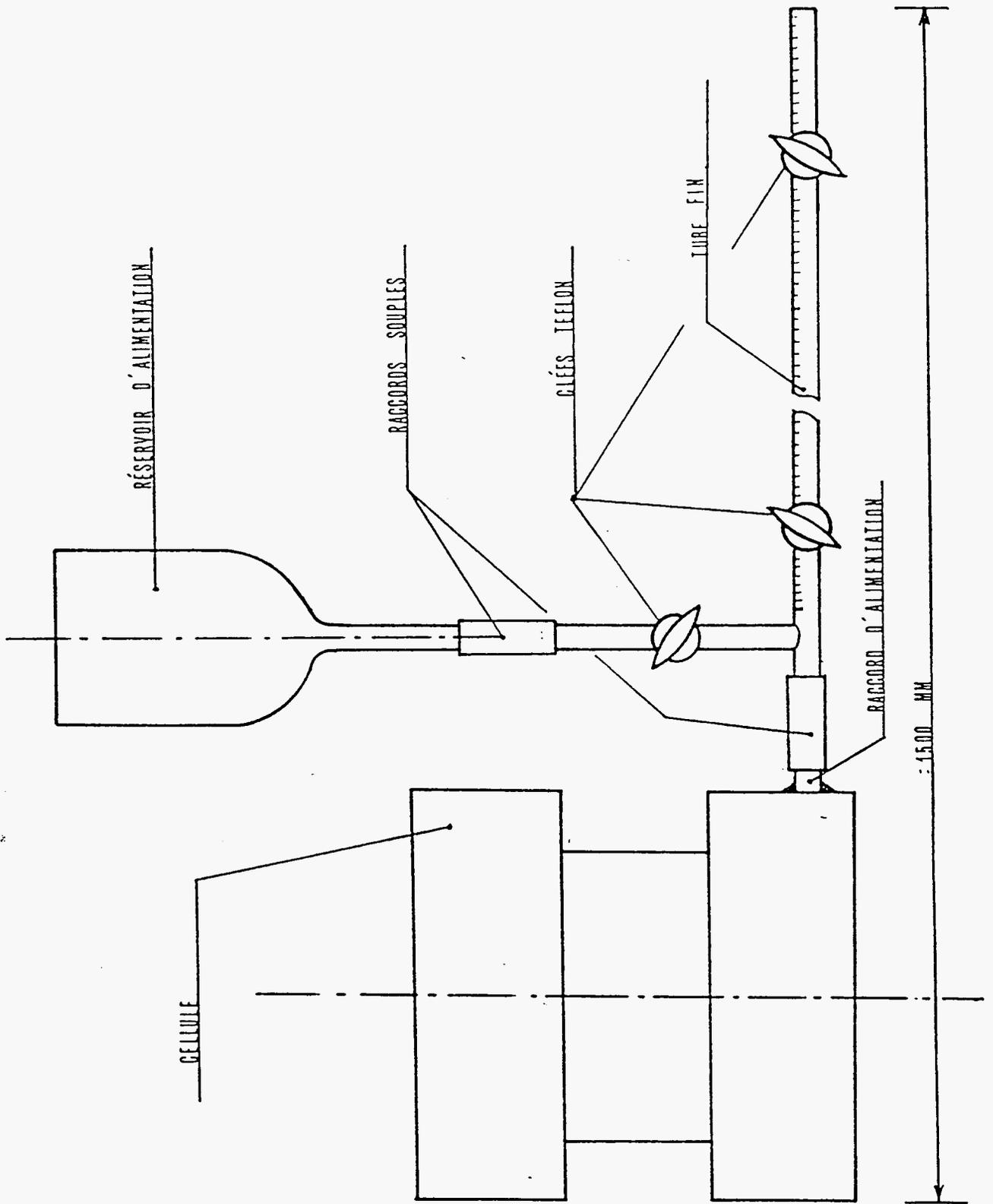


SCHÉMA N°1

ÉCHELLE 1:2

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le tube fin est gradué sur toute sa longueur et permet ainsi de suivre l'évolution du volume d'eau absorbé par l'échantillon au cours du temps. Son extrémité est introduite dans la cellule par un raccord souple.

La cellule (voir schéma page suivante) est composée de deux embases en Plexiglas, usinées de façon à alimenter en eau l'échantillon par l'intermédiaire d'une pierre poreuse et d'un disque de papier filtre.

L'échantillon est introduit dans l'éprouvette en Plexiglas. Les pierres poreuses permettent un maintien correct des échantillons en forme, même si ceux-ci ont tendance à se désagréger au contact de l'eau. Le rôle du papier filtre est d'alimenter en eau l'échantillon tout en protégeant la pierre poreuse des particules susceptibles de boucher ses pores.

Un dispositif de fixation et d'étanchéité est prévu. Afin de n'étudier que le phénomène d'infiltration sur une face de l'échantillon, il faut réaliser l'étanchéité entre l'éprouvette en Plexiglas et le pourtour de l'échantillon. Ceci est assuré par un enrobage de paraffine et un joint en silicone.

C.6.2.2 Mise en œuvre d'une expérience

- **Les essais d'infiltration**

Bien que le dispositif expérimental soit assez simple, le processus de mise en route d'un essai d'infiltration est délicat. Les expériences étant très longues (plus d'une semaine), une petite négligence sur la préparation du tube fin, de la cellule ou de l'échantillon peut entraîner une perte de temps considérable et, bien sûr, un essai inexploitable.

- **Préparation du tube fin**

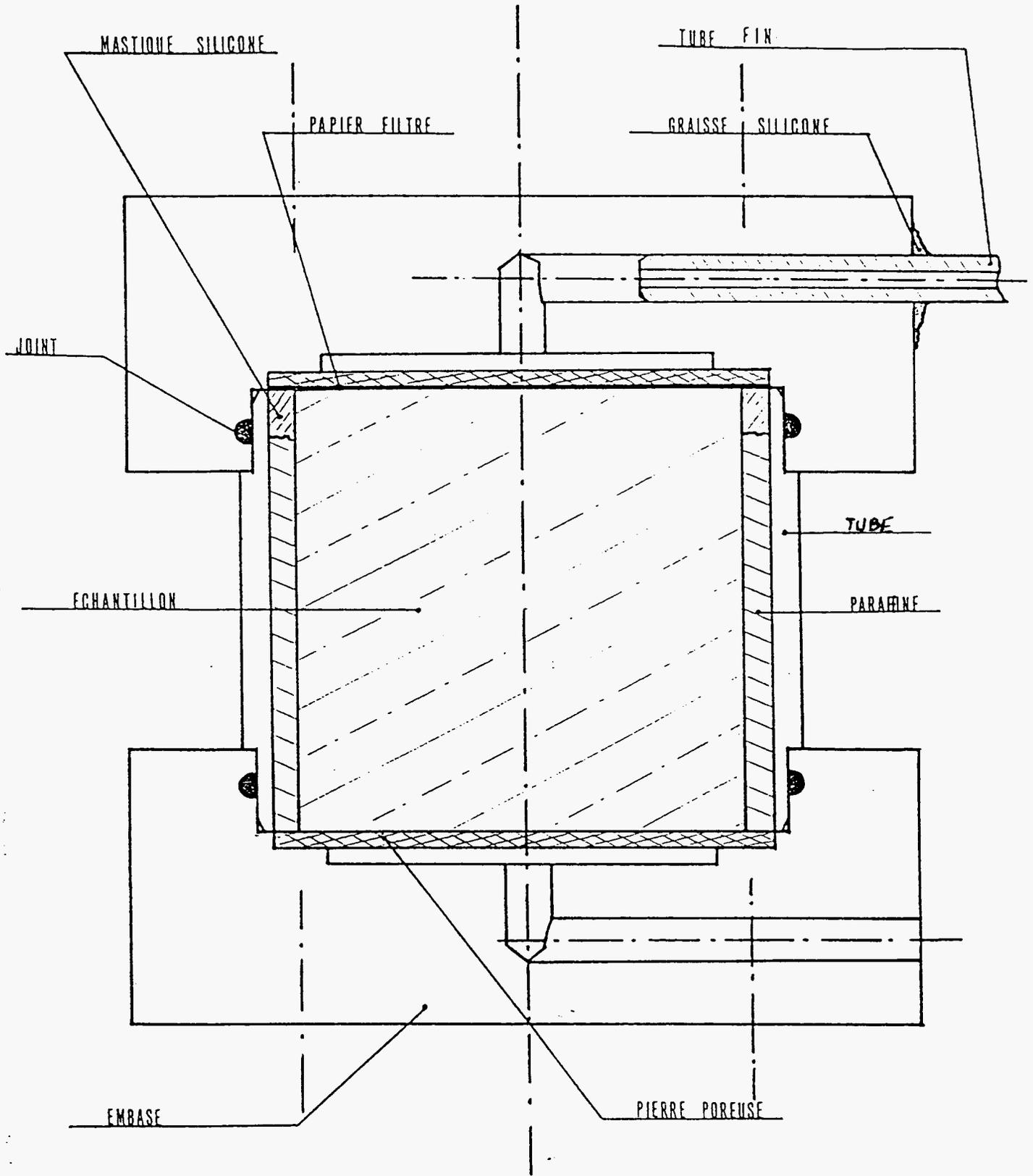
Par le jeu des robinets, l'opérateur remplit le tube fin d'eau et s'assure qu'aucune bulle d'air ne subsiste ni dans le tube ni dans les robinets, car elle perturberait considérablement le processus, allant même jusqu'à l'empêcher. La clef du réservoir d'alimentation, ainsi que la clef gauche du tube, sont fermées, tandis que la clef droite du tube est ouverte. Le tube fin est alors prêt.

- **Préparation de la cellule**

Le papier filtre et l'embase contenant la pierre poreuse sont préalablement mis à tremper dans de l'eau afin d'assurer leur saturation. L'orifice d'alimentation est entouré de graisse de silicone.

- **Préparation de l'échantillon**

L'échantillon est sorti de son emballage hermétique au dernier moment. L'extrémité en contact avec l'eau est préalablement poncée à l'aide d'un papier de verre pour obtenir une surface la plus plane possible.



SCHEMA N°2

ÉCHELLE 1:1

CELLULE

L'échantillon est ensuite placé dans le tube en Plexiglas et l'opérateur applique à l'aide d'une spatule le mastic de silicone entre la périphérie de l'échantillon et le tube en plexiglas. Le tout est alors retourné sur une feuille de papier, la paraffine liquide est introduite par petite quantité sur toute la hauteur de l'échantillon. Lorsque le joint et la paraffine sont solidifiés, la feuille de papier est retirée, les extrémités du tube sont enduites de graisse de silicone. L'échantillon est prêt à être introduit dans la cellule.

- Mise en route de l'expérience

Le papier filtre est placé sur la face de l'échantillon, l'éprouvette est introduite dans les embases en Plexiglas. A l'aide d'une pissette de laboratoire, l'opérateur complète en eau le volume situé au-dessus de la pierre poreuse en chassant les bulles d'air. La cellule est alors positionnée sur son support et le raccord d'alimentation en eau introduit. L'opérateur ouvre la clef gauche du tube et l'expérience commence.

- Suivi de l'expérience

Un suivi attentif lors des deux premières heures permet de détecter rapidement les éventuelles fuites aux raccords, ainsi que les infiltrations secondaires, qui peuvent se produire entre l'échantillon et l'éprouvette en Plexiglas. Lorsque l'expérience est bien lancée, l'opérateur pourra espacer ses mesures de façon à bien suivre le processus d'infiltration jusqu'au seuil de saturation.

• Détermination de la Capacité d'Absorption en Eau (CAE)

La capacité d'absorption en eau caractérise la porosité apparente du déchet.

- Présentation du protocole

Le protocole de détermination de la CAE qui nous a été proposé est décrit dans le "protocole d'essai de lixiviation d'un déchet initialement massif ou généré par un procédé de solidification", mis au point par l'INSA de Lyon et l'IRH de Nancy pour le SRETIE du Ministère de l'Environnement.

Le mode opératoire prévoit de sécher trois échantillons de masse 100 g (± 20 g) dans une étuve ventilée à 103°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) et ce jusqu'à masse constante. Les peser. Les immerger dans de l'eau déminéralisée pendant 16 heures à température ambiante. Ensuite, placer les échantillons sur un tamis permettant un libre écoulement de l'eau, jusqu'à égouttage complet.

Le résultat s'exprime par la Capacité d'Absorption en Eau (CAE), exprimée en % de la masse de l'échantillon saturé en eau :

m_e = Masse de l'échantillon saturé en eau après égouttage (3 valeurs)

m_{os} = Masse de l'échantillon séché à 103° C (3 valeurs)

$$CAE (\%) = (m_e - m_{os}) \times 100 / m_e \text{ (moyenne des trois valeurs)}$$

- Observations sur le protocole

La température de 103° C est susceptible d'entraîner des modifications des caractéristiques physico-chimiques de nos échantillons (décomposition des hydrates).

Lors des essais d'infiltration, nous avons constaté que la saturation de l'échantillon est obtenue après un temps supérieur à une semaine. Bien que la surface en contact avec l'eau soit plus importante, l'immersion de 16 heures proposée par le protocole nous paraît insuffisante pour des volumes d'échantillons importants (environ 50 ml) pour l'obtention de la saturation.

De plus, le protocole ne tient pas compte du phénomène de relargage des espèces solubles contenues dans le mortier. Celui-ci est important et les masses relarguées ne sont pas négligeables. C'est pourquoi nous proposons, pour le calcul de la CAE, la définition suivante :

$$CAE (\%) = (m_e + m_p - m_{os}) \times 100 / (m_e + m_p)$$

en gardant le même temps d'immersion de 16 heures.

• Définition de C_o et C_{sat}

La concentration initiale en eau C_o dans l'échantillon et la concentration en eau à saturation C_{sat} (exprimées en kg d'eau par m³ de mortier) nécessitent, pour un échantillon donné, de connaître :

- Son volume,
- La masse de l'échantillon initial,
- La masse de l'échantillon séché,
- La masse de l'échantillon saturé en eau,

en tenant compte de la masse des espèces polluantes relarguées.

Les résultats s'expriment de la façon suivante :

m_i = Masse initiale de l'échantillon

v_l = Volume de l'échantillon

m_{os} = Masse de l'échantillon séché

m_p = Masse des espèces

m_e = Masse de l'échantillon saturé en eau

polluantes relarguées

$$C_o = (m_i - m_{os}) / v_l \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

$$C_{sat} = (m_e + m_p - m_{os}) / v_l \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

- **Mode opératoire retenu**

La connaissance de m_{os} et m_e étant commune à la détermination de la CAE, de C_o et C_{sat} , nous avons retenu un mode opératoire commun qui est le suivant :

Peser deux échantillons de masse 100 g (± 20 g). Les laisser sécher dans une étuve ventilée à 50° C ($\pm 2^\circ$ C) et ce jusqu'à masse constante. Les immerger dans un bécher gradué contenant de l'eau déminéralisée et mesurer rapidement le volume. Laisser les échantillons tremper pendant 16 heures à température ambiante. Au bout de 16 heures, placer les échantillons sur un tamis permettant un libre écoulement de l'eau, et ce jusqu'à égouttage complet. Les peser. Sécher à l'étuve une fraction aliquote de lixiviat et peser le résidu sec.

C.6.2.3 Résultats expérimentaux

- **Valeurs de C_o , C_{sat} et CAE**

Mortiers	m_i (g)	m_{os} (g)	m_e (g)	m_p (g)	vl (cm ³)
I1	28,33	26,87	28,82	0,91	11,08
I2	48,15	45,6	48,87	1,53	19,22
IS1	140,95	126,36	137,87	4,33	53,13
IS2	131,84	117,91	128,77	4,03	50,28
IR1	69,7	59,08	69,74	2,19	30,63
IR2	83,82	70,94	83,35	2,62	37,92
II1	82,86	75,47	83,92	0,17	34,24
II2	138,33	126,12	140,26	0,23	58,25
IIS1	105,58	95,68	102,37	5,66	37,17
IIS2	136,17	123,31	132,16	6,03	48,59
IIR1	72,59	60,53	72,87	3,22	36,26
IIR2	69,71	57,68	69,69	3,35	31,85
III1	55,48	51,8	56,36	0,3	22,95
III2	140,36	130,14	141,86	0,32	58,99
IIIS1	80,3	72,23	78,51	3,5	34,3
IIIS2	63,16	56,84	61,64	2,84	28,18
IIIR1	86,6	73,4	85,71	3,28	40,88
IIIR2	98,59	83,29	97,3	3,66	48,9
IV1	104,6	97,72	106,01	0,26	45,85
IV2	113,28	105,95	114,74	0,09	49,84
IVS1	75,89	67,4	74,66	2,55	32,4
IVS2	82,91	73,6	81,58	2,86	36,36
IVR1	98,29	83,13	97,46	3,51	47,5
IVR2	89,86	75,68	89,14	3,22	43,46

Les essais ont été menés sur les huit échantillons IR, IIR, IIIR, IVR, IS, IIS, IIIS, IVS pour déterminer C_o , C_{sat} et CAE.

Mortiers	C_o (kg/m ³)	C_{sat} (kg/m ³)	CAE (%)	C_o moyen	C_{sat} moyen	CAE moyen
I1	132	258	9,62	132,5	254	9,57
I2	133	250	9,52			
IS1	275	298	11,14	276	297	11,7
IS2	277	296	11,21			
IR1	347	419	17,86	343,5	407,5	17,67
IR2	340	396	17,48			
II1	216	252	10,25	213	249,5	10,24
II2	210	247	10,23			
IIS1	266	332	11,43	265,5	318,5	11,11
IIS2	265	305	10,8			
IIR1	333	429	20,45	355,5	455,5	20,74
IIR2	378	482	21,03			
III1	160	211	8,58	166,5	207,5	8,52
III2	173	204	8,47			
IIIS1	235	285	11,93	229,5	278	11,89
IIIS2	224	271	11,85			
IIIR1	323	381	17,52	318	371	17,51
IIIR2	313	361	17,5			
IV1	150	187	8,05	148,5	182,5	7,89
IV2	147	178	7,73			
IVS1	262	303	12,7	259	300,5	12,75
IVS2	256	298	12,8			
IVR1	319	376	17,69	322,5	380	17,88
IVR2	316	384	18,06			

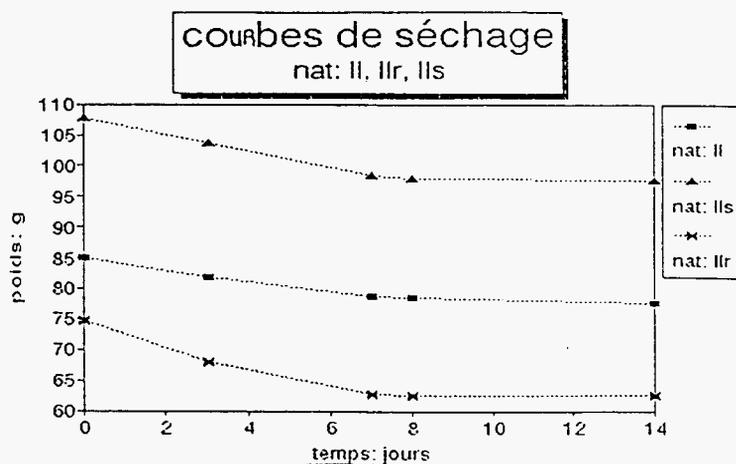
C_o = Concentration initiale en eau (kg/m³)

C_{sat} = Concentration en eau à la saturation (kg/m³)

CAE = Capacité d'absorption en eau (%)

- Observations

Le séchage à 50° C ne fait pas apparaître de modification visuelle de l'échantillon. L'évolution de la masse est régulière, la limite est atteinte après un temps d'environ deux semaines. Le séchage est un processus d'allure diffusionnelle (voir courbe ci-dessous).



Lorsque les échantillons sont immergés, nous constatons un dégagement important de gaz nauséabonds.

Au bout des 16 heures d'immersion, l'eau des échantillons contenant des déchets est chargée en polluants et en divers dépôts visibles à l'oeil nu. L'eau des déchets contenant les SCORIES est de couleur verdâtre, celle des REFIOM blanchâtre. Le papier pH indique dans les deux cas un pH > 10.

- Remarques

Les essais effectués sur deux échantillons semblables conduisent à des résultats similaires avec une erreur de 10 % au maximum.

Entre les familles de base des mortiers, nous constatons de fortes ressemblances sur les résultats. La nature des différents liants ne semble pas intervenir.

La masse des espèces polluantes relarguées est importante et ne peut être négligée pour la détermination de C_{sat} et CAE.

Les valeurs de C_{sat} nous paraissent faibles, le temps d'immersion de 16 heures est sans doute insuffisant pour obtenir la saturation. Afin de le vérifier, nous avons procédé sur les échantillons de la série I contenant les déchets, à des essais comparatifs en prenant un temps d'immersion de 16 heures et un temps d'immersion de 88 heures. Les résultats sont les suivants :

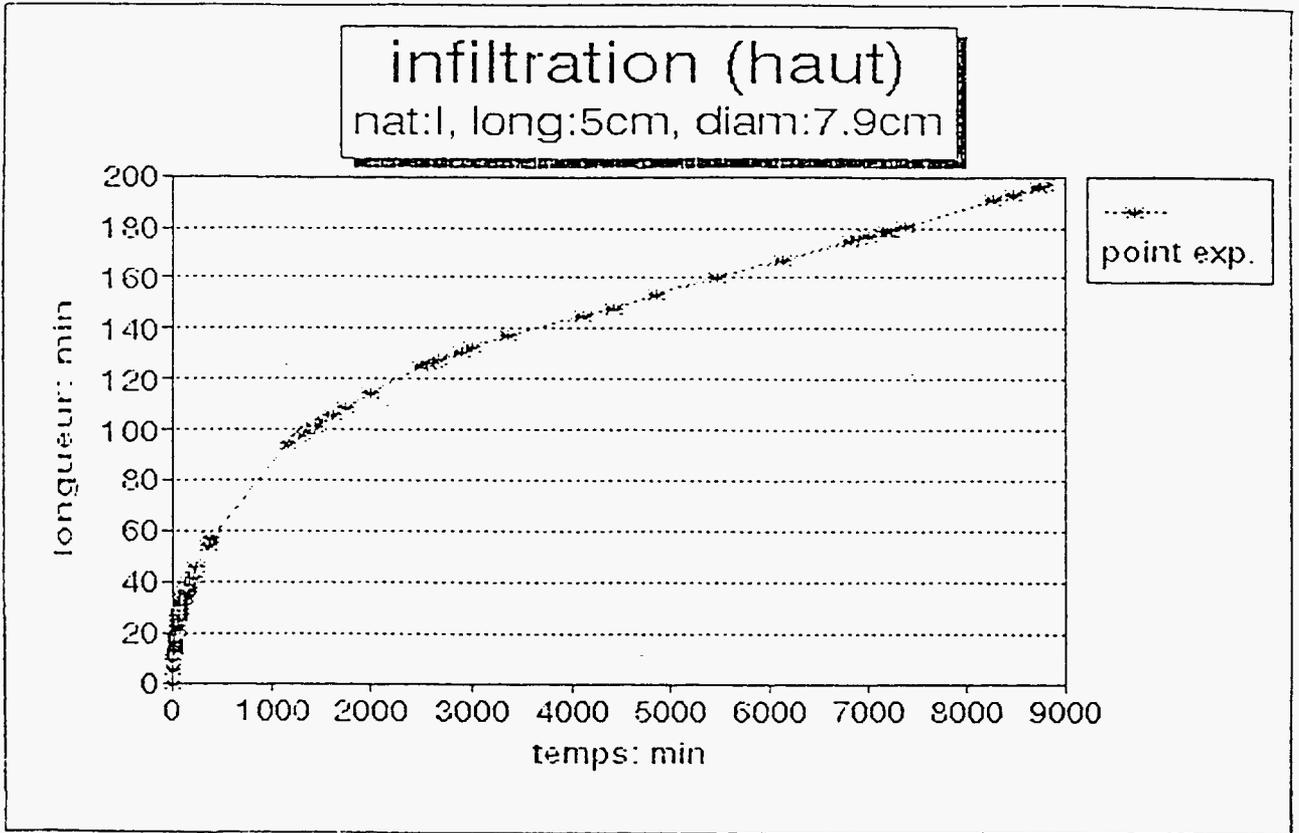
Mortier	kg _{eau} /kg _{mortier sec} 16 heures	kg _{eau} /kg _{mortier sec} 88 heures
IR	204	256
IS	139	165

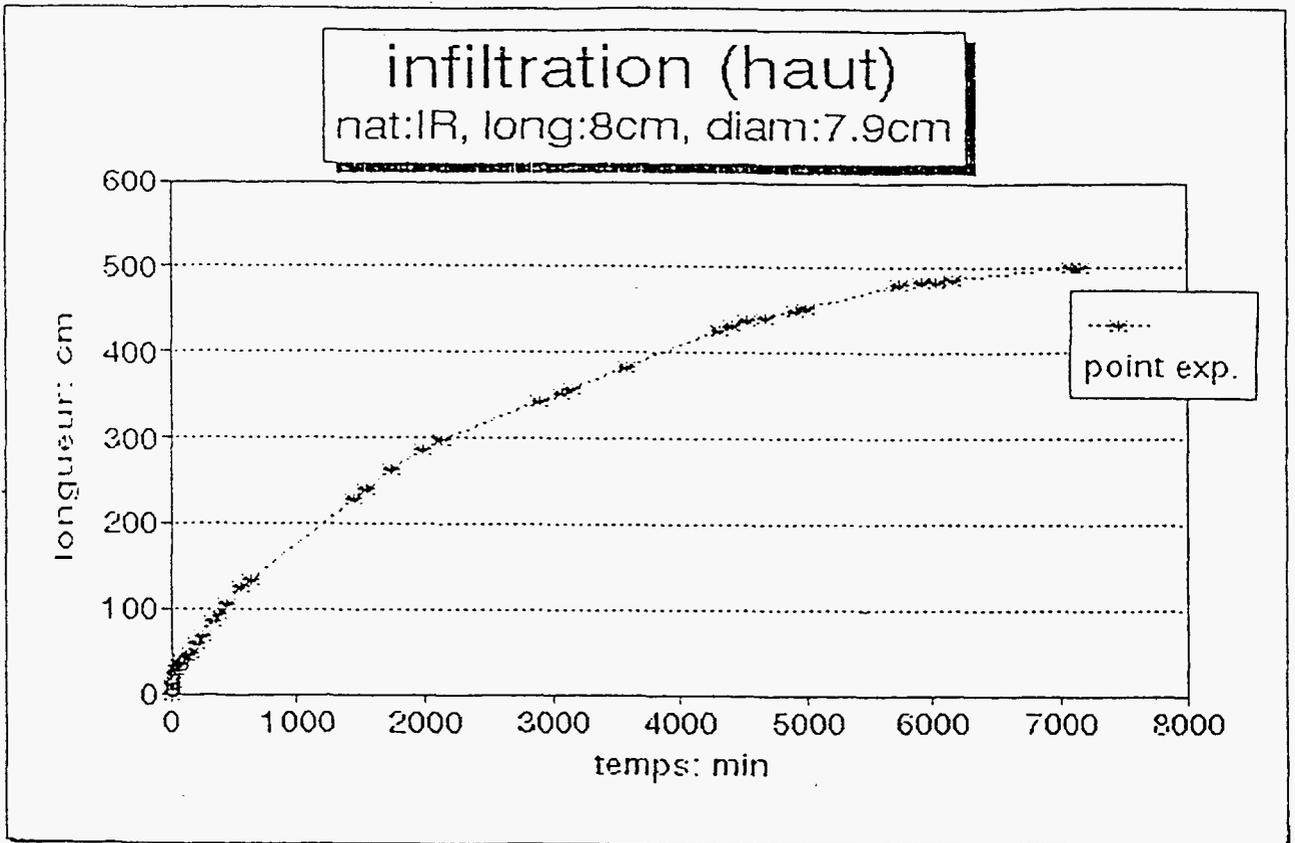
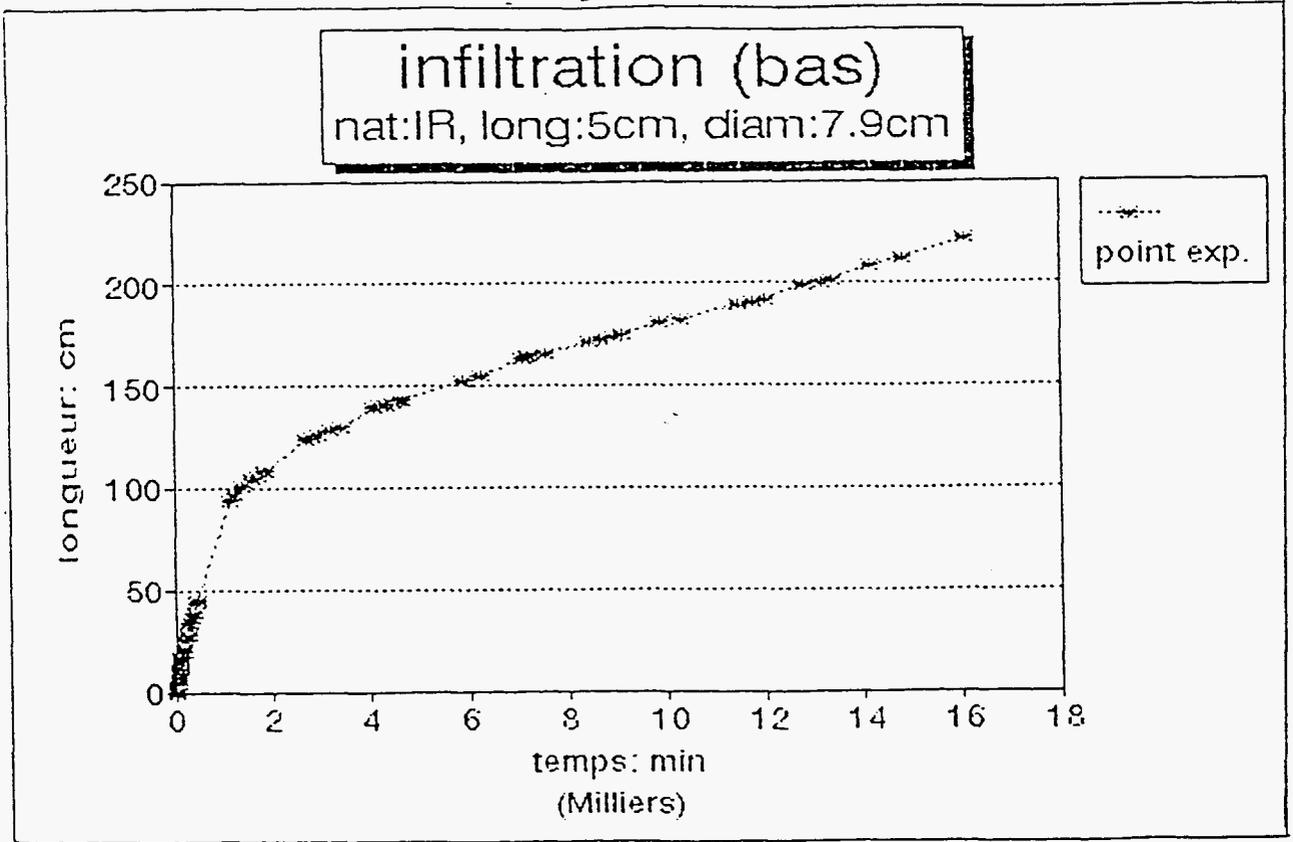
Au vu de ces remarques, il s'avère souhaitable d'élaborer un protocole mieux adapté prenant en compte la masse des espèces polluantes relarguées et donnant un temps d'immersion plus important.

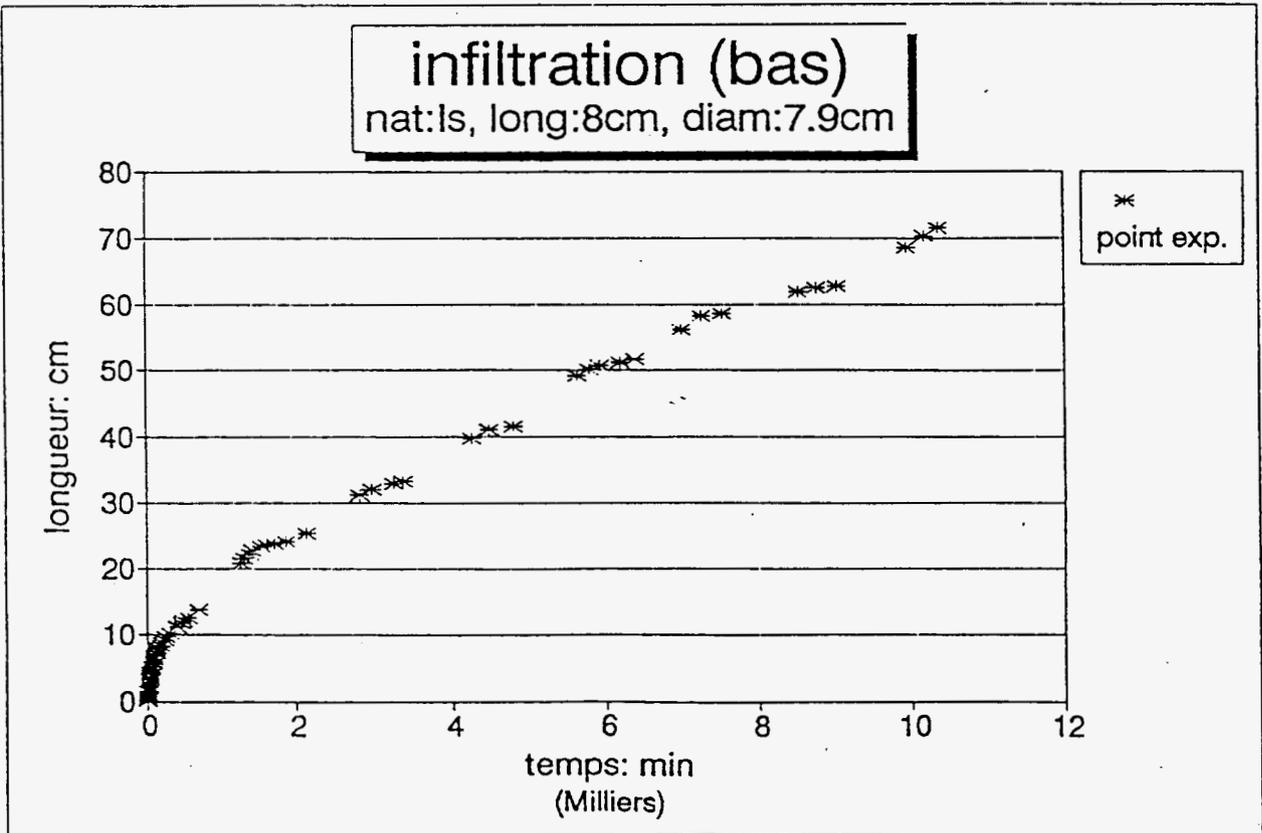
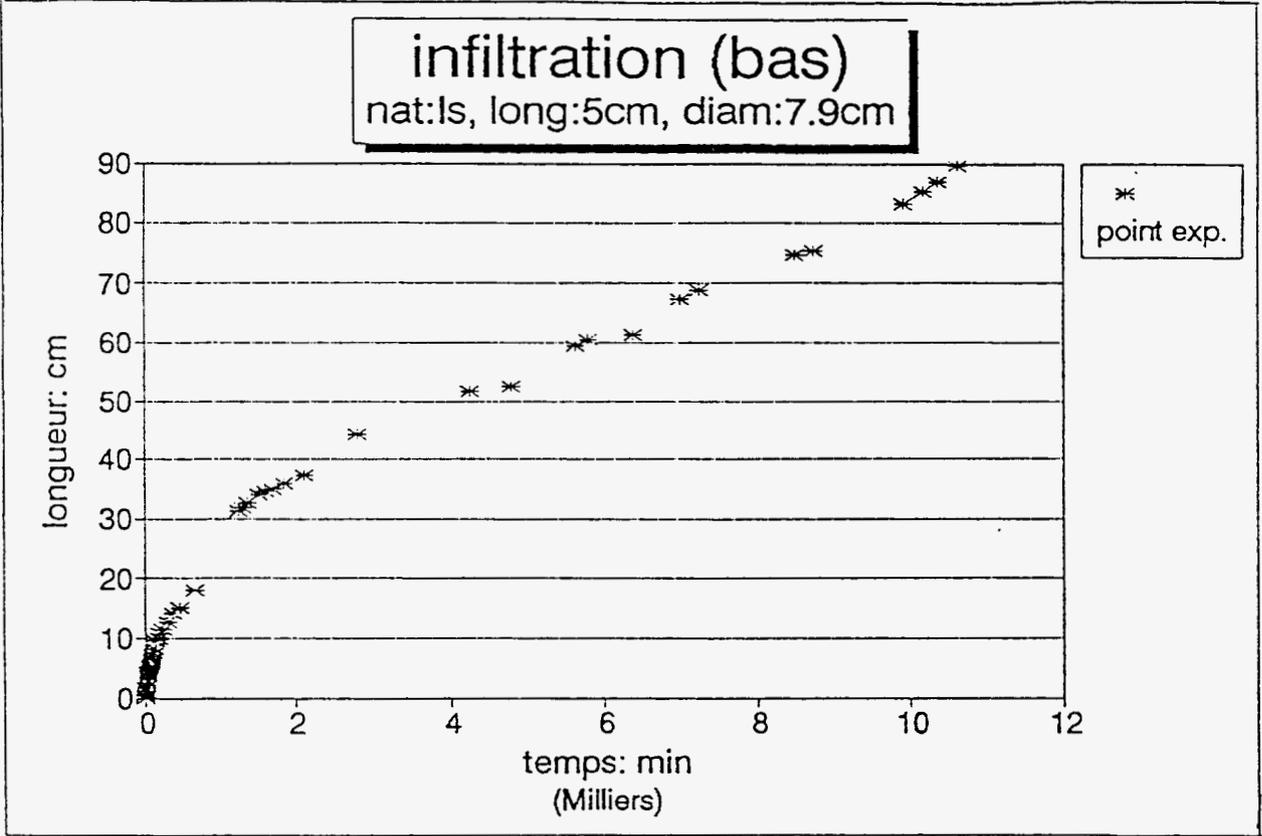
C.6.2.4 Courbes d'infiltration

Nous ne rapporterons ici que les essais obtenus pour un échantillon de mortier de type I sans déchet (I), deux échantillons de type I contenant des REFIOM (IR) et deux échantillons de type I contenant des SCORIES (IS).

Sur les figures intégrées ci-dessous et dans les pages suivantes sont rapportées les quantités d'eau (mesurées par la longueur de déplacement du ménisque de l'eau dans le tube) infiltrées au cours du temps.







C.6.2.5 Détermination du coefficient de diffusion \mathcal{D}

Si on considère que C_0 et C_{sat} ont été correctement définies par les méthodes décrites plus haut, le seul paramètre qui reste à déterminer est \mathcal{D} .

Pour le déterminer avec la même méthodologie que celle décrite pour la détermination du coefficient de diffusion d'une espèce polluante pendant son relargage, il suffit de minimiser l'écart entre les valeurs obtenues expérimentalement pour les quantités d'eau infiltrées au cours du temps et celles obtenues par simulation.

La simulation peut être menée, là-aussi, avec une méthode numérique très semblable au cas du relargage des espèces diffusantes, en utilisant les séries de Newman. Il faut noter que, dans la géométrie adaptée, c'est le modèle unidimensionnel qui doit être utilisé.

Le tableau suivant rapporte les résultats obtenus :

Mortier	Sens d'infiltration	Hauteur (cm)	$C_{sat\ exp}$ (kg/m ³)	Coefficient \mathcal{D} (m ² /s)
I	Haut	5	254	$8,8 \cdot 10^{-10}$
IR	Bas	5	407,5	$3,1 \cdot 10^{-9}$
IR	Haut	8	407,5	$3,09 \cdot 10^{-8}$
IS	Bas	5	297	$4,6 \cdot 10^{-9}$
IS	Bas	8	297	$2,4 \cdot 10^{-9}$

- Remarque

Une certaine imprécision expérimentale entache la détermination de C_{sat} . Nous avons essayé d'utiliser ici la méthode de Rosenbrock pour la recherche des deux paramètres C_{sat} et \mathcal{D} , considérés tous les deux comme non connus a priori.

Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Mortier	Sens d'infiltration	Hauteur (cm)	$C_{sat\ opt}$ (kg/m ³)	Coefficient \mathcal{D} (m ² /s)
I	Haut	5	250	$9,9 \cdot 10^{-10}$
IR	Bas	5	407	$3 \cdot 10^{-9}$
IR	Haut	8	450	$9,9 \cdot 10^{-9}$
IS	Bas	5	307	$1,9 \cdot 10^{-9}$
IS	Bas	8	298	$2,4 \cdot 10^{-9}$

Dans l'ensemble, les résultats pour C_{sat} sont peu affectés, sauf pour l'échantillon IR (haut), où $C_{\text{sat exp}}$ et $C_{\text{sat opt}}$ diffèrent de 12 %.

En revanche, les coefficients de diffusion sont plus sensibles, puisque pour le même essai, la valeur de \mathcal{D} obtenue par la deuxième méthode est triplée.

C.6.3 Conclusions

Les différents essais d'infiltration ont permis de vérifier la validité de la description par un modèle diffusionnel du transport de l'eau dans le solide non saturé.

Les valeurs obtenues pour les coefficients de diffusion sont en effet contenues dans l'intervalle $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur au moins 10 fois supérieur à celles relevées pour le sodium, qui est l'espèce dont la diffusion est la plus rapide.

Nous pouvons donc conclure que la saturation initiale des solidifiats testés par l'eau est rapide devant la diffusion des espèces diffusantes, et que ce phénomène ne constitue pas, dans ce cas, une étape limitante du processus global de relargage de ces dernières. Autrement dit, le front de saturation pénètre assez rapidement dans les solidifiats pour que l'on puisse considérer ici comme validée l'hypothèse du milieu initialement saturé en eau utilisée pour la description diffusionnelle du relargage des polluants solubles.

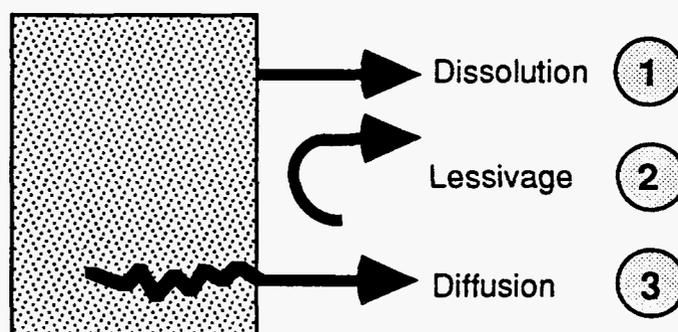
C.7 PROFIL DE CONCENTRATION DANS LE SOLIDE

(Voir rapport ECN joint)

D

**INTERPRÉTATION
DES DONNÉES
ÉTUDE CRITIQUE DU
MODÈLE DIFFUSIONNEL**

Les différents mécanismes qui contrôlent le relargage des espèces solubles lors de la lixiviation d'un bloc solide sont décrits par Hans van der Sloot :



- ① La dissolution de la matrice solide elle-même, qui entraîne le relargage des polluants solubles.
- ② Le lessivage des espèces solubles présentes à la surface du solide.
- ③ La diffusion dans le solide saturé en eau, qui permet le transport des espèces solubles vers la surface du solide.

Pour les mortiers très peu solubles que nous avons étudiés, seuls les mécanismes 2 et 3 sont à prendre en compte.

Le lessivage de la surface intervient au tout début de la mise en contact du solide avec l'eau de lixiviation, puis le mécanisme diffusionnel contrôle le relargage des espèces solubles. La prévision du comportement d'un déchet solidifié soumis à la lixiviation passe donc par la modélisation du relargage contrôlé par le mécanisme diffusionnel.

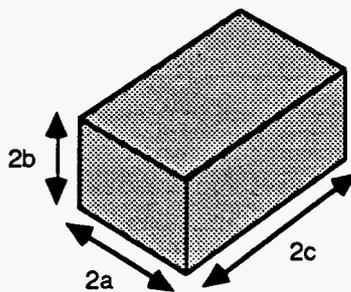
D.1 LE MODÈLE DIFFUSIONNEL

Les hypothèses constitutives du modèle sont les suivantes :

- L'espèce diffusante est présente et disponible dans le bloc solide, à l'instant initial, avec une concentration uniforme et égale à C_0 (en kg/m^3).
- A la surface du solide (interface solide-liquide), la concentration reste constamment égale à C_i . Dans le cas où le renouvellement de l'eau est suffisant, C_i est pratiquement nulle.
- Le transfert de l'espèce relarguée est contrôlé par la diffusion dans le solide. Le coefficient de diffusion \mathcal{D} (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est constant dans le temps et dans l'espace, ce qui implique que le solide est saturé en eau dès le début du processus et qu'aucune altération physique ou chimique ne perturbe le phénomène de diffusion.

Ce modèle n'a que l'ambition d'une description macroscopique phénoménologique. Les éventuelles particularités physico-chimiques du soluté dans son contexte sont contenues dans les valeurs du coefficient de diffusion \mathcal{D} et du contenu lixiviable C_0 .

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



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

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

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

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

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

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 :

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

D.2 RÉSOLUTION DU MODÈLE

D.2.1 Modèle "semi-infini" (unidimensionnel)

Au début du processus de lixiviation et tant que la concentration mobilisable au cœur du solide reste égale à C_0 , le relargage est égal à celui qui serait obtenu à partir d'un solide de profondeur infinie, en contact à travers une surface plane S avec le liquide. Dans ce cas, la solution analytique de l'équation de diffusion existe et le flux de diffusion a l'expression suivante :

$$J(t) = C_0 \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{en kg m}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

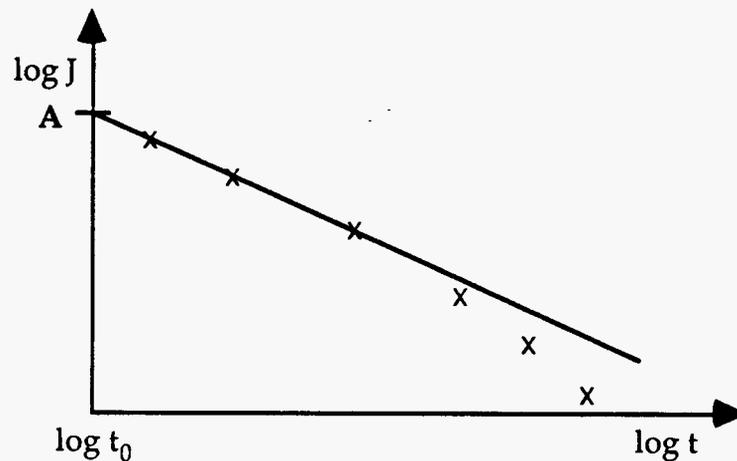
On pourra utiliser cette hypothèse simplificatrice au début de la lixiviation de l'ordre de quelques heures pour le sodium, ou quelques dizaines de jours ou d'années pour des espèces présentant des coefficients de diffusion beaucoup plus faibles.

Dans le cas où l'hypothèse du milieu semi-infini est valide, nous pouvons remarquer que :

$$\log J = -\frac{1}{2} \log t + \frac{1}{2} \log D + \log C_0 - \frac{1}{2} \log \pi$$

c'est-à-dire que sur un diagramme $\log J / \log t$, les points obtenus sont alignés sur une droite de pente $-\frac{1}{2}$.

Cette représentation permet alors d'obtenir facilement, par la lecture sur le diagramme $\log J / \log t$, une valeur du produit $C_0 \sqrt{D}$.



L'ordonnée du point A, obtenue pour la valeur de $\log J_0$ au temps t_0 , est en effet égale à :

$$\log J_0 = -\frac{1}{2} \log t_0 - \frac{1}{2} \log \pi + \log C_0 \sqrt{D}$$

La connaissance de C_0 par une méthode appropriée permettrait alors la détermination de \mathcal{D} . C'est, sous une autre présentation, la méthode utilisée par Hans van der Sloot, qui utilise l'hypothèse simplificatrice du milieu semi-infini et une approche expérimentale de C_0 par un test spécifique ("availability test") pour déterminer la valeur de \mathcal{D} .

D.2.2 Modèle tridimensionnel

Nous proposons ici de solutionner le cas de manière plus générale par une résolution du problème de diffusion tridimensionnelle.

La solution de ce problème a été proposée en 1931 par Albert B. Newman. Définissant la série $S(a)$ suivante :

$$S(a) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(2i-1)^2} \exp \left[-(2i-1)^2 \frac{\mathcal{D}t}{a^2} \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right]$$

et les séries analogues $S(b)$ et $S(c)$.

La fraction $E = \frac{m}{m_0}$ de soluté encore contenue dans le solide à l'instant t (m est la masse de soluté contenue, m_0 est la valeur initiale de m), est donnée par $E = S(a) \cdot S(b) \cdot S(c)$.

La série S contient théoriquement un nombre infini de termes. Elle converge cependant rapidement, c'est-à-dire qu'un nombre raisonnable de termes est suffisant pour calculer S avec une bonne précision, pour des valeurs de $\frac{\mathcal{D}t}{a^2}$ assez grandes. Par exemple, pour $\mathcal{D} = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $a = 10^{-2} \text{ m}$, le nombre de termes suffisant reste inférieur à 1 000, si $t > 10^4 \text{ s}$.

On obtient le flux $J(t)$ en $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$: $J(t) = \frac{1}{S} \left(-\frac{dm}{dt} \right)$

où S est la surface totale de contact.

$$S = 8(ab + bc + ca) \text{ et } m = V C_0 E(t)$$

où $V = 8abc$ est le volume du solide.

Alors : $J = -\frac{V}{S} C_0 \frac{dE}{dt}$ en $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

avec $\frac{dE}{dt} = S(a)S(b) \frac{dS(c)}{dt} + S(b)S(c) \frac{dS(a)}{dt} + S(c)S(a) \frac{dS(b)}{dt}$

où $S(a) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=1}^{1000} \frac{1}{(2i-1)^2} \exp \left[-(2i-1)^2 \frac{\mathcal{D}t}{a^2} \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right]$

$$\text{et } \frac{dS(a)}{dt} = -\frac{2\mathcal{D}}{a^2} \sum_{i=1}^{1000} \exp \left[-(2i-1)^2 \frac{\mathcal{D}t}{a^2} \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right]$$

et les séries analogues $S(b)$, $S(c)$, $\frac{dS(b)}{dt}$ et $\frac{dS(c)}{dt}$

Nous rapportons par exemple, dans la figure page suivante, les résultats de la résolution du modèle tridimensionnel. Cette figure est obtenue dans le cas du relargage d'un soluté présent dans un cube d'arête $2a$ (en m).

La fraction relargée $E = \frac{m}{m_0}$ est représentée en fonction du temps, exprimé sous la forme adimensionnelle $t \times \mathcal{D}/a^2$.

La courbe tracée permet de connaître l'évolution de la quantité relarguée pour toute valeur de \mathcal{D} et de a . On peut, par exemple, déterminer le temps $t_{1/2}$ qui correspond au relargage de la moitié du contenu relargable :

$$t_{1/2} = \frac{0,034 \cdot a^2}{\mathcal{D}} \text{ (secondes)}$$

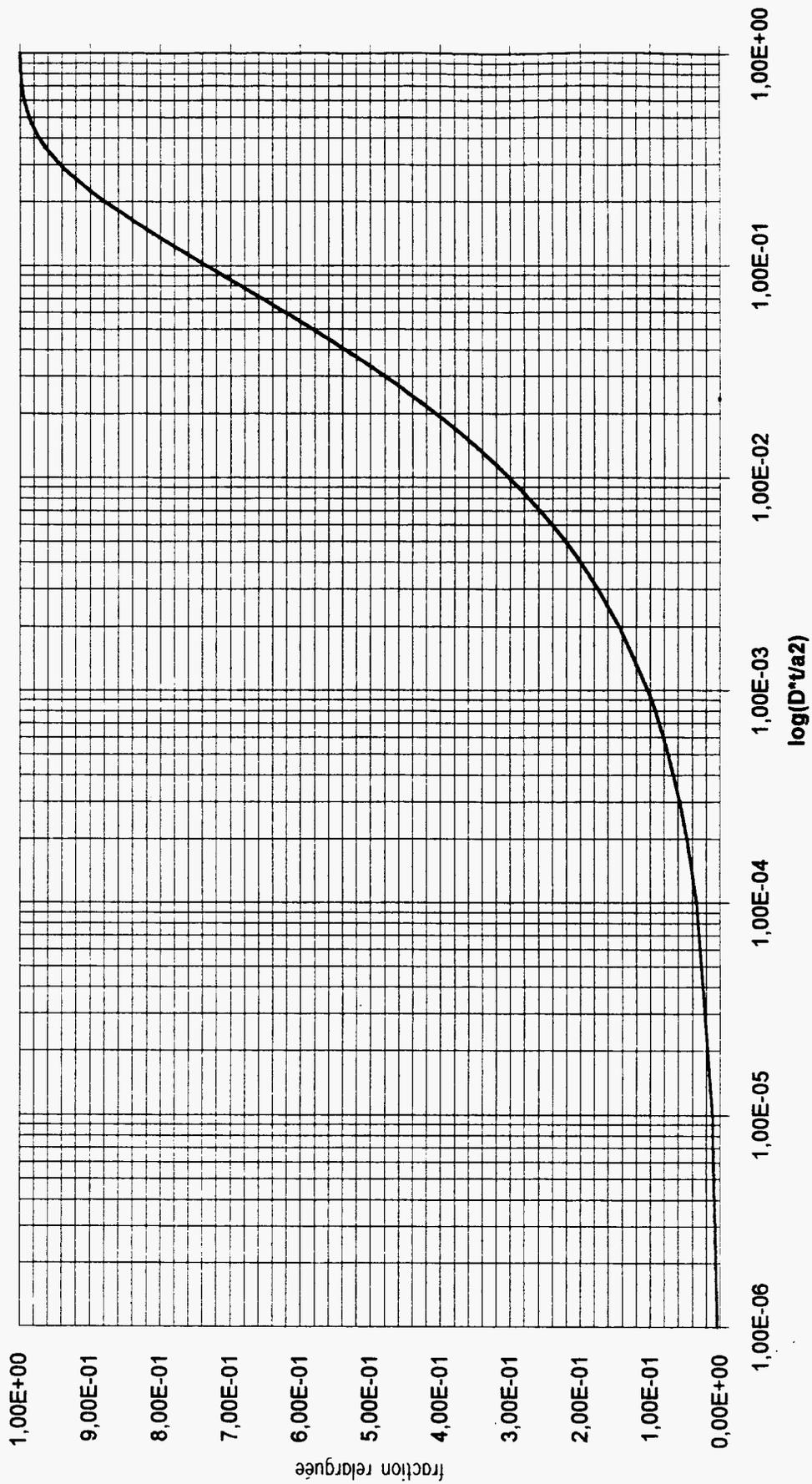
La quantité m relarguée s'obtient facilement :

$$m(t) = m_0 E(t)$$

avec $m_0 = C_0 V$ où $V = 8a^3$.

Dans le cas d'un cube d' 1 m^3 , le temps de demi-extraction d'une espèce telle que le sodium ayant un coefficient de diffusion de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ serait de 984 jours, soit environ 2 ans, 8 mois et 2 semaines.

Relargage diffusif pour un cube



D.3 VÉRIFICATION ET IDENTIFICATION DES PARAMÈTRES DU MODÈLE : ÉTUDES EN RÉACTEUR CONTINU

Deux paramètres caractérisent le comportement d'un soluté : \mathcal{D} et C_0 . C_0 représente la concentration mobilisable initialement présente dans le solide, modélisable pour le relargage diffusionnel. Si la durée du phénomène est suffisante, la quantité $C_0.V$ sera relarguée.

Il faut distinguer cette grandeur du contenu total, car seule une fraction de ce dernier peut être mobilisable. En tout état de cause, C_0 ne peut être connu a priori. On admet en général que cette valeur est obtenue (ou approchée) par un test spécifique (Availability Test, d'ECN, ou par analogie X 31-210, de l'INSA).

Pour notre part, nous avons cherché à déterminer les deux paramètres \mathcal{D} et C_0 , pour le cas du relargage du sodium. Pour cela, une méthode d'optimisation (méthode de Rosenbrock) permet de minimiser l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation en faisant varier les valeurs des paramètres C_0 et \mathcal{D} .

Dans le plan des deux variables (C_0, \mathcal{D}), le minimum de la fonction d'écart

$$f(\mathcal{D}, C_0) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{\text{sim}} - C_{\text{exp}}}{C_{\text{exp}}} \right)^2$$

correspond théoriquement à la meilleure valeur des paramètres (C_{sim} et C_{exp} sont les concentrations des n lixiviats obtenues par simulation et expérimentalement).

D.3.1 Etudes en réacteur continu

Des premières études de validation du modèle diffusionnel ont été menées en utilisant des échantillons de mortier contenant des ajouts de chlorure de sodium.

Pour ces études, l'échantillon de mortier a la forme d'un cylindre, dont seule la face supérieure est en contact avec la solution de lixiviation. La diffusion est unidirectionnelle. La solution de lixiviation est renouvelée en continu et l'ensemble de l'appareil a un fonctionnement automatique.

La modélisation développée dans le cas plus général d'une diffusion tridimensionnelle est ici simplifiée :

- Dans le cas où l'hypothèse du milieu semi-infini est encore valide, l'expression de $J(t)$ reste bien sûr la même :

$$J(t) = C_0 \left(\frac{\mathcal{D}}{\pi t} \right)^{1/2}$$

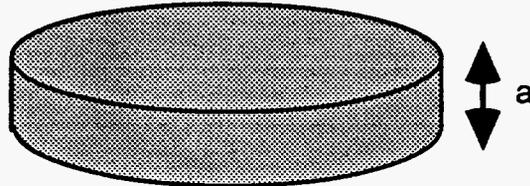
- Dans le cas où cette hypothèse n'est plus valide, nous aurons :

$$J(t) = -\frac{V}{S} C_0 \frac{dE}{dt}$$

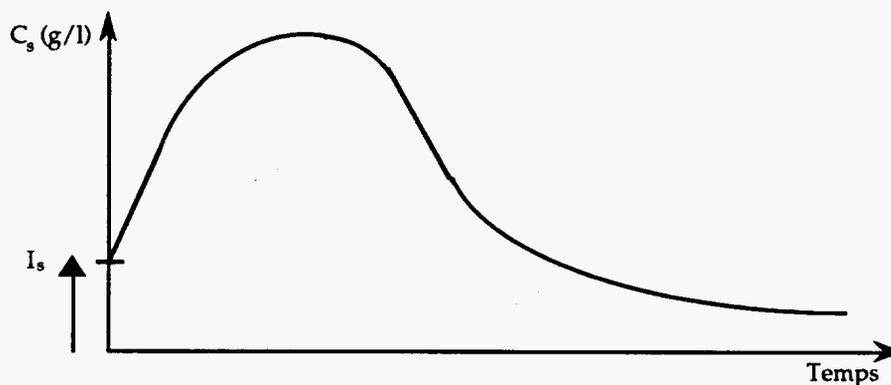
avec $E = S(a)$, où la série $S(a)$ est donnée par :

$$S(a) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{(2i-1)^2} \exp \left[-(2i-1)^2 \frac{Dt}{a^2} \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 \right]$$

où a est ici l'épaisseur de l'échantillon :



Pour cette étude en réacteur continu ouvert, la part de relargage due au lessivage initial de surface peut être prise en compte par le modèle : cette contribution est équivalente à une concentration initiale de la solution de lixiviation (lessivage instantané). Cette concentration peut alors être représentée par un signal Dirac d'intensité I_s (en g/l), appliquée au temps $t = 0$.



Allure de la concentration C_s du lixiviat

L'intégrale de la courbe ci-dessus représente la quantité de soluté relarguée.

Aux équations constitutives du modèle diffusionnel s'ajoute l'équation bilan matière dans la solution de lixiviation :

$$Vl \frac{dC_s(t)}{dt} = S J(t) - Q C_s(t)$$

$C_s(t)$ Concentration de la solution de lixiviation.

Vl Volume de solution dans le réacteur.

Q Débit d'alimentation de la solution.

S Aire de l'interface solide-liquide.

$J(t)$ Flux diffusionnel du soluté.

Pour les calculs de simulation, nous avons intégré cette dernière équation par la méthode Runge-Kutta d'ordre 4.

D.3.1.1 Description du dispositif expérimental

L'expérience de diffusion est mise en œuvre selon le schéma du réacteur décrit ci-après.

Le débit volumique constant Q d'eau déminéralisée alimente en continu le réacteur et le même débit Q le quitte.

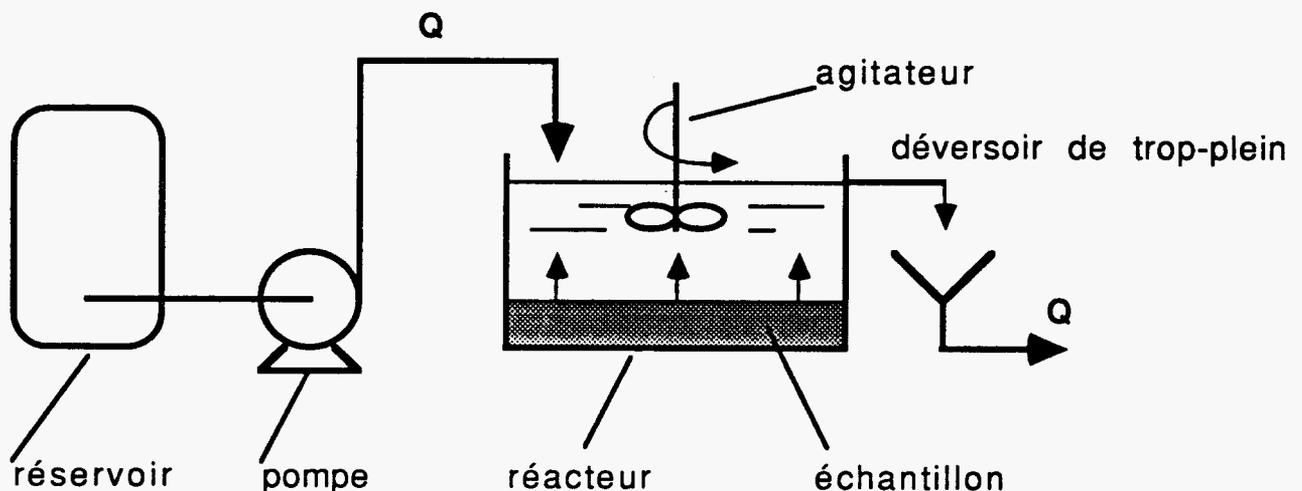
Dans le volume V de liquide du réacteur, le mortier relargue les solutés par la surface S . Le volume de liquide est agité en continu (parfaitement agité). Les pertes par évaporation sont très limitées et considérées comme nulles.

L'évolution de la concentration du soluté, $cs[t]$, dans le liquide contenu dans le réacteur peut permettre de vérifier le mécanisme diffusionnel et permettre l'identification des paramètres du modèle.

D.3.1.2 Diffusion des solutés dans le solide

Les essais consistent à mesurer la quantité de soluté relarguée au cours du temps par l'échantillon solide dans un volume V de liquide. Le dispositif expérimental comprend (voir ci-dessous) :

- Un réacteur avec déversoir de trop-plein,
- une pompe,
- un agitateur,
- l'échantillon de mortier,
- un réservoir d'alimentation.



D.3.1.3 Préparation des échantillons de mortier

Pour les essais de lixiviation, nous avons préparé deux compositions de mortier, repérées ensuite conformément aux notations employées dans le tableau page suivante.

Composant	Mortier I	Mortier II
Ciment CPA 55, g	738	600
Sable Fontainbleau, g	738	600
H ₂ O, g	325	315
NaCl, g	-	300
Total, g	1801	1815

Les gâchées ont été préparées au moyen d'un malaxeur.

Après la solidification et le séchage à l'air du mortier (pendant 28 jours dans un moule de diamètre 89 mm), on y découpe des échantillons avec une scie. Ces échantillons sont cylindriques, avec une épaisseur l choisie.

A l'exception d'une face de surface S qui sera en contact avec le liquide, une feuille de polyéthylène est collée sur la surface circulaire avec une colle époxy type "Araldite". Le transfert de matière n'est ainsi possible que par une seule face de surface S , dans une direction orthogonale à cette dernière.

Après le séchage de la colle (24 heures), l'échantillon peut être immergé au fond du réacteur, avec la surface S orientée vers le haut.

D.3.1.4 Appareillages

- Réacteurs

Les réacteurs sont cylindriques, en plastique (PVC). Chacun est prévu avec un trop-plein pour l'élimination du volume excédentaire en liquide. La hauteur de l'emplacement du trop-plein et les volumes immergés des corps introduits (échantillon de mortier, agitateur, sondes etc...) déterminent le volume V occupé par le liquide au-dessus de l'échantillon, qui varie donc pour chacun des essais.

Le trop-plein permet le maintien rigoureusement constant du volume V du liquide dans le réacteur si on évite la modification des volumes immergés des corps introduits dans le liquide une fois l'essai commencé.

Pour éviter les pertes de liquide par évaporation, les réacteurs sont couverts avec une feuille de polyéthylène.

Le volume total des réacteurs est de l'ordre de 700 ml.

- **Agitateurs**

Les agitateurs utilisés doivent fonctionner sans interruption pendant toute la durée des essais (quelques jours) et assurer une bonne agitation afin de réaliser les conditions d'homogénéisation de la phase liquide (supposée parfaitement agitée).

- **Pompe**

La pompe utilisée tout au long des essais doit fournir un débit Q constant et continu pour l'alimentation du réacteur.

Pendant les essais, nous avons utilisé une pompe programmable permettant d'obtenir de petits débits (2 ml/min) avec une très bonne stabilité (précision supérieure à 0,5 %).

L'étalonnage des débits a été réalisé par mesure volumique pour les deux têtes de la pompe.

D.3.1.5 Prélèvement des échantillons de solution

Deux techniques de prélèvement ont été employées :

1. Le prélèvement direct de 2 ml de la solution du réacteur, immédiatement diluée. La méthode est applicable pour des concentrations élevées en soluté, quand une dilution pour l'analyse est possible. Ainsi, les volumes directement prélevés restent très petits par rapport au volume V ($< 0,5\%$) et la perturbation produite reste sans conséquence pour le régime de fonctionnement du réacteur. Les données des concentrations sont, dans ce cas-là, des mesures instantanées.

2. Le prélèvement par collecte, pendant 16 minutes, du débit Q , à la sortie du réacteur (8 minutes avant et 8 minutes après le temps t). Cette méthode est nécessaire quand la solution dans le réacteur est diluée. Elle permet ainsi d'éviter les perturbations du régime de fonctionnement du réacteur par prélèvement direct, mais les mesures de concentration sont alors des moyennes sur 16 minutes de la concentration dans le volume V de liquide. Au fur-et-à-mesure que la durée depuis le début de l'essai augmente, les variations en concentration diminuent et la valeur moyenne mesurée donne une précision suffisante.

D.3.1.6 Paramètres suivis

- **Le pH**

Les valeurs du pH de la solution de volume V du réacteur ont été suivies et notées périodiquement pour quelques essais.

- **Le débit**

Le débit Q d'évacuation de la solution du réacteur, égal au débit Q d'alimentation du réacteur en régime permanent (situation respectée pendant tous les essais), a été déterminé pendant les essais par la méthode volumique.

- **Le volume V_l du liquide dans le réacteur**

Après l'interruption de l'expérience et enlèvement des corps immergés dans le réacteur (échantillon, agitateur, électrodes, etc...) le volume de solution V_l a été mesuré à l'aide d'une éprouvette graduée.

- **Les dimensions des échantillons**

Chaque échantillon a été mesuré (diamètre, hauteur) et pesé avant et après la lixiviation (avant et après séchage à l'étuve).

- **La concentration de soluté en solution**

Dans tous les essais la concentration en Na^+ a été déterminée par absorption atomique.

Pour les chlorures, deux techniques ont été utilisées :

1. La chromatographie ionique.
2. Le dosage potentiométrique.

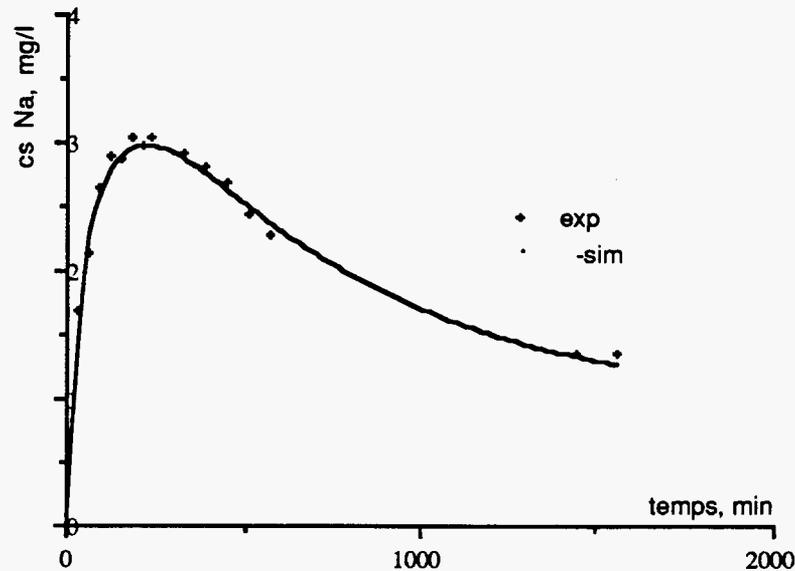
D.3.1.7 Diffusion des solutés

- **Echantillon mortier I**

L'échantillon de mortier sans NaCl ajouté a une épaisseur de 20 mm. Il a été soumis à une lixiviation pendant 1 560 min dans un volume $V = 540$ ml, pour un débit d'eau de 2,15 ml/min.

A partir des concentrations de Na^+ analysées dans la solution, la simulation optimale pour le relargage de Na^+ est obtenue pour les valeurs des paramètres :

$$\begin{aligned} C_0 &= 0,35 \text{ g/l} \\ \mathcal{D} &= 9,94 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ I_s &= 0,000075 \text{ g/l} \end{aligned}$$



La valeur de la quantité lessivée (modélisée par un signal Dirac) représente 0,09 % de la quantité lixiviable totale de Na⁺ de l'échantillon.

Par rapport à la valeur du "temps de séjour" de l'eau dans le réacteur (250 min), il faut considérer deux périodes :

1. La première quand a lieu l'élimination de l'influence du flux de lessivage (signal Dirac) dans le réacteur.

2. La seconde, pour des temps supérieurs à 5 fois le "temps de séjour", quand la fraction des molécules initialement présentes est inférieure à 1 % et que la contribution du flux de diffusion est donc prépondérante.

Le nombre de données expérimentales pour la deuxième période ($t > 1\,250$ min) est insuffisant.

Il faut remarquer qu'il existe une certaine quantité de NaCl relargable même dans un mortier où nous n'avons pas rajouté de NaCl ($c_0 = 0,35$ g/l).

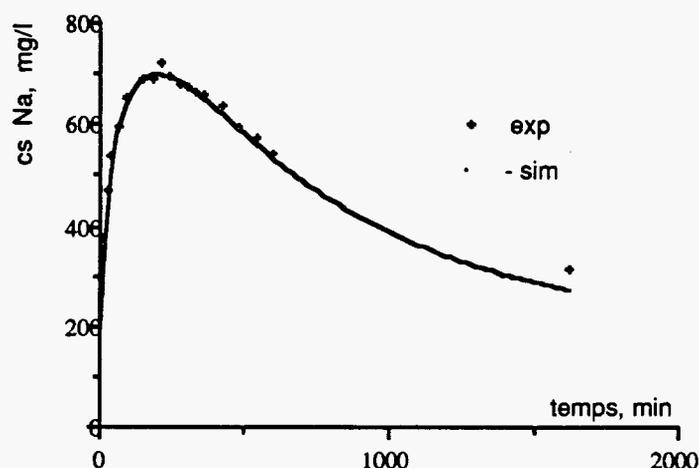
• Echantillon mortier II.1

L'échantillon 1 du mortier II, concentré en NaCl, a une épaisseur de 8 mm. Il a été soumis à la lixiviation pendant 1 620 min, dans un volume $V = 620$ ml et avec un débit $Q = 2,15$ ml/min.

Trois analyses de concentration de Cl⁻ montrent que les ions Na⁺ et Cl⁻ restent en proportions équimolaires.

Nous présentons ci-après les résultats de la recherche numérique pour le comportement de Na⁺ :

$$\begin{aligned} C_0 &= 63,3 \text{ g/l} \\ \mathcal{D} &= 1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \\ I_s &= 0,19 \text{ g/l} \end{aligned}$$



La deuxième période commence à $t > 1\,400$ min.

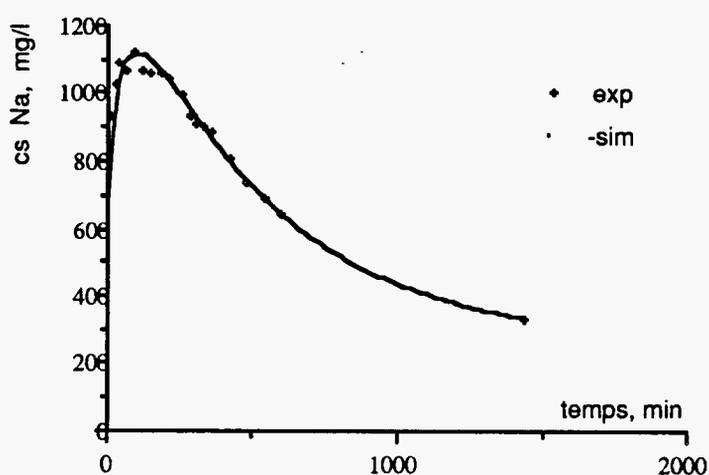
La valeur du signal Dirac représente ici 3,74 % de la quantité lixiviable de Na^+ .

• **Echantillon mortier II.2**

L'échantillon a une épaisseur de 20 mm et a été soumis à l'action de l'eau ($V = 540$ ml) pendant 1 440 min. Pour le débit $Q = 2,15$ ml/min, la deuxième période commence pour $t > 1\,250$ min.

Nous avons vérifié sur quelques prélèvements que les concentrations molaires des ions Cl^- et Na^+ restent très proches l'une de l'autre. Nous obtenons ici :

$$\begin{aligned} C_0 &= 92,7 \text{ g/l} \\ \mathcal{D} &= 9,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ I_s &= 0,67 \text{ g/l} \end{aligned}$$



La valeur du signal Dirac représente 3,14 % de la quantité lixiviable de Na^+ de l'échantillon.

• Echantillon mortier II.3

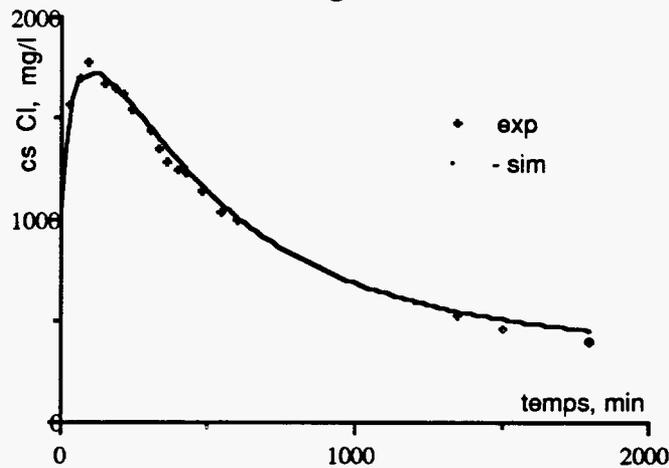
Dans les conditions expérimentales $V = 550$ ml et $Q = 2,15$ ml/min, l'échantillon, d'une épaisseur de 20 mm, a été soumis à la lixiviation pendant 1 800 min.

Dans la figure ci-dessous nous présentons la simulation du comportement du Cl^- avec les paramètres :

$$C_0 = 143,3 \text{ g/l (4,04 mol/l)}$$

$$D = 9,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$I_s = 1,04 \text{ g/l}$$

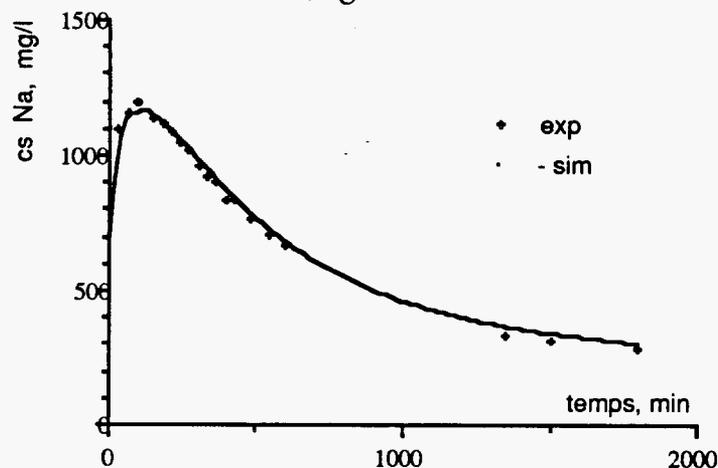


et dans la figure page suivante, nous montrons le résultat de la simulation de la concentration de Na^+ :

$$C_0 = 103,3 \text{ g/l (4,5 mol/l)}$$

$$D = 8,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$I_s = 0,7 \text{ g/l}$$



La deuxième période commence après 1 500 min.

La valeur du signal Dirac représente 3,86 % du Na^+ lixiviable et 3,21 % du Cl^- lixiviable de l'échantillon. On peut observer que les ions Na^+ et Cl^- ont des comportements sensiblement voisins.

• Echantillon mortier II.4

L'échantillon, d'une épaisseur de 20 mm, a été soumis, pendant 10 minutes, à une opération de lavage (rinçage) de sa surface et, après enlèvement de cette solution, soumis à la lixiviation ($V = 545$ ml, $Q = 2,15$ ml/min) pendant 2 880 min. La concentration de la solution de lavage (500 ml) est :

$\text{Na}^+ : c = 1,025$ g/l (3,97 % de la quantité lixiviable),

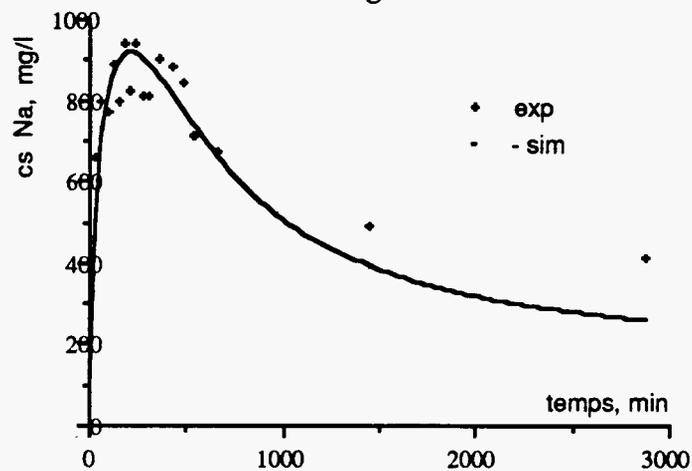
$\text{Cl}^- : c = 1,3$ g/l (4,56 % de la quantité lixiviable).

Dans la figure ci-après, nous présentons la simulation du comportement de Na^+ avec les paramètres :

$C_0 = 103,7$ g/l

$\mathcal{D} = 1,0 \times 10^{-10}$ m²/s

$I_s = 0,1035$ g/l

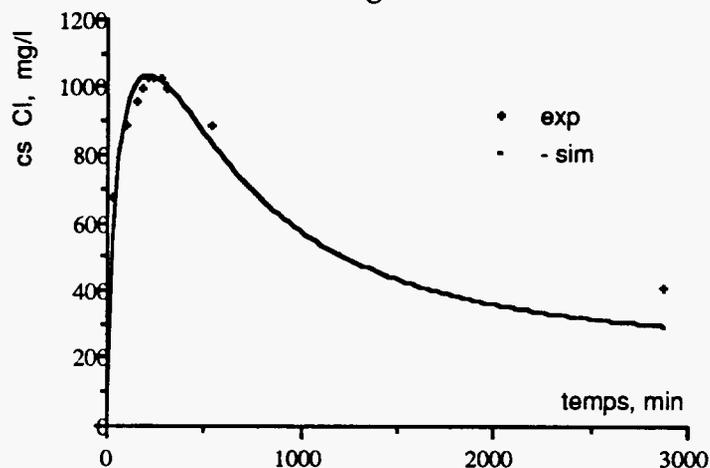


et dans la figure suivante est représentée la simulation du comportement du Cl^- avec :

$C_0 = 114,1$ g/l

$\mathcal{D} = 1,1 \times 10^{-10}$ m²/s

$I_s = 0,106$ g/l



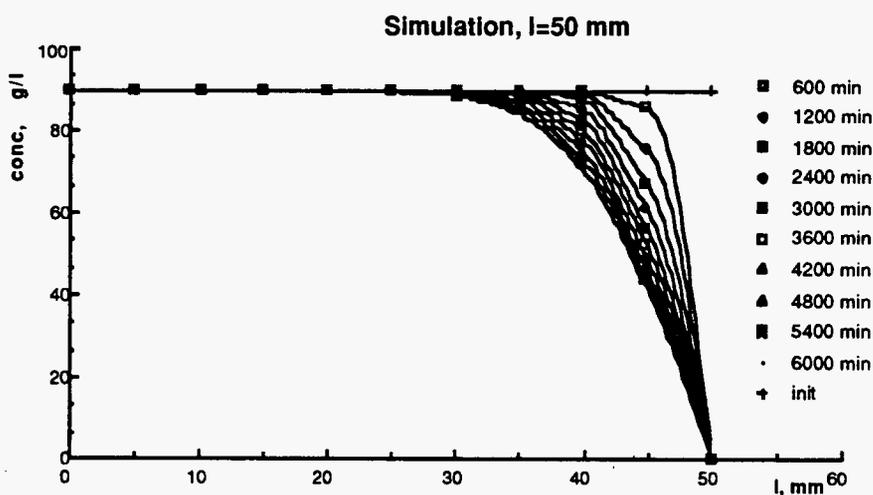
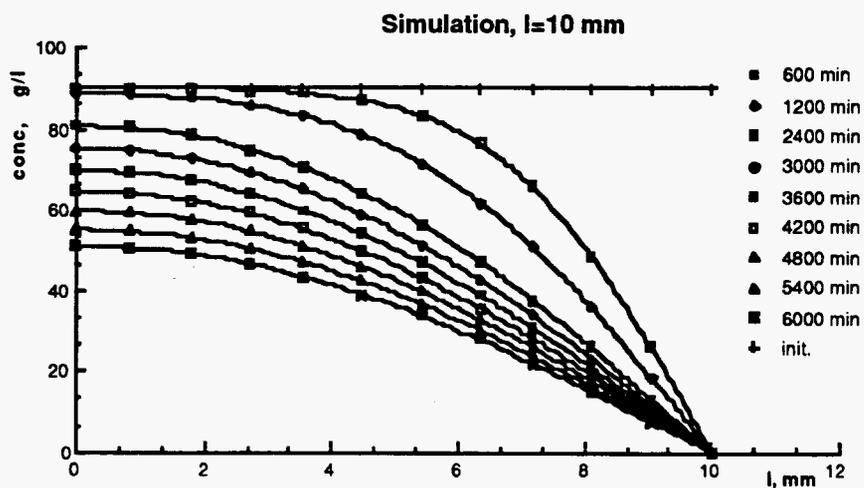
La valeur du signal Dirac représente :

Pour Na^+ : 0,44 % de la quantité de Na^+ lixiviable, après le lavage,
 Pour Cl^- : 0,4 % de la quantité de Cl^- lixiviable, après lavage.

Il faut remarquer ici que le Dirac a une très petite importance si on procède à un lessivage préalable de la surface, ce qui est en parfaite concordance avec le modèle proposé.

Remarque : Les profils de concentration en Na^+ (pour deux échantillons) obtenus par simulation numérique sont présentés dans les ci-après. Les simulations ont été réalisées pour deux épaisseurs ($l = 10$ mm et $l = 50$ mm) en gardant identiques les autres conditions :

$$\begin{aligned} C_0 &= 90 \text{ g/l} \\ D &= 9,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \\ V &= 500 \text{ ml} \\ Q &= 2 \text{ ml/min} \end{aligned}$$



On peut observer que, pendant la durée de la simulation (6 000 min), la diffusion n'est ressentie que jusqu'à une profondeur de 25 mm, lorsque l'épaisseur de l'échantillon est égale à 50 mm, alors que toute l'épaisseur de l'échantillon est concernée par la diffusion pour l'échantillon d'épaisseur 10 mm.

D.3.1.8 Conclusions

Les tableaux ci-dessous présentent les valeurs obtenues pour \mathcal{D} et C_0 pour l'ensemble de nos essais.

Valeurs pour Na^+

Echantillon	c_0 , g/l	mmol/l	$D \times 10^{11}$, m ² /s
I	0,35	15,4	9,94
II 1	63,3	2753	15
II 2	92,67	4029	9
II 3	103,34	4493	8,1
II 4	103,74	4511	10,2
II 5	75,8	3295	9,8

Valeurs pour Cl^-

Echantillon	c_0 , g/l	mmol/l	$D \times 10^{11}$, m ² /s
II 3	143,28	4036	9,2
II 4	114,08	3213	10,8
II 5	118,2	3329	9,8

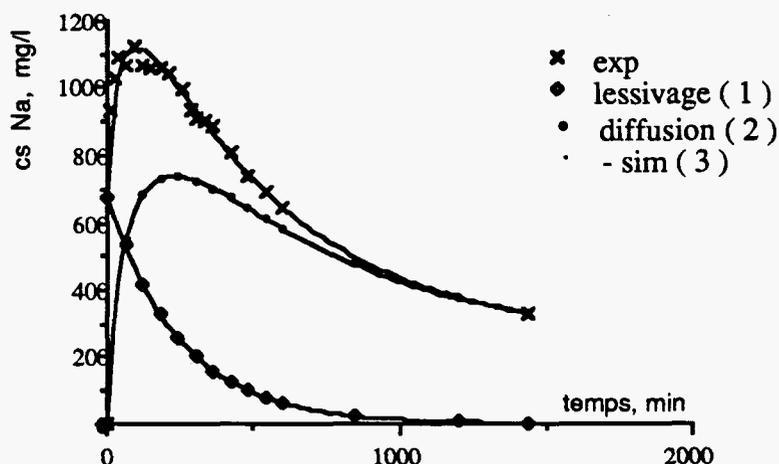
Nous pouvons apporter les conclusions suivantes :

1. Le comportement à long terme à la lixiviation à l'eau du NaCl solidifié dans le mortier peut être considéré comme diffusionnel.

2. Au début de la lixiviation, le flux de soluté obtenu par lessivage à la surface ne peut être négligé. La modélisation de ce flux par un signal Dirac a permis de quantifier le rôle du lessivage, ainsi qu'une meilleure description des résultats expérimentaux.

La contribution du signal, au moment de l'application, reste inférieure à 4 % de la quantité totale lixiviable, pour le mortier II.

Nous pouvons remarquer sur la figure ci-dessous, relative au mortier II.2, que la contribution du lessivage, représentée par la courbe 1 n'est véritablement négligeable qu'après 1 000 min. La courbe 3, somme des courbes 1 et 2 (contribution du flux diffusionnel) rend bien compte des résultats expérimentaux.



3. Les coefficients de diffusion, \mathcal{D} , pour les ions de Na^+ et Cl^- , sont en concordance avec les valeurs de la littérature et très proches l'un de l'autre : $6,31 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $0,31 \times 10^{-11}$ jusqu'à $1,39 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

On peut considérer que c'est l'espèce NaCl qui diffuse dans le solide.

4. La concentration lixiviable calculée, C_0 , reste toujours plus petite que la concentration moyenne totale initialement présente.

Pour le mortier II, on observe une augmentation de C_0 lorsque l'échantillon prélevé est plus proche de la surface de séchage de l'éprouvette, en accord avec le transport diffusionnel pendant le processus de séchage utilisé.

5. Les valeurs C_0 calculées pour les ions Na^+ et Cl^- restent assez proches d'un rapport molaire 1/1. La même constatation s'impose pour les valeurs calculées pour les signaux de lessivage.

6. L'évolution simulée de la concentration du soluté dans le mortier, après le commencement de la lixiviation, montre que l'utilisation de l'hypothèse du solide semi-infini est discutable. L'utilisation de cette hypothèse est inacceptable même pour de petits temps de lixiviation, quand l'épaisseur de l'échantillon est faible inférieure à 1 cm.

Certaines améliorations peuvent être envisagées, tout d'abord en ce qui concerne les techniques et dispositifs expérimentaux :

- On doit prévoir des temps assez longs pour les essais (jusqu'à 10 jours) ;

- Le prélèvement des échantillons de solution doit être fait avec une périodicité constante pendant toute la durée de l'essai ;
- L'enregistrement en continu de certains paramètres (par exemple pH, concentration en ions Cl^- avec électrode spécifique etc...) serait intéressante.

D'autres améliorations peuvent être apportées au modèle numérique utilisé :

- La discrétisation par schéma explicite pose le problème d'un très grand effort de calcul, surtout pour les grandes épaisseurs. D'autres techniques de discrétisation sont envisageables (schéma implicite).
- L'utilisation d'un signal échelon pour la modélisation du flux de lessivage peut être envisagée à la place de Dirac.
- La contribution de l'infiltration de l'eau pourrait être contenue dans le modèle.

Cette approche a été poursuivie et appliquée dans la suite du déroulement de l'étude sur les différents couples déchets réels/liants hydrauliques.

D.3.2 Essais d'interprétation diffusionnelle des tests effectués dans le cadre des programmes A et B réalisés par l'INSA

D.3.2.1 Cas du relargage du sodium

Le comportement diffusionnel du sodium est considéré comme référence par Hans van der Sloot. Aucune interaction chimique ne vient modifier le transfert de matière. Dans son approche, Hans van der Sloot déduit de la valeur du coefficient de diffusion obtenu pour le sodium, un coefficient de tortuosité, qui reflète la structure physique de la matrice solide. Pour chaque autre élément, le rapport du coefficient de diffusion mesuré pour l'élément et de celui obtenu pour le sodium donne un facteur de retard, attribué aux interactions chimiques.

Nous nous sommes donc intéressés plus particulièrement au relargage du sodium observé lors des essais de lessivage (programmes A et B réalisés par l'INSA) sur les solidifiés contenant les deux types de déchets (REFIOM ou SCORIE).

Huit échantillons, IR, IIR, IIIR, IVR, IS, IIS, IIIS et IVS, contenant des ions Na^+ , ont été soumis au lessivage, selon le protocole prévu et décrit par ailleurs. Pour chaque échantillon, deux essais ont été menés en parallèle pour s'assurer de la reproductibilité des phénomènes.

Pour interpréter les résultats, nous avons considéré le flux moyen J_i (en $\text{mg m}^{-2} \text{s}^{-1}$) de sodium obtenu pendant chaque période de contact (entre les temps t_i et t_{i+1} , suivant les valeurs de $t_{i+1} = 6 \text{ h}, 24 \text{ h}, 48 \text{ h}, 4 \text{ j}, 8 \text{ j}, 16 \text{ j}, 32 \text{ j}, 64 \text{ j}$).

Une première observation, nettement apparente dans les tableaux suivants faisant apparaître les valeurs expérimentales des flux moyens, confirme l'excellente reproductibilité des phénomènes.

	IR		IIR		IIIR		IVR	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$\log J_1$	-0,07	-0,09	0,14	0,09	0,14	0,12	-0,12	-0,13
$\log J_2$	-0,60	-0,61	-0,56	-0,47	-0,41	-0,42	-0,63	-0,70
$\log J_3$	-0,92	-0,93	-0,87	-0,90	-0,80	-0,79	-0,93	-0,97
$\log J_4$	-1,14	-1,16	-1,15	-1,20	-1,07	-1,04	-1,18	-1,22
$\log J_5$	-1,47	-1,53	-1,56	-1,62	-1,37	-1,73	-1,51	-1,59
$\log J_6$	-2,15	-2,21	-2,14	-2,25	-2,19	-2,19	-2,19	-2,27
$\log J_7$	-2,75	-2,84	-2,51	-2,88	-2,67	-2,69	-2,84	-2,88
$\log J_8$	-2,99	-3,07	-3,51	-3,22	-3,05	-3,15	-3,22	-3,35

	IS		IIS		IIIS		IVS	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$\log J_1$	0,49	0,49	0,42	0,48	0,56	0,54	0,53	0,52
$\log J_2$	-0,15	-0,10	0,03	-0,17	-0,14	-0,07	-0,10	-0,03
$\log J_3$	-0,37	-0,32	-0,41	-0,37	-0,36	-0,32	-0,20	-0,28
$\log J_4$	-0,63	-0,59	-0,64	-0,57	-0,54	-0,50	-0,43	-0,42
$\log J_5$	-0,84	-0,86	-0,81	-0,84	-0,79	-0,75	-0,69	-0,71
$\log J_6$	-1,15	-1,15	-1,07	-1,10	-1,11	-1,12	-0,99	-1,00
$\log J_7$	-1,46	-1,50	-1,37	-1,35	-1,51	-1,48	-1,31	-1,34
$\log J_8$	-1,75	-1,80	-1,66	-1,65	-1,85	-1,84	-1,82	-1,68

• **Représentation graphique des résultats**

Nous avons choisi la représentation $\log J/\log t$ pour traduire les résultats car elle est très efficace et très sensible pour juger de la qualité de la description des phénomènes par le modèle diffusionnel.

En effet, au début du processus et à l'exclusion du premier point, où la part du flux due au phénomène de lessivage initial peut avoir une influence, l'hypothèse du milieu semi-infini reste valable, et :

$$J(t) = C_0 \left(\frac{\mathcal{D}}{\pi t} \right)^{1/2}$$

$$\log J = \log C_0 + \frac{1}{2} \log \mathcal{D} - \frac{1}{2} \log \pi - \frac{1}{2} \log t$$

Le graphe $\log J/\log t$ est alors une droite de pente $-1/2$.

Pour chaque période $[t_i, t_{i+1}]$, le flux moyen J_i , si $J(t)$ est effectivement proportionnel à $t^{-1/2}$, est la valeur de $J(T_i)$, pour $\sqrt{T_i} = \frac{t_{i+1} - t_i}{2(\sqrt{t_{i+1}} - \sqrt{t_i})}$. En effet, par définition :

$$J_i = \frac{\int_{t_i}^{t_{i+1}} J(t) dt}{t_{i+1} - t_i}$$

$$J_i = \frac{C_0 \sqrt{\mathcal{D}}}{\sqrt{\pi}} \frac{\int_{t_i}^{t_{i+1}} \frac{1}{\sqrt{t}} dt}{t_{i+1} - t_i}$$

$$J_i = \frac{C_0 \sqrt{\mathcal{D}}}{\sqrt{\pi}} \frac{2(\sqrt{t_{i+1}} - \sqrt{t_i})}{(t_{i+1} - t_i)} = J(T_i)$$

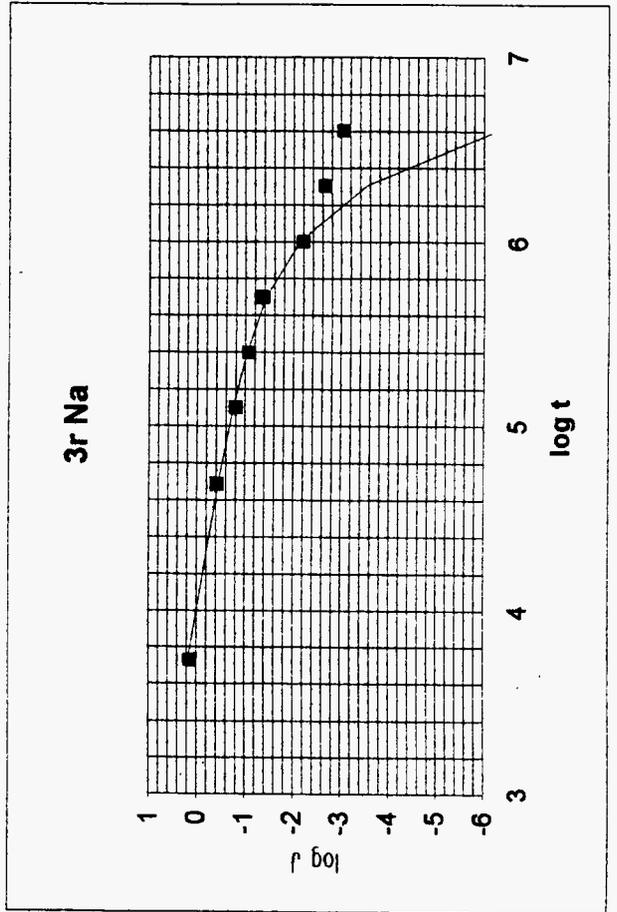
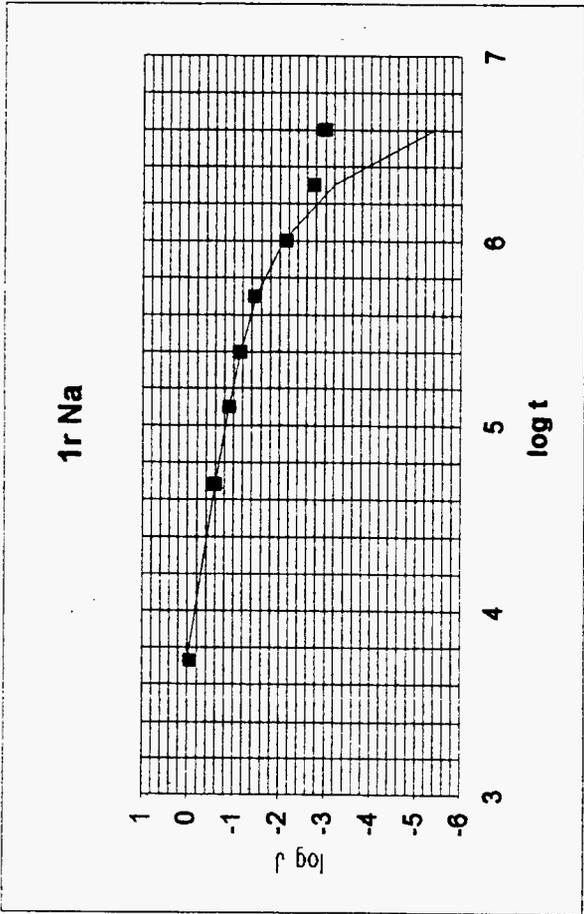
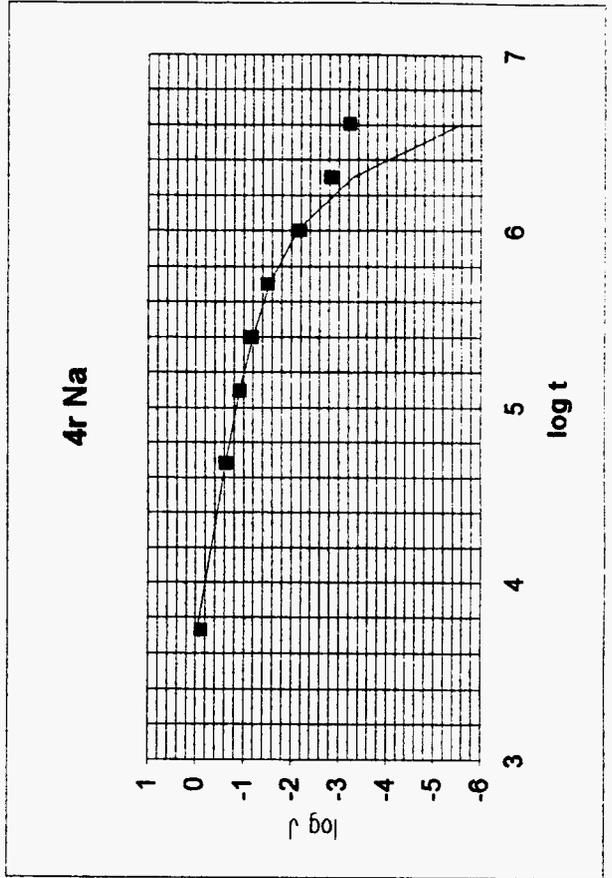
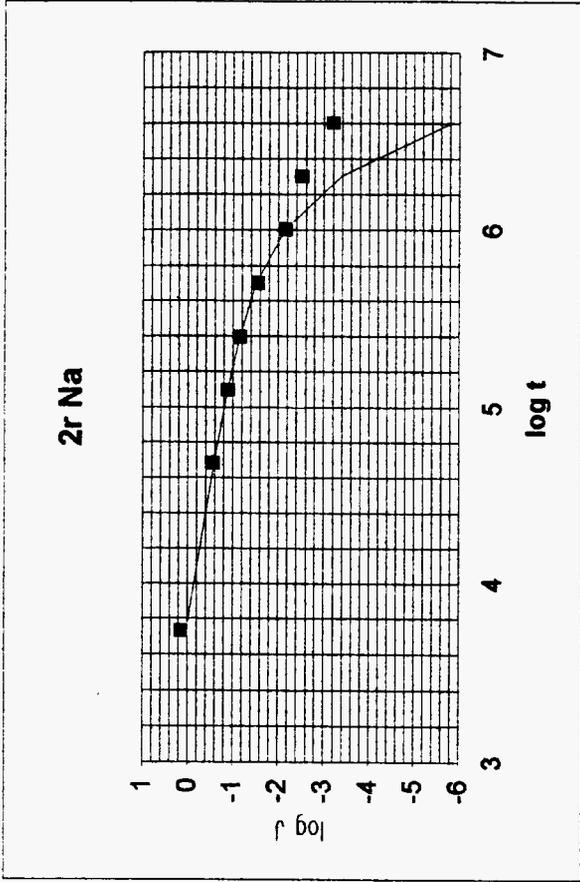
car

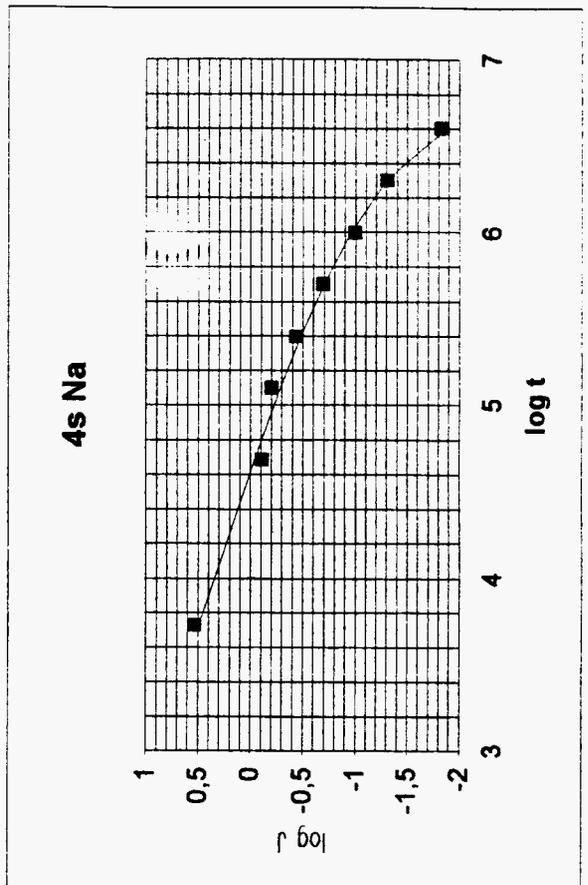
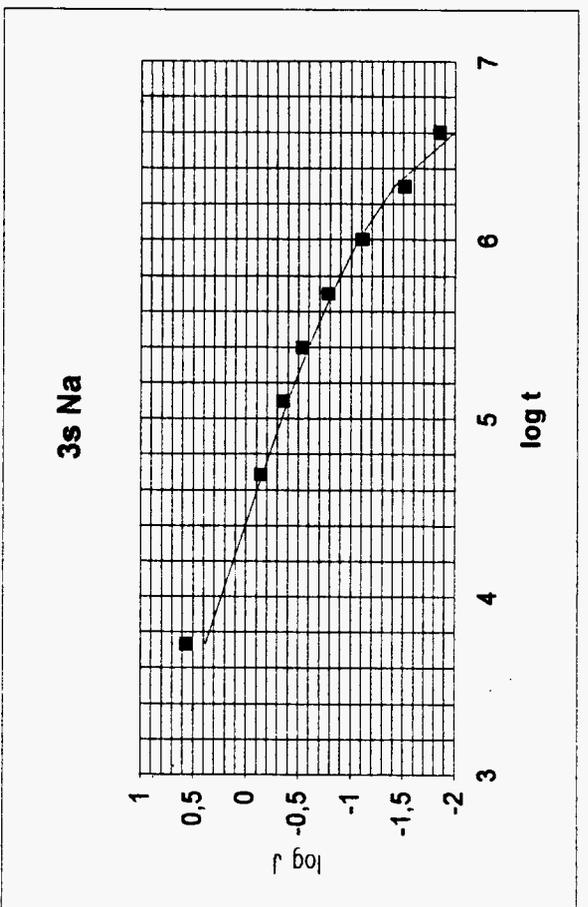
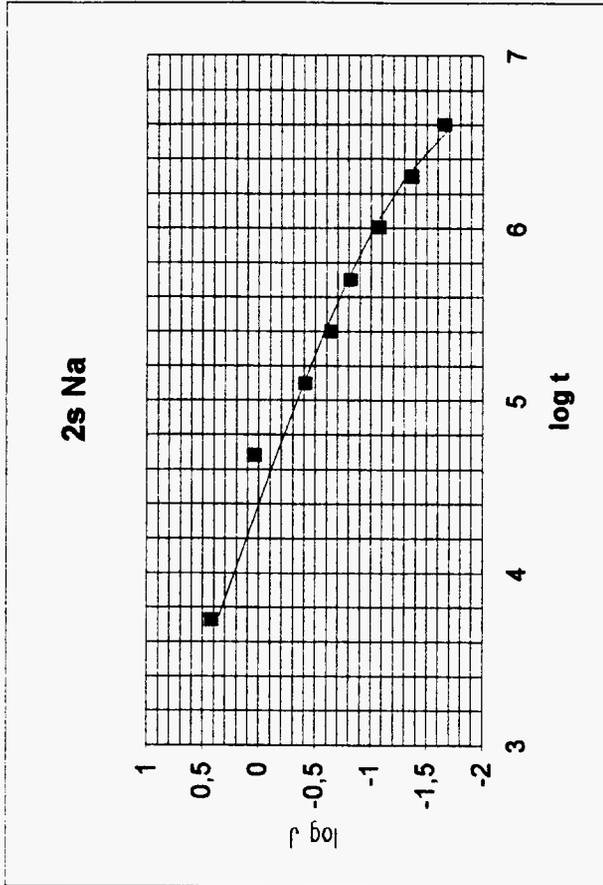
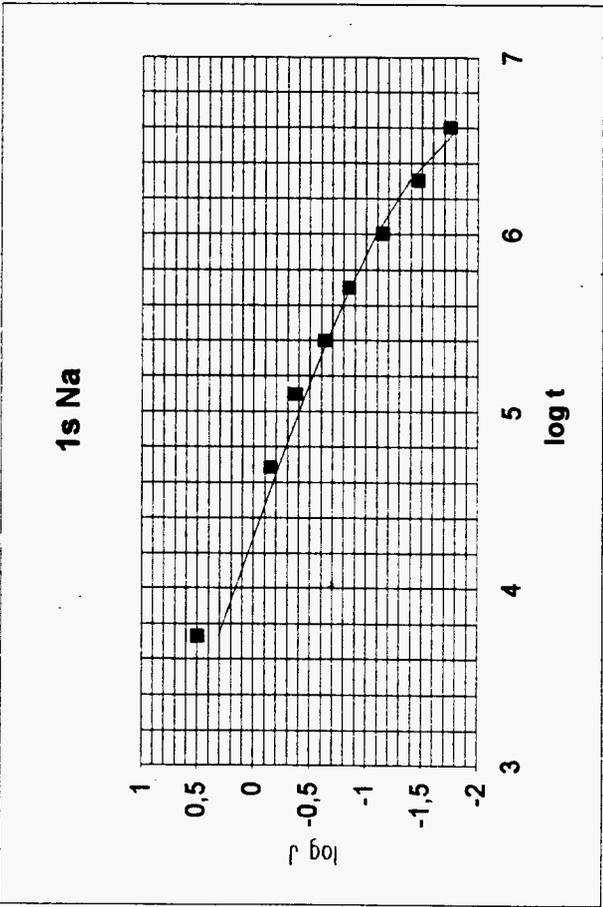
$$J(T_i) = \frac{C_0 \sqrt{\mathcal{D}}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{T_i}} = \frac{C_0 \sqrt{\mathcal{D}}}{\sqrt{\pi}} \frac{2(\sqrt{t_{i+1}} - \sqrt{t_i})}{(t_{i+1} - t_i)}$$

Dans la représentation $\log J/\log t$, chaque point a donc comme abscisse $\log T_i$ et comme ordonnée $\log J_i$ (obtenues expérimentalement ou par simulation).

Les huit figures des deux pages suivantes (1s Na à 4s Na et 1r Na à 4r Na) rapportent les résultats obtenus pour les huit cas étudiés.

Les parties initiales des graphes sont des droites de pente $-1/2$, tant que l'hypothèse du milieu semi-infini reste valide. Il apparaît clairement sur tous les cas que "l'épuisement" au sein du bloc a une influence au-delà d'une trentaine d'heures.

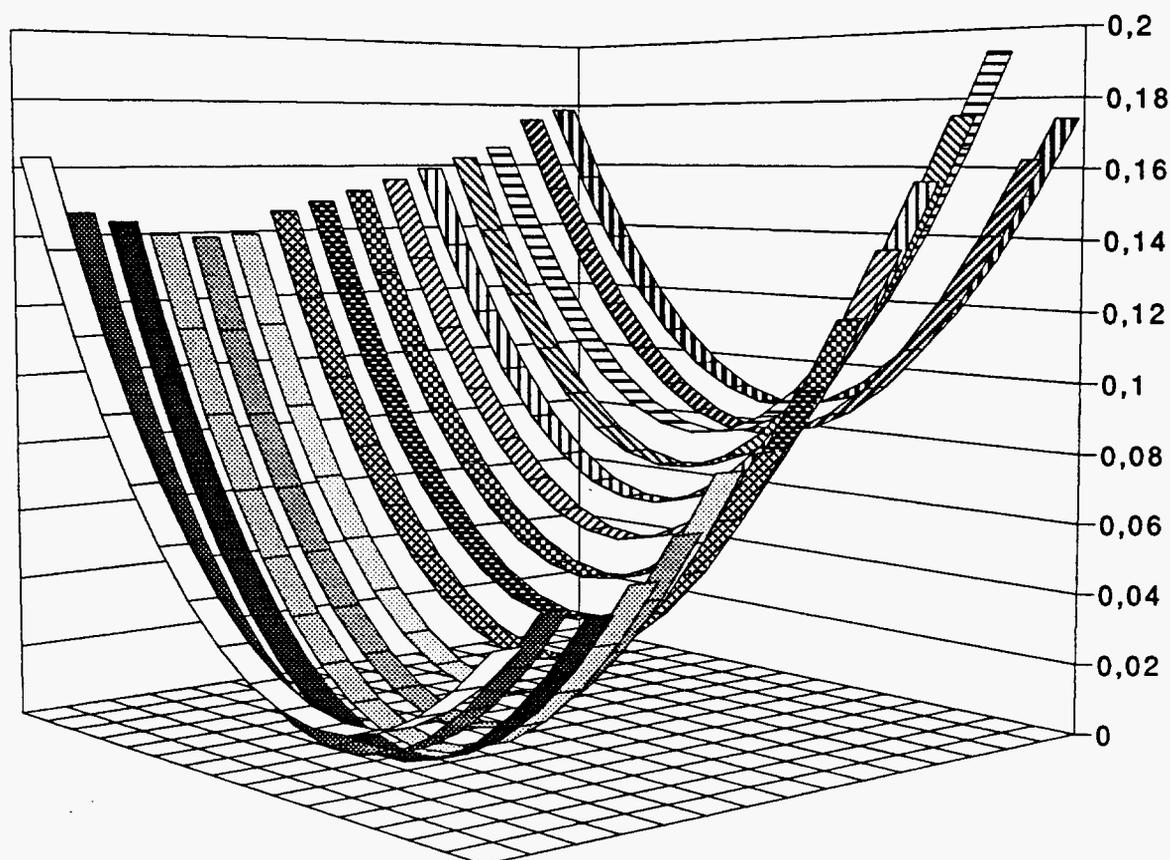




• Détermination des paramètres C_0 et \mathcal{D}

Par la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par la simulation tridimensionnelle, nous avons cherché à confirmer le comportement "diffusionnel" du sodium et à déterminer les valeurs des paramètres C_0 et \mathcal{D} correspondants. Nous avons utilisé la méthode de Rosenbrock décrite précédemment.

Sur la figure ci-dessous, les valeurs de la fonction d'écart $\sum_{i=1}^8 (C_{\text{exp}} - C_{\text{sim}})_i^2$ sont représentées en ordonnée en fonction des valeurs variables de \mathcal{D} et de C_0 . Il existe un minimum pour $\mathcal{D} = 45 \text{ kg/m}^3$ et $\mathcal{D} = 3,15 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.



Le tableau ci-dessous rapporte les valeurs de Co et \mathcal{D} obtenues pour tous les cas :

	Co (kg/m ³)	\mathcal{D} (m ² /s)
IR1	9,77	18,43 10 ⁻¹¹
IR2	9,11	20,17 10 ⁻¹¹
IIR1	9,74	20,3 10 ⁻¹¹
IIR2	10,20	29,9 10 ⁻¹¹
IIIR1	12,91	22,86 10 ⁻¹¹
IIIR2	12,81	24,39 10 ⁻¹¹
IVR1	8,90	18,91 10 ⁻¹¹
IVR2	7,78	19,37 10 ⁻¹¹
IS1	44,7	3,15 10 ⁻¹¹
IS2	44,0	3,81 10 ⁻¹¹
IIS1	53,3	2,96 10 ⁻¹¹
IIS2	51,1	2,26 10 ⁻¹¹
IIIS1	44,9	4,17 10 ⁻¹¹
IIIS2	47,9	4,42 10 ⁻¹¹
IVS1	58,4	4,15 10 ⁻¹¹
IVS2	59,7	3,58 10 ⁻¹¹

Sur les figures 1r Na à 4r Na et 1s Na à 4s Na, les lignes continues représentent le résultat obtenu par simulation tridimensionnelle avec les valeurs de Co et \mathcal{D} optimales dans chaque cas.

La position du premier point expérimental se situe au-dessus de la courbe simulée pour les cas 1s Na et 3s Na. La différence constatée traduit le phénomène de lavage initial. Il semble donc que ce phénomène soit pratiquement imperceptible sur l'ensemble des autres résultats.

• Etude de la sensibilité paramétrique

Une étude de la précision obtenue pour la détermination des valeurs des paramètres Co et \mathcal{D} a été menée pour le cas de l'essai IS. En maintenant constante la valeur du produit $Co\sqrt{\mathcal{D}}$, nous avons fait varier Co et tester la variation obtenue par la simulation correspondante.

Les différences n'apparaissent que sur les points relatifs aux dernières périodes de contact, puisque le flux diffusionnel observé dans le cadre de l'hypothèse du milieu semi-infini ne dépend que de $Co\sqrt{\mathcal{D}}$:

$$\text{En effet : } J(t) = Co\sqrt{\mathcal{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi t}}$$

En acceptant comme valables les simulations qui "gardent" la valeur de $\log J_8$ dans l'intervalle $[-1,9 ; -1,7]$, on obtient :

$$\begin{aligned} Co &= 50 \pm 5 \text{ kg/m}^3 \\ D &= 1,3 \pm 0,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \end{aligned}$$

Pour le cas du relargage du sodium, pour lequel la durée de l'essai (64 jours) est suffisante pour laisser apparaître nettement l'influence de l'épuisement du milieu, on obtient donc la valeur de Co , quantité disponible pour le relargage, avec une précision de l'ordre de 10 %.

• Conclusions

Le relargage du sodium contenu dans les déchets solidifiés est bien décrit par le modèle diffusionnel.

La diffusion du sodium est plus rapide (coefficient de diffusion 3 à 4 fois plus grand) dans les solidifiés contenant des REFIOM que dans ceux renfermant des SCORIES. Cela peut être justifié par la plus grande porosité (observée d'ailleurs par la CAE) des solidifiés "REFIOM".

Le tableau ci-après rapporte les valeurs identifiées de Co et celles obtenues par le test X 31-210, ainsi que le rapport des deux valeurs :

	Co	X 31-210	% Co/X 31-210
IR	9,8	10,2	96
IIR	9,7	10,7	98
IIIR	12,9	11,8	108
IVR	8,9	9,13	97
IS	44,7	82,9	54
IIS	44,0	81,6	65
IIIS	44,9	71,9	63
IVS	58,4	71,4	83

On peut constater que Co identifié est toujours inférieur à celui obtenu par le test X 31-210 (sauf pour IIIR), le rapport entre les deux valeurs variant de 54 à 83 % pour les SCORIES et de 96 à 108 % pour les REFIOM.

Une autre remarque est que si, pour les séries menées sur les "SCORIES", les simulations coïncident jusqu'au terme de l'expérience, pour les séries "REFIOM", le flux mesuré expérimentalement à la fin de l'opération (8è point) reste supérieur à la valeur simulée (tout en étant faible en valeur absolue). Ce qui laisserait penser que, dans ce cas, un flux "résiduel" est observé, alors que le flux diffusionnel identifié est "épuisé". Cette observation mériterait d'être confirmée par un essai de plus longue durée.

D.3.2.2 Résultats concernant les espèces autres que le sodium

Nous rapportons dans ce qui suit les résultats observés pour les espèces suivantes : les ions chlorures, le plomb, l'arsenic et la fraction soluble.

• Ions chlorures

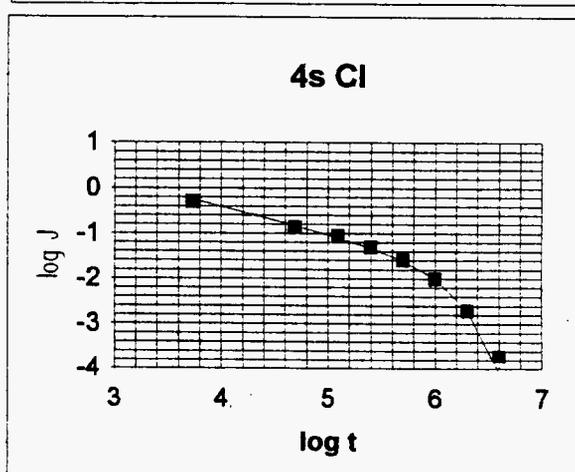
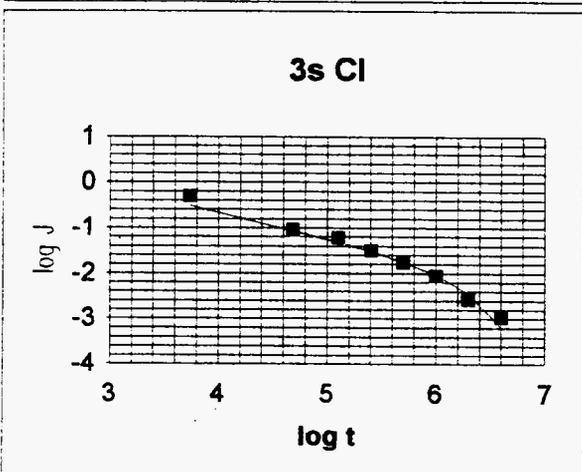
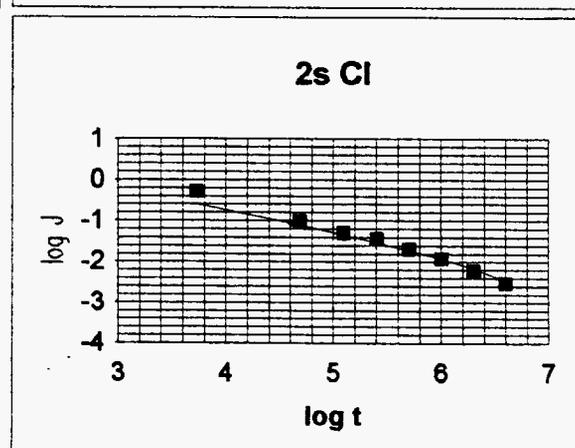
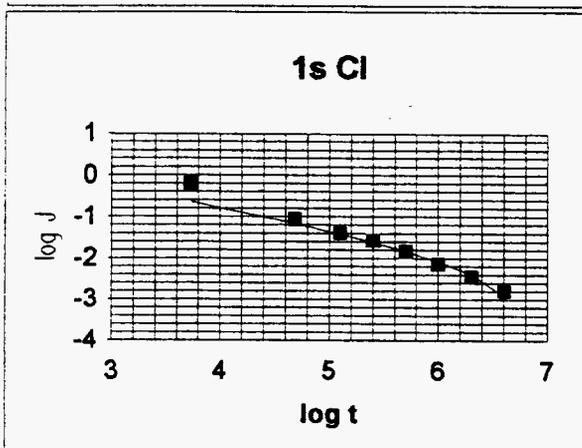
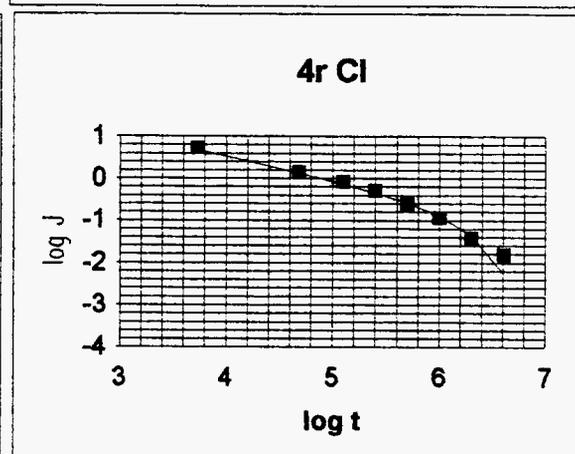
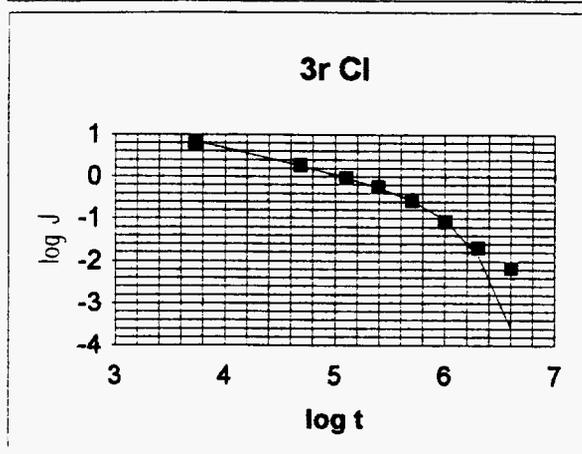
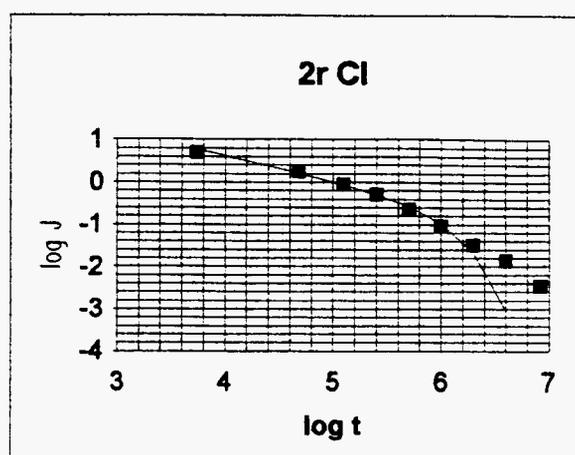
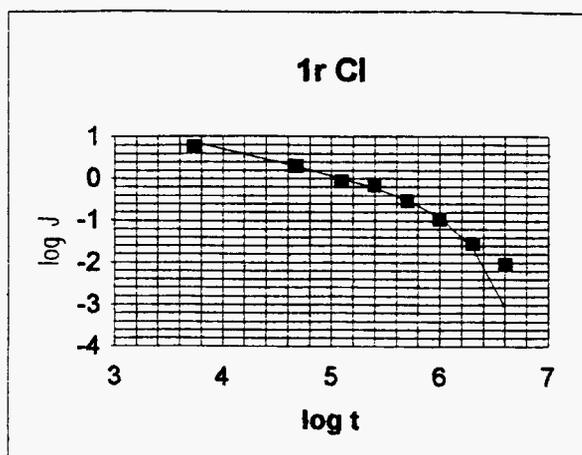
Dans tous les cas, le relargage des ions chlorures peut être bien représenté par le modèle diffusionnel.

Sur les figures correspondantes, la simulation obtenue avec les valeurs optimisées de C_0 et \mathcal{D} , représentée par un trait continu, peut être comparée avec les points représentatifs des essais expérimentaux.

Il faut noter que, de manière analogue aux ions Na^+ , l'effet d'un lavage initial est sensible pour les cas 1s et 3s et que le relargage observé pour les REFIOM présente un flux résiduel après épuisement du flux diffusionnel.

Les valeurs de C_0 et \mathcal{D} correspondantes sont rapportées dans le tableau ci-après :

	C_0 (kg/m ³)	\mathcal{D} (m ² /s)
IR	87,0	11,8 10 ⁻¹¹
IIR	73,8	11,4 10 ⁻¹¹
IIIR	76,2	14,1 10 ⁻¹¹
IVR	74,0	7,28 10 ⁻¹¹
IS	4,68	4,0 10 ⁻¹¹
IIS	7,82	1,75 10 ⁻¹¹
IIIS	5,11	6,0 10 ⁻¹¹
IVS	6,91	11,4 10 ⁻¹¹



- **Plomb**

Les résultats sont rapportés sur les figures correspondantes ; les points noirs et blancs représentent respectivement les deux essais effectués en parallèle.

Les valeurs relevées pour les REFION présentent une très bonne reproductibilité.

Les points sont bien alignés, mais les pentes des droites obtenues ont toutes une valeur comprise entre -0,8 et -0,7, ce qui semble non conforme au modèle diffusionnel. La diminution du flux notée pendant la durée des essais (64 jours) est très supérieure à celle attendue si le relargage était contrôlé par le phénomène diffusionnel.

Pour les essais conduits pour les SCORIES, la reproductibilité est moins bonne. La tendance générale observée est, au contraire, la persistance d'un flux sensiblement constant au cours du temps, après un lavage initial (sauf pour 4s, où le flux continue à diminuer).

Pour le plomb, il semble tout-à-fait clair que la seule approche diffusionnelle reste insuffisante pour modéliser les phénomènes observés. Il est probable que des réactions chimiques de solubilisation du plomb pourraient être mises en évidence et prises en compte dans un modèle qui intégrerait la variation de la solubilité du plomb dans la matrice solide en fonction d'un contexte physico-chimique donné.

- **Arsenic**

Les résultats obtenus sont rapportés dans les figures correspondantes. Les points manquants correspondent à des valeurs inférieures à la limite de détection de notre système d'analyse.

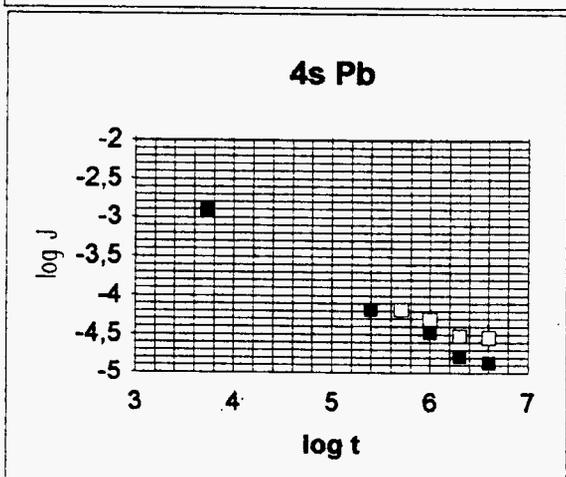
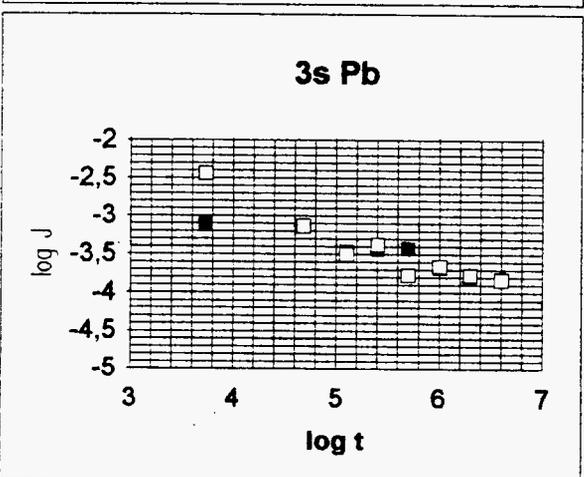
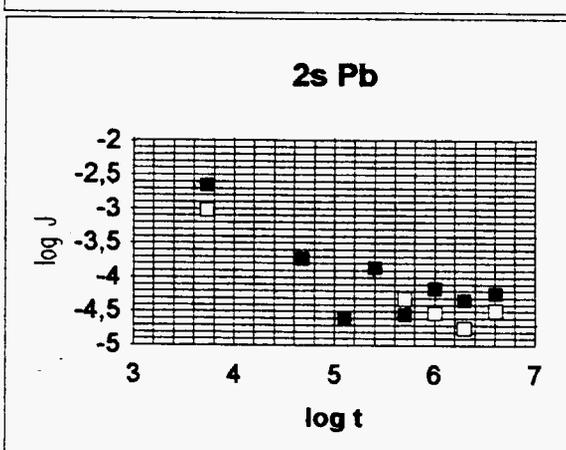
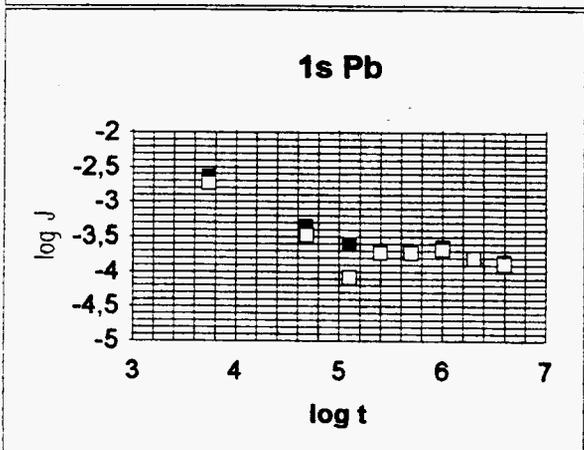
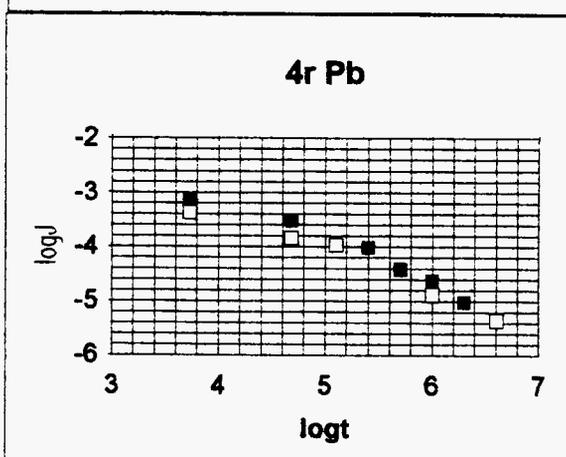
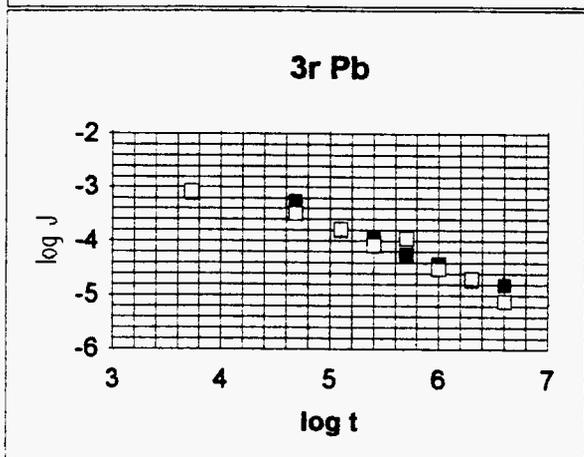
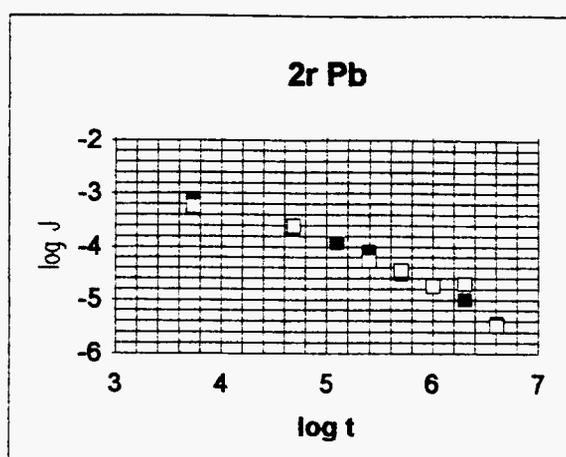
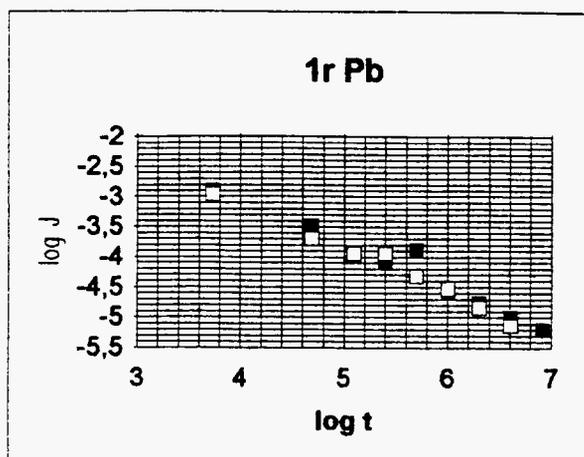
On peut donc constater que, sauf pour 4s, après un lavage initial, une période de latence intervient, puis le relargage (d'ailleurs obéissant sensiblement à la "loi diffusionnelle") reprend. Pour l'essai 4s, la période de latence est remplacée par une période à flux constant.

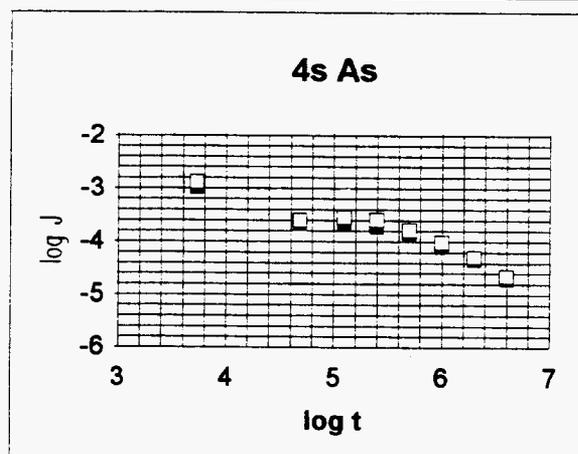
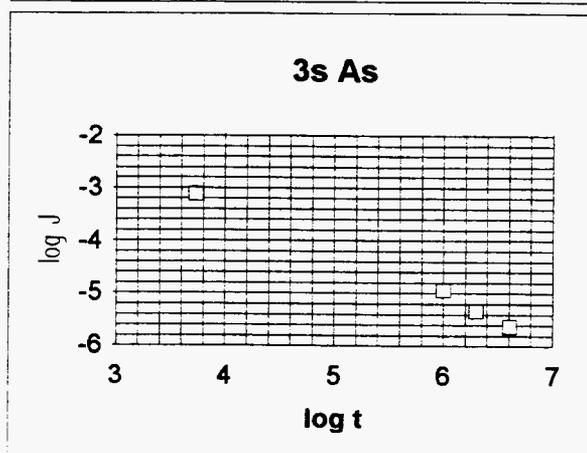
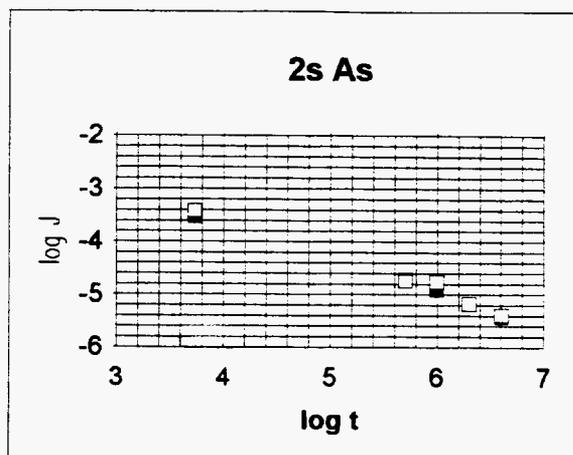
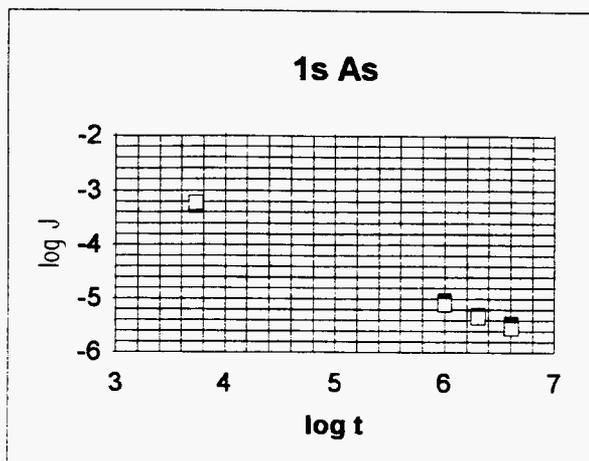
Ici aussi, le seul modèle diffusionnel ne permet pas de rendre compte des résultats observés.

- **Fraction soluble**

Par extension de la modélisation diffusionnelle, qui ne concerne théoriquement que chaque espèce diffusante prise individuellement, nous nous sommes intéressés au flux total massique relargué au cours du temps.

Les résultats rapportés sur les figures correspondantes présentent un remarquable accord avec le modèle diffusionnel et les observations sont parfaitement identiques à celles faites pour les cas des ions Na^+ et Cl^- .

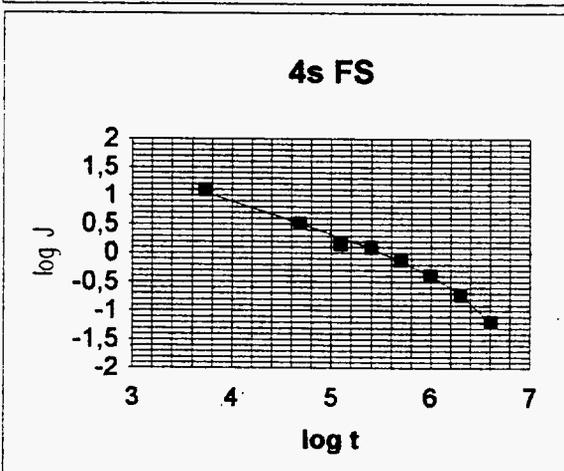
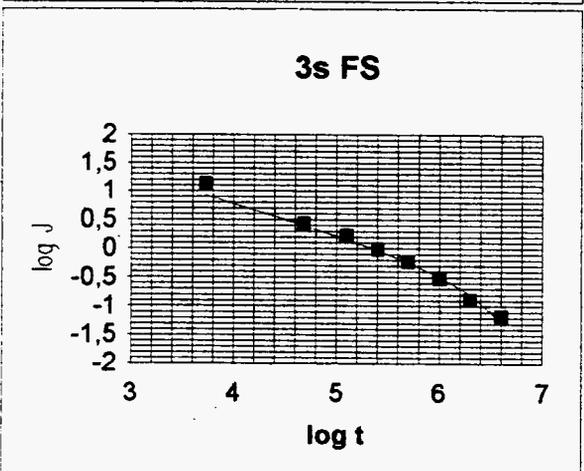
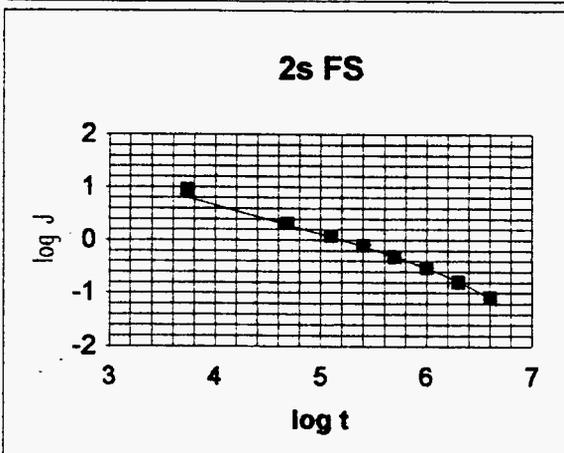
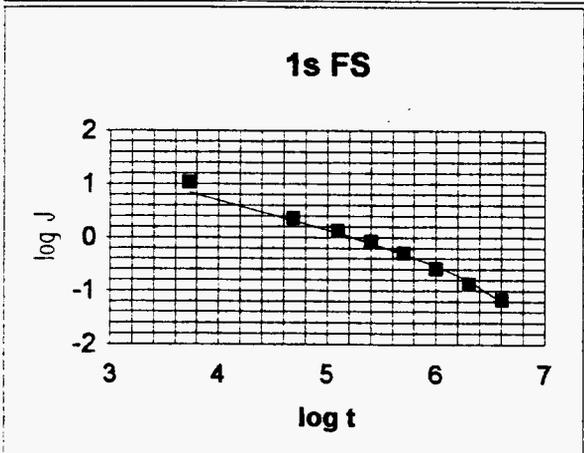
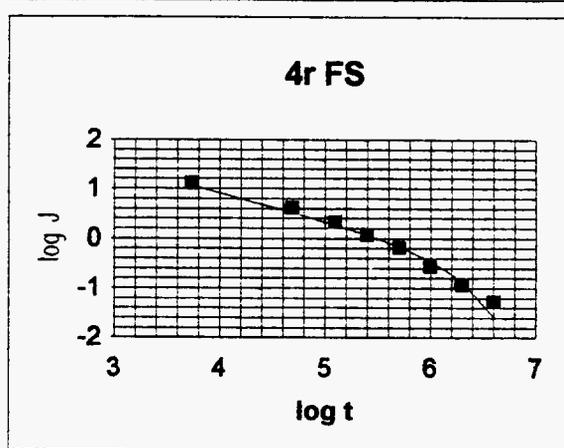
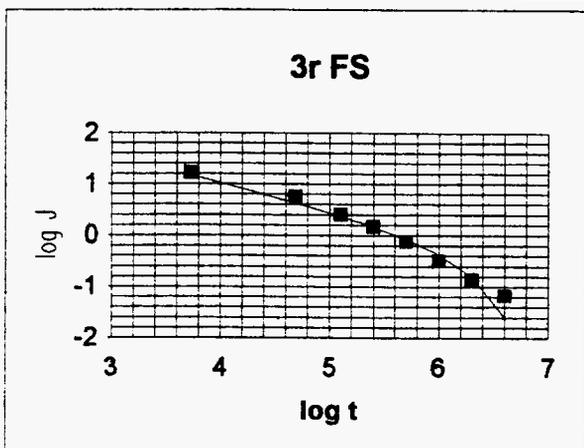
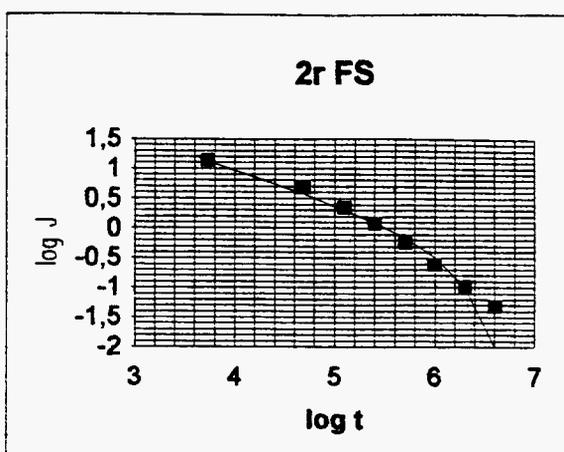
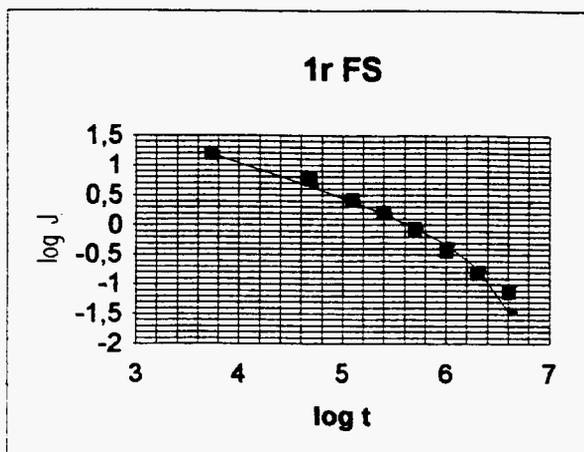




Le tableau ci-dessous donne les valeurs de C_0 et \mathcal{D} relatives aux simulations optimales :

	C_0 (kg/m ³)	\mathcal{D} (m ² /s)
IR	261	5,9 10 ⁻¹¹
IIR	192	8,2 10 ⁻¹¹
IIIR	240	6,6 10 ⁻¹¹
IVR	198	6,0 10 ⁻¹¹
IS	169	2,8 10 ⁻¹¹
IIS	188	1,9 10 ⁻¹¹
IIIS	183	3,6 10 ⁻¹¹
IVS	230	3,9 10 ⁻¹¹

Ces résultats sont intéressants car, sans bien sûr préjuger du relargage d'espèces présentes dans le solide et dont le comportement diffusionnel à long terme n'est pas assuré, ils montrent que, globalement, le relargage de la fraction soluble est très bien représenté par le modèle diffusionnel.



E

SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS DU PROGRAMME INSA

E.1 REPRODUCTIBILITÉ DES RÉSULTATS

24 échantillons ont subi les tests de lixiviation (si l'on ne tient pas compte des solidifiats mettant en œuvre les mortiers seuls) et les valeurs obtenues sont très homogènes et d'une bonne reproductibilité.

E.2 pH ET POTENTIEL D'OXYDO-RÉDUCTION

Les 4 types de liants utilisés dans ce programme conduisent à quatre niveaux de pH, conformes à leur composition : III > I > II et IV. Quoi qu'il en soit, les résultats sont relativement proches les uns des autres et la différence maximum notée entre III et IV est d'environ 1 unité pH. Le comportement global de IR, IIR, IIIR et IVR, ainsi que de IS, IIS, IIIS et IVS, au niveau du pH, est conditionné par le type de mortier employé.

En ce qui concerne le potentiel d'oxydo-réduction, nous n'observons pas de différence significative que ce soit entre les différents mortiers ou entre les deux échantillons. Toutes les courbes Eh/pH font apparaître tout d'abord une phase réductrice, suivie d'une phase oxydante, et à nouveau une phase réductrice en fin d'expérimentation. Dans tous les cas, les valeurs relevées sont comprises entre 100 et 400 mV. Nous devons prendre en considération le fait que les tests INSA mettent en œuvre un ratio liquide/solide important (10), un récipient fermé, une agitation et un volume d'air déterminé dans le récipient. Ces valeurs du potentiel d'oxydo-réduction ne sont absolument pas celles de l'eau des pores du solidifiat.

E.3 SODIUM, CHLORURES ET FRACTION SOLUBLE

Le comportement du sodium, des chlorures et de la fraction soluble totale sont très clairs et très homogènes. La plus grande partie des polluants est relarguée après 64 jours et les résultats relevés avec le test X 31-210 semblent donner une évaluation correcte du maximum extractible pour la fraction soluble totale. Les ratios obtenus (résultats après 64 jours de lessivage par rapport aux résultats du test X 31-210) sont d'environ 100 % pour les REFIOM et sont compris entre 70 et 100 % pour les SCORIES. De plus, le comportement du sodium, des chlorures et de la fraction soluble totale est conforme au modèle diffusionnel, ce qui permet une modélisation 3D du comportement à long terme avec une évaluation de C_0 et de D sans faire appel à un test de lixiviation indépendant et spécifique.

E.4 CAS DU PLOMB

Le comportement du plomb varie selon les déchets solidifiés :

E.4.1 Résultats obtenus sur les mortiers contenant des REFIOM

Le relargage du plomb est effectif dès le début du test, à un niveau qui varie en fonction du type de liant utilisé, et plus précisément en fonction du niveau de pH du liant : III (CPA + NaOH) > I (CPA) > IV (CPA + 40 % de pouzzolanes) > II (CPA + 80 % de pouzzolanes (laitiers de hauts fourneaux)).

Un phénomène physico-chimique intervient lorsque le lessivage est relativement avancé (après 200 à 400 heures) et ralentit le relargage du plomb. Nous pensons que l'ensemble du relargage n'est pas nettement diffusionnel et ne permet pas en l'état une modélisation du comportement à long terme. Au vu de la solubilité théorique et des résultats obtenus avec le test X 31-210, il est probable que le relargage peut reprendre et augmenter à nouveau. C'est pourquoi nous proposons de poursuivre cette expérimentation.

E.4.2 Résultats obtenus sur les mortiers contenant des SCORIES

Différentes étapes apparaissent clairement dans le relargage du plomb et il est évident qu'un phénomène chimique intervient au cours du test. Nous assistons d'abord à un lessivage, suivi d'une période où l'échantillon ne relargue plus (sauf IIIS), puis d'une phase de relargage important et rapide après 100 ou 200 heures (avec des ratios log-log = 1 pour IS et IVS, et à 0,8 pour IIS). Cette partie du processus est, par conséquent, plus rapide que si on avait affaire à un phénomène de diffusion pure.

Aucune "déplétion" n'est observée. Le niveau atteint après 64 jours est d'environ 60 % de celui obtenu par le test X 31-210, mais il est évident que le processus n'est pas terminé ; nous proposons donc de poursuivre les tests. En tout cas, le niveau atteint après 64 jours dépend du pH du liant utilisé, comme dans le cas du test X 31-210.

Dans les deux cas (REFIOM et SCORIES), il semble que nous assistons à une combinaison entre une réaction chimique de dissolution du plomb liée à la cinétique de formation de HPbO_2^- et les phénomènes de diffusions des espèces en solution.

E.5 CAS DE L'ARSENIC

Le comportement de l'arsenic est également très intéressant. Là-encore, après un premier lessivage et une période sans relargage apparent, le relargage s'accroît. Les deux principales caractéristiques du comportement sont les suivantes :

- Les niveaux de relargage sont tous plus importants que ceux observés avec le test X 31-210, ce qui n'est le cas pour aucun autre élément.

- Contrairement au plomb, ces niveaux de relargage ne sont pas en relation avec le pH du mortier. A l'inverse, le mortier IVS contenant du CPA et des pouzzolanes, pour lequel on observe le plus bas niveau de pH, relargue 10 fois plus d'arsenic que les autres. Les résultats sont homogènes pour 3 échantillons (un échantillon ayant subi le test X 31-210 et deux ayant subi le test de lessivage sur 64 jours).

Etant donné ces observations et compte tenu qu'au niveau de pH obtenu, l'arsenic est hautement soluble, mais sous différentes formes (principalement HAsO_4^{2-} en-dessous d'un pH de 12 et AsO_4^{3-} au-delà), le phénomène observé pourrait être lié à différentes cinétiques de formation de ces deux formes. Néanmoins, cela n'est qu'une hypothèse et nous proposons, tout d'abord, de prolonger les tests, et ensuite de procéder à d'autres expérimentations sur de nouveaux échantillons, afin de contrôler la reproductibilité du processus.

En ce qui concerne le phénomène de relargage, une fois qu'il a débuté, il semble être diffusionnel, sans "déplétion". Le test X 31-210 ne constitue absolument pas une bonne approche pour l'évaluation d'un maximum relargable pour l'arsenic. Puisque Co n'est pas calculable tant que la déplétion n'est pas atteinte, la modélisation 3D du comportement à long terme n'est pas réalisable avec les données actuelles.

E.6 MODÉLISATION

Pour ce qui concerne la modélisation, les deux principaux résultats de notre approche sont les suivants :

- La possibilité, lorsque les résultats du test de lessivage pratiqué sur un échantillon massif présentent un comportement nettement diffusionnel avec une "déplétion" atteinte, de déterminer directement C_0 et \mathcal{D} .

- La possibilité, lorsque le mécanisme diffusionnel a été nettement identifié et que les paramètres C_0 et \mathcal{D} ont été déterminés, de simuler le comportement à long terme d'un bloc de dimension quelconque.

Cela permet d'une part une simulation de tous les points expérimentaux obtenus par l'intermédiaire du test de lessivage (et pas seulement les points pour lesquels le modèle semi-infini est applicable) et, d'autre part, une prévision du temps de demi-extraction du potentiel relargable d'un polluant donné pour un solidifiant donné, ou le niveau de relargage pour une période déterminée (1 an, 10 ans,...) durant laquelle, à la suite d'un dysfonctionnement des autres protections, le déchet solidifié est supposé avoir atteint des conditions de saturation.

Les deux approches utilisent un modèle 3D basé sur la résolution de l'équation de Fick, proposée par Newman. La méthode utilisée pour identifier C_0 et \mathcal{D} est celle de Rosenbrock, qui permet de minimiser l'écart entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation obtenue en faisant varier C_0 et \mathcal{D} . Une visualisation des résultats permet de mettre en évidence une "vallée" de couples (C_0, \mathcal{D}) correspondant à une région proche du minimum de la fonction d'écart. Le minimum sera déterminé avec d'autant plus de précision que l'expérimentation aura intégré la période de "déplétion".

Si des phénomènes physico-chimiques ignorés par le modèle diffusionnel pur viennent perturber le relargage, et par conséquent C_0 et/ou \mathcal{D} , la modélisation de celui-ci ne pourra se faire que par l'intermédiaire d'une résolution numérique du type différences finies ou éléments finis.

F

SYNTHÈSE COMMUNE INSA/ECN

F.1 ANALYSE CRITIQUE DU PROGRAMME

Les objectifs initiaux de ce programme étaient très ambitieux. Ils supposaient l'approche, l'étude, la maîtrise, la compréhension, d'un grand nombre de phénomènes et de paramètres, dont nous listons ici les principaux :

- Faisabilité de la solidification de deux déchets industriels difficiles (REFIOM et SCORIES de seconde fusion du plomb) ;
- Etude comparative de quatre liants ou formulations, appliquée à la solidification de ces deux déchets ;
- Etude comparative du relargage par l'utilisation de quatre procédures de lixiviation différentes, mises en œuvre dans deux pays différents ;
- Etude comparative des démarches françaises et néerlandaises, tant du point de vue expérimental que théorique ;
- Mise en évidence et interprétation des phénomènes physico-chimiques régissant la solubilisation de polluants au cœur des solidifiats ;
- Détermination d'un maximum relargable expérimental ou calculé ;
- Modélisation tridimensionnelle ;
- Modélisation du comportement à long terme.

Ces différents points pourraient justifier plusieurs programmes de recherche pendant de nombreuses années. Par conséquent, il n'était pas possible de les mener à bien et de les approfondir tous dans le cadre de cette étude, compte-tenu du temps et du budget consacrés. Celle-ci a toutefois permis de mettre en évidence un certain nombre de phénomènes importants relatifs au comportement des solidifiats, et de proposer une nouvelle approche de la modélisation.

Nous présentons ce qui ressort de notre travail d'une part dans les conclusions et commentaires des résultats de chaque équipe (Chapitre E en ce qui concerne l'INSA) et, d'autre part, au paragraphe F.2 intitulé "Conclusions et propositions communes". Nous voulons ici commenter le déroulement de l'étude et présenter les points sur lesquels il existe une convergence et ceux sur lesquels il existe une divergence entre les deux équipes INSA et ECN.

F.1.1 Les points convergents de la collaboration

La France et les Pays-Bas jouent un rôle prépondérant dans le contexte réglementaire et normatif de la lixiviation des déchets en général et des déchets solidifiés en particulier. L'ECN et l'INSA étant, dans ce domaine, des interlocuteurs privilégiés de leurs administrations respectives, ce rapprochement au niveau de la recherche a été tout à fait profitable.

- L'INSA et ECN ont présenté leurs tests respectifs d'évaluation des déchets solidifiés dans le cadre du Bureau Communautaire de Référence (DG XII de la Communauté Européenne).
- L'INSA et ECN échangent des informations concernant la normalisation du test de lixiviation sur déchet fragmenté, dans le cadre du CEN TC/292.
- L'INSA et ECN ont répondu ensemble à un appel d'offre de la DG XII concernant la solidification des déchets, en collaboration avec l'Université d'Aberdeen, en Ecosse¹.

¹ Le projet n'a toutefois pas été retenu par la DG XII car "tous les phénomènes régissant le relargage des polluants dans les solidifiés sont bien connus" et de plus "les évaluateurs doutent que la solidification des déchets mettant en œuvre des liants hydrauliques ait un avenir technologique".

Les approches françaises et néerlandaises du comportement à l'eau des déchets solides étaient, jusqu'à ce jour, radicalement différentes :

- L'approche néerlandaise était centrée sur les matériaux réutilisables en technique de construction (laitiers de hauts fourneaux, cendres de centrales thermiques,... construction de digues...) et sur l'approche diffusionnelle du relargage des polluants.

Hans van der Sloot a eu, dans ce domaine, le mérite d'appliquer au domaine des déchets solidifiés cette démarche bien connue par ailleurs, et de proposer une adaptation simplifiée du modèle autorisant non pas une prévision du comportement à long terme, mais une caractérisation des paramètres de ce comportement, à savoir C_0 et \mathcal{D} .

- L'approche française, au contraire, concernait l'ensemble des déchets industriels, et plus particulièrement ceux destinés à la mise en décharge. Les recherches et études conduites prenaient en compte essentiellement la physico-chimie des phénomènes et les quantités de polluants solubilisées, par unité de masse du déchet.

Là aussi, la collaboration a donc été très profitable. En ce qui concerne le relargage des sels solubles, on constate une grande cohérence entre les résultats et conclusions communes montrent que les deux équipes ont fait des avancées notables en comparant les deux approches et en allant plus loin dans la compréhension, la maîtrise et la modélisation des phénomènes.

Le programme a permis un certain nombre de remarques et de critiques constructives concernant les procédures d'évaluation. En particulier, nous avons vu apparaître l'indispensable complémentarité entre, d'une part, des tests longs permettant d'observer une éventuelle évolution physico-chimique des matériaux et d'envisager la modélisation de ceux-ci et, d'autre part, des tests courts plus compatibles avec la réalité industrielle.

Il appartiendra à RECORD ou aux autres partenaires concernés de décider en quoi ces observations et critiques peuvent contribuer à définir clairement une position française, voire néerlandaise, concernant d'une part la qualification des procédés et, d'autre part, l'admission des déchets solidifiés en décharge. Cela devra se faire avant que le CEN TC/292, actuellement réuni autour de la lixiviation des déchets fragmentés, n'aborde la lixiviation des déchets massifs (probablement courant 94). Ce sujet est d'ores-et-déjà d'actualité pour la France, où une commission AFNOR s'est créée cet automne pour traiter la question.

F.1.2 Les points divergents de la collaboration

La difficulté principale rencontrée lors de cette collaboration concerne le suivi et l'homogénéisation des procédures. Pendant la durée de ce programme, nous nous sommes rencontrés à six reprises et Radu Barna (étudiant en thèse au Laboratoire de Chimie Physique Appliquée et Environnement à l'INSA) a effectué un séjour de dix jours dans le laboratoire d'Hans van der Sloot, aux Pays-Bas. Nous avons échangé de plus de très nombreux fax et appels téléphoniques pendant les deux années sur lesquelles s'étend cette collaboration.

Malgré ces efforts, qui avaient été largement sous-estimés lors du chiffrage de cette étude, il s'est avéré difficile d'assurer une totale reproductibilité et compatibilité des procédures et des résultats. Cela peut s'expliquer essentiellement par les deux raisons suivantes :

- D'une part, les différences de procédures prévues (inscrites dans le programme ou dans le fonctionnement même de la procédure) ou non prévues : erreurs de manipulation, comme l'ajout d'HCl dans le Tank Leaching Test, ou variantes expérimentales, telles que IIR et IIS testés sous azote dans le Tank Leaching Test, échantillons $7 \times 7 \times 7$ cm au lieu de $4 \times 4 \times 8$ cm prévus (à ECN) ;
- D'autre part, des différences d'exploitation des résultats. Celles-ci sont plus fondamentales : utilisation du résultat du test sur déchet broyé comme valeur du Co pour en déduire la valeur de \mathcal{D} d'après la partie linéaire de la courbe cumulée de relargage en log-log (ECN), ou modélisation tridimensionnelle du comportement de l'échantillon pendant toute la durée du relargage, avec optimisation et détermination numérique du couple Co, \mathcal{D} (INSA).

Ces différences sont, en revanche, plus constructives et sont en soi un des résultats de l'étude.

Il n'en demeure pas moins qu'un certain nombre de résultats expérimentaux sont différents. Nous présentons ci-joint trois tableaux récapitulatifs : un présentant les valeurs obtenues par les tests sur déchet broyé, et deux concernant les résultats sur échantillons monolithiques.

Les résultats de l'analyse du contenu total, présentés dans le rapport intermédiaire n° 3, étaient dans 50 % des cas inférieurs aux quantités extraites à l'eau. Cela était dû, d'après ECN, à des problèmes de minéralisation et d'hétérogénéité des échantillons. Il aurait été préférable d'effectuer ces analyses du contenu total directement sur les déchets solidifiés, mais le budget ne le permettait pas. ECN présente, dans son rapport final, de nouvelles valeurs de ce contenu total.

En ce qui concerne les résultats du test X 31-210 par rapport à ceux de l'Availability Test, nous constatons qu'ils sont du même ordre pour ce qui est du sodium et des chlorures, avec toutefois des valeurs légèrement supérieures pour le test néerlandais. Cela provient essentiellement de la granulométrie exigée par les deux tests (< 4 mm pour le test X 31-210 et < 100 µm pour l'Availability Test).

En revanche, ils sont radicalement différents pour les métaux, étant donnée la grande sensibilité de ceux-ci au pH de la solution. Le pH 4 maintenu tout le temps de la lixiviation à l'aide d'HNO₃ conduit évidemment à des quantités solubilisées sans commune mesure avec celles obtenues à l'issue du test X 31-210, ce qui pose le problème du sens donné au concept de "maximum extractible" et nous y reviendrons dans les conclusions communes.

En ce qui concerne les résultats sur échantillons monolithiques, on constate une bonne corrélation des quantités extraites du sodium et des chlorures. Les différences observées sont, en fait, cohérentes avec la forme des échantillons. Par unité de masse, la surface des échantillons ECN est plus faible ($S/V = 0,86$, contre 1,25 pour les $4 \times 4 \times 8$ cm), ce qui conduit à un relargage moins important dans la période de lessivage et de diffusion sans déplétion. Par contre, par unité de surface, la masse des échantillons ECN est plus importante. Ce fait devient prépondérant dès que l'on atteint la déplétion, c'est-à-dire l'épuisement du produit.

Les résultats sont plus hétérogènes pour le plomb et l'arsenic. On observe, pour le plomb, un relargage plus important pour les expérimentations INSA (d'un facteur 5 pour les REFIOM et d'un facteur 4 pour les SCORIES). Ces écarts sont encore beaucoup plus importants pour les échantillons IIR et IIS, qui ont eu un comportement radicalement différent lors du Tank Leaching Test. Pour l'arsenic, les résultats sont plus dispersés et sans corrélation apparente.

Le rapport S/V plus faible des échantillons ECN ne suffit cependant pas, à lui seul, à expliquer ces différences. Elles peuvent être dues aux conditions physico-chimiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction) et aux ratios liquide/solide, de l'ordre de trois fois plus faibles à ECN.

CI	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I R	46401	56000 55300
II R	47135	68800 67900
III R	43978	67500 66900
IV R	49089	61500 61300
Na	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I R	5531	5054 4938
II R	6089	6452 6467
III R	6483	7427 7449
IV R	5252	5073 5170
Cd	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I R	0	55 54
II R	0	48 49
III R	0,35	62 62
IV R	0	56 56
Pb	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I R	38	293 333
II R	14	108 93
III R	33	273 223
IV R	41	326 314

CI	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I S	3621	6000 5500
II S	3803	5600 6300
III S	3605	3700 5100
IV S	2704	5700 3800
Na	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I S	41459	36033 36205
II S	35892	40571 40509
III S	34386	39848 40426
IV S	33453	37186 38046
As	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I S	1	5,3 5,5
II S	1,5	5,8 5,2
III S	0,73	5,2 4,6
IV S	6,67	5,9 5,4
Pb	X31-210 mg/kg MS	Availability test mg/kg MS
I S	103	5894 5730
II S	29,8	2848 3728
III S	123,3	2752 2506
IV S	14,6	1248 1334

Cl	INSA	mg/kg MS	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	ECN	mg/cm ²
IR	46400	48190	45330	48220	68,72	69,08	90,4	96,35
II R	43620	45890	51300	50300	58,28	55,65	99,15	96,83
III R	45590	45230	52000	52400	62,52	66,61	105,31	105,76
IV R	45430	43120	44800	47200	62,8	55,71	89,95	94,77

Na	INSA	mg/kg MS	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	ECN	mg/cm ²
IR	5395,9	5195,4	4330	4320	8	7,4	8,59	8,6
II R	6468,7	6719,4	5546	5450	9,1	8,5	10,72	10,45
III R	7824,1	7054,3	6535	6400	10,7	10,5	13,2	12,97
IV R	5154,2	4964,1	4430	4670	7,1	6,36	8,9	9,35

Cd	INSA	mg/kg MS	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	ECN	mg/cm ²
IR	0	0	0,005	0,005	0	0	0,00001	<0,000007
II R	0	0	0,018	0,011	0	0	0,00003	0,00002
III R	0	0	0,005	0,001	0	0	0,00001	<0,000005
IV R	0,35	0	0,005	0,004	0,0005	0	0,00001	<0,000009

Pb	INSA	mg/kg MS	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	ECN	mg/cm ²
IR	12,7	10,1	2	2,6	0,02	0,01	0,00400	0,00529
II R	6,3	7,7	0,95	0,62	0,009	0,0097	0,00190	0,00119
III R	14,4	11,8	1,7	2	0,019	0,017	0,00340	0,00400
IV R	7,8	3,8	0,4	0,4	0,011	0,005	<0,0008	0,00080

Cl	INSA	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	mg/cm ²	mg/cm ²
I S	2870	3050	3720	3800	4,21	4,47	9,19	9,39
II S	3310	3120	3950	4300	5,97	5,85	9,43	10,16
III S	2400	2260	3070	3530	3,97	3,74	7,54	8,62
IV S	3250	3600	4150	3300	5,43	6,05	10,05	8,14

Na	INSA	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	mg/cm ²	mg/cm ²
I S	23954	23848	30700	32000	38	38	76,15	79,42
II S	23681	22353	20900	21000	42,8	41,7	49,82	50,14
III S	24393	24224	35200	36200	40,2	42,3	86,17	87,73
IV S	28999	29676	24800	30300	49	49,8	60,95	74,7

As	INSA	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	mg/cm ²	mg/cm ²
I S	2	2	32	35	0,003	0,003	0,07800	0,08517
II S	2,2	2,5	2,9	3,1	0,004	0,005	0,00691	0,00741
III S	1,4	2,1	35	36	0,002	0,004	0,08500	0,08784
IV S	18	21,7	6,9	7,3	0,03	0,04	0,01696	0,01810

Pb	INSA	mg/kg MS	mg/kg MS	mg/kg MS	INSA	mg/cm ²	mg/cm ²	mg/cm ²
I S	56	55	12	14,9	0,09	0,09	0,02925	0,03725
II S	20,3	9,3	0,46	1,1	0,04	0,02	0,00110	0,00259
III S	65	61,6	16,2	16,3	0,11	0,11	0,03944	0,03959
IV S	8,6	10,6	8,1	7,8	0,01	0,02	0,01986	0,01901

F.2 CONCLUSIONS ET PROPOSITIONS COMMUNES

Les commentaires et interprétations de chacune des deux équipes sur leurs résultats expérimentaux sont dans leurs rapports respectifs. Nous présentons ici seulement les conclusions et propositions communes concernant des points majeurs soulevés par le programme, à savoir :

- L'évaluation d'un maximum relargable ;
- Le comportement à la lixiviation des déchets monolithiques ;
- Une modélisation du comportement à long terme.

F.2.1 Evaluation d'un maximum relargable

F.2.1.1 Cas des sels solubles

Pour les sels solubles, il existe une bonne corrélation entre le total relargué expérimentalement et les résultats relevés à l'issue des tests courts sur déchet broyé.

Les valeurs obtenues par l'Availability Test sont toutefois plus élevées que celles obtenues par le test X 31-210. Tout dépend, en fait, de la granulométrie du déchet broyé et de son mode de contact avec l'eau.

La meilleure approche du Co nous semble celle obtenue par calcul à l'issue d'un test de diffusion sur un temps suffisamment long (ou sur des échantillons de taille suffisamment faible) pour obtenir la période de déplétion. Cela a été effectué dans le cadre de l'étude pour le sodium, les chlorures et la fraction soluble globale.

F.2.1.2 Cas des métaux

Dans le cas d'un comportement clairement diffusionnel mais pour des coefficients de diffusion apparents plus faibles ne permettant pas d'atteindre la période de déplétion dans un délai raisonnable, il peut être envisagé des tests sur échantillons de petite taille.

Cette approche est toutefois limitée. Des coefficients de l'ordre de 10^{-16} m²/s conduiraient à travailler sur des particules de l'ordre de 100 μ ! Mais on peut s'interroger sur le sens physique à donner à de tels coefficients de diffusion apparents. Il est peut-être plus réaliste de remettre en cause la notion de potentiel relargable Co disponible a priori et de modifier en conséquence le modèle diffusionnel pur.

Dans les cas de figures étudiés, il semble que des réactions chimiques au sein de la matrice solide, en agissant sur la spéciation des métaux, solubilise au fur et à mesure une fraction de ceux-ci. Cette fraction solubilisée, donc mobile, pourra alors être relarguée par diffusion, mais la cinétique globale du relargage dépendra de la cinétique de chacun des deux phénomènes ; ce ne sont pas les paramètres de la diffusion qui régissent seuls le relargage.

On peut alors réfléchir sur la capacité ou non d'un test sur déchet broyé à recréer les conditions d'une telle mobilisation. Là-dessus, les positions de l'INSA et d'ECN diffèrent. L'INSA pense que les tests actuellement utilisés sont inapplicables en l'état pour les raisons suivantes :

- Temps de contact insuffisant pour que se produisent les phénomènes de transformation chimique observés lors du lessivage sur 64 jours ;
- Conditions physico-chimiques imposées étrangères (voire antinomiques) avec les phénomènes se produisant réellement dans les matrices des solidifiés.

Ces tests peuvent tout aussi bien conduire à une surestimation qu'à une sous-estimation du relargage réel. ECN, quant à lui, défend l'utilisation de l'Availability Test de la façon suivante :

- Même si les réactions chimiques à pH 4 sont différentes de celles susceptibles de se produire à pH 12, elles peuvent concerner la même "fraction" du contenu total.
- Le pH 4 obtenu par ajout d'acide nitrique et le broyage à 125 μ correspondent à une prévision de la configuration de mise en décharge la plus défavorable (le fameux "worst case" américain).



Proposition de programme et de recherches complémentaires

Si l'on reste dans la logique d'un potentiel relargable, il pourrait être intéressant de l'évaluer en tenant compte des conditions physico-chimiques probables de la mise en décharge des solidifiés (à pH 12, par exemple) et, pourquoi pas, d'en évaluer plusieurs, correspondants à différents scénarios de stockage des déchets solidifiés.

Il serait également intéressant d'ajuster la granulométrie ou le nombre de mises en contact, afin d'accélérer les phénomènes de mise en solution.

F.2.2 Comportement à la lixiviation des déchets monolithiques

Le comportement des sels solubles a été parfaitement régulier, homogène, reproductible et conforme au modèle diffusionnel. L'INSA et ECN proposent toutefois deux approches de l'évaluation des paramètres C_0 et \mathcal{D} du modèle.

ECN détermine le coefficient \mathcal{D} à partir, d'une part, de la partie linéaire de la courbe \log (quantité cumulée) - $\log t$, c'est-à-dire de la partie dans laquelle s'applique le modèle monodimensionnel, et, d'autre part, du coefficient C_0 obtenu à l'Availability Test" (voir § F.2.1).

L'INSA propose une détermination du couple (C_0, \mathcal{D}) directement à partir du résultat sur échantillons monolithiques. En effet, la simulation du relargage obtenue par la modélisation 3D permet d'identifier le couple (C_0, \mathcal{D}) par une méthode directe de minimisation de l'écart avec les résultats expérimentaux. Par cette méthode, la détermination est d'autant plus précise que la "déplétion" est observée expérimentalement.

En ce qui concerne le relargage des métaux, nous avons constaté qu'il est fortement perturbé par les conditions physico-chimiques du milieu. Par rapport au relargage des sels solubles, nous avons observé successivement des lessivages de surface, des périodes d'arrêt du relargage et des redémarrages rapides et intenses, des atténuations, ou au contraire des quantités extraites supérieures à celles relevées sur déchet broyé. Hors des périodes de perturbation, les relargages seraient plus ou moins conformes au modèle diffusionnel.

Pour expliquer ces phénomènes, deux hypothèses sont en présence :

- Une compétition entre la cinétique d'établissement des équilibres chimiques (en particulier le passage aux formes amphotères) et la diffusion elle-même de ces polluants ;
- L'influence extérieure d'un front d'oxydation et/ou de carbonatation dû aux conditions de contact air/eau/solidifié. Cela concernerait particulièrement les déchets à caractère réducteur, comme les scories de seconde fusion de plomb.



Proposition de programme et de recherches complémentaires

Ces deux phénomènes peuvent faire l'objet de programmes expérimentaux spécifiques à caractère plus fondamental et plus méthodologique, afin d'infirmes ou de confirmer ces hypothèses.



Proposition de programme et de recherches complémentaires

Certaines déterminations analytiques non prévues dans le programme actuel pourraient, dans un premier temps, permettre d'étayer les hypothèses citées ci-dessus. Nous proposons donc les compléments suivants :

- *Analyses des eaux de lixiviation du gros bloc qui a été mis en lixiviation à ECN pendant 150 jours, pour la détermination du profil de concentration dans le solide.*
- *L'INSA a, d'ores et déjà prolongé de deux mois les tests de lessivage sur les 8 types de mortiers. Nous proposons de prolonger ces lessivages sur 6 mois supplémentaires.*
- *Analyses exhaustives des espèces en solution dans une sélection de lixiviats afin d'établir des bilans ioniques.*
- *Etude au microscope électronique à balayage des formes physiques en présence à la surface et au sein des échantillons testés.*

Remarque

Les observations concernant les relargages de métaux, évoluant dans le temps et pouvant atteindre des valeurs supérieures à celles obtenues sur déchet broyé conduisent évidemment à une autre conclusion :

Les tests de lessivage à court terme, comme celui inclus dans la procédure française d'acceptation des déchets solidifiés en décharge, ne peuvent en aucun cas être suffisants pour qualifier les performances des procédés. Une étude du comportement à long terme incluant, dans la mesure du possible, une modélisation de celui-ci s'avère, à notre avis, indispensable.

F.2.3 Modélisation du comportement à long terme

L'application d'un modèle tridimensionnel du comportement à la lixiviation des polluants contenus dans un déchet solidifié en milieu saturé est un acquis de ce programme. Il est applicable à un bloc de solidifié de forme quelconque, dans le cas où le mécanisme diffusionnel est clairement identifié.

Il permet soit de connaître le temps de relargage d'une fraction donnée du potentiel relargable, soit de savoir quelle fraction de ce potentiel sera relarguée pour un temps donné (par exemple le temps supposé pendant lequel une décharge de déchets solidifiés pourrait être saturée en eau à la suite d'une déficience des protections vis-à-vis de l'entrée d'eau extérieure).

Nous pensons que cette approche pourrait être utilisée dans le cadre de la qualification des procédés. Dans le cas où des évolutions physico-chimiques telles qu'elles ont été évoquées au 2 devraient être prises en compte, le modèle devrait être amélioré.



Proposition de programme et de recherches complémentaires

Le modèle diffusionnel doit être amendé ou modifié pour tenir compte de l'évolution physico-chimique du milieu et de la variation de la solubilité des espèces diffusantes.

On pourrait proposer l'établissement de nouveaux modèles dans lesquels on tiendrait compte de l'évolution des formes chimiques dans des scénarios physico-chimiques bien définis, en prenant en compte la cinétique de ces phénomènes. L'influence des conditions de stockage et les conséquences de différents incidents possibles pourraient alors être évaluées. Les précautions nécessaires à un stockage sûr pourraient être davantage précisées.

F.3 REMARQUES COMPLÉMENTAIRES PRÉSENTÉES PAR HANS VAN DER SLOOT (ECN)

The study has shown that tests with a more scientific background lead to an understanding of release mechanisms and to identification of the factors controlling release from stabilized wastes. This knowledge is of great importance to select the proper waste management options.

As an example this work has shown the importance of redox properties of lead secondary melting slag, which has resulted in the recommendation to minimize exposure of this particular material to the air to avoid oxidation and subsequent release of Pb and As from the waste. Due to limited discrimination the existing tests could have lead to a wrong waste management decision.

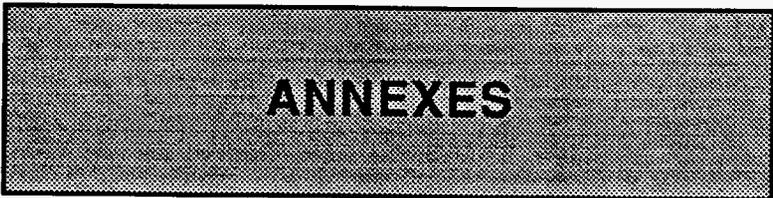
→ Understanding of the release mechanisms and factors controlling release also allow the modeling of release from stabilized waste which allows prediction of material behaviour at time scales well beyond the duration of the laboratory test.

The study has also shown that the release behaviour of the stabilized wastes is very consistent and systematic. The changes due to modifications in the stabilization mix can be qualitatively explained at this point, but holds promise for future quantitative prediction.

The agreement between results obtained in different international studies on comparable materials (MSWI flyash) is very promising. The knowledge gained for certain categories of waste will be relevant to other wastes as well, since the release controlling of contaminants from stabilized waste is controlled by the main element chemistry, which in the case of cement stabilization is dominated by the alkalinity of the matrix. It is recommended to study the behaviour of major release controlling constituents in addition to relevant (trace) contaminants as the former dictate the release of the latter.

In view of the relevant information obtained it is recommended to apply the long tank leaching test on new stabilization recipes and new categories of waste to be stabilized and thus generate a database of leach parameters that can be used in future modelling of release with limited testing. In addition a short procedure should be developed for screening purposes with as close a correlation with the more extensive procedure as possible. This would allow to generate leach parameters from the short tests as well.

From an economic point of view it is better to have a limited number of more sophisticated tests producing useful information to base decisions on than to follow a short unrelated test with minimal additional information on all stabilized waste produced. Different levels of testing can be developed ranging from more extensive procedures for understanding of material behaviour to screening tests for verification purposes and possibly to acceptance tests at the landfill, if needed.



ANNEXES

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet "REFIOM"

i	Durée lixiviati° mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/ MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble			
											mg/l	mg/kg ms	cumul	
0	0	0	0	100	3,4	96,9	10,31							
1	16	16	1000					12,2	254	5386	37158	383099	383099	
2	32	16	1000					12,2	212	4719	2631	27126	410225	
3	48	16	1000					12,4	209	4434	2679	27620	437845	

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Cadmium		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	13523	139422	139422	3777,6	38947	38947	1732	17857	17857	3,8	39	39	0,08	0,82	0,82
1	802,5	8274	147696	400,2	4126	43073	120	1237	19094	18,2	187	226	<0,02	-	0,82
2	162	1670	149366	196,15	2022	45095	32,5	335	19429	12,2	126	352	<0,02	-	0,82

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "REFIOM" IR

i	Durée lixiviat ^e mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble		
											mg/l	mg/kg ms	cumul
0	0	0	0	100	15,33	84,69	11,8	12,4	126	4947	8756	103321	103321
1	16	16	1000					12,3	170	5035	1743	20567	123888
2	32	16	1000					12,4	177	4878	1668	19682	143570
3	48	16	1000										

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Cadmium		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	3504,5	41353	41353	0	0	0	440	5192	5192	1,6	19	19	<0,02	-	-
1	302	3563	44917	14	165	165	23	271	5463	0,34	4	23	<0,02	-	-
2	125,83	1484	46401	0	0	165	5,75	68	5531	1,3	15	38	<0,02	-	-

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "REFIOM" IIR

i	Durée lixiviat° mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/ MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble		
											mg/l	mg/kg ms	cumul
0	0	0	0	100	16,96	83,04	12,04	12,1	143	4729	7956	95790	95790
1	16	16	1000					12,0	173	3421	897	10799	106590
2	32	16	1000					12,0	192	2702	830	9993	116583
3	48	16	1000										

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Cadmium		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	3415	4116	4116	0	0	0	480	5779	5779	0,9	11	11	<0,02	-	-
1	344,2	4144	45260	0	0	0	20,5	247	6026	0,16	2	13	<0,02	-	-
2	155,7	1874	47135	66,46	800	800	5,25	63	6089	0,12	1	14	<0,02	-	-

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "REFIOM" IJIR

i	Durée lixiviat° mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/ MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble		
											mg/l	mg/kg ms	cumul
0	0	0	0	100	15,38	84,62	11,81	12,5	126	4986	8386	99038	99038
1	16	16	1000					12,3	155	5296	1697	20041	119080
2	32	16	1000					12,4	175	4917	1576	18612	137692
3	48	16	1000										

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Cadmium		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	3332	39345	39345	0	0	0	520	6141	6141	1,1	13	13	0,03	0,35	0,35
1	296,6	3503	42847	0,4	5	5	25	295	6436	0,7	8	21	<0,02	-	0,35
2	95,68	1130	43978	0	0	5	4	47	6483	1	12	33	<0,02	-	0,35

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "REFIOM" IVR

i	Durée lixiviati ^o mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble		
											mg/l	mg/kg ms	cumul
0	0	0	0	100	15,59	84,41	11,79	12,0	149	4754	8498	100191	100191
1	16	16	1000					11,9	174	3298	784	9243	109434
2	32	16	1000					12,0	188	2584	707	8335	117770
3	48	16	1000										

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Cadmium		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	3651	43039	43039	1340,5	15804	15804	425	5010	5010	0,44	5	5	<0,02	-	-
1	346,4	4084	47123	0	0	15804	17,5	206	5217	0,22	3	8	<0,02	-	-
2	166,8	1966	49089	0	0	15804	3	35	5252	2,8	33	41	<0,02	-	-

LESSIVAGE MORTIER I AVEC REFIOM

ECHANTILLON 1

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,5	310	106	675	0,16	<0,02	34,12
2	24	11,5	309	94	713	0,12	<0,02	53,10
3	48	11,3	126	60	434	0,06	<0,02	0,00
4	96	11,7	185	72	712	0,08	<0,02	29,55
5	192	11,8	111	67	591	0,26	<0,02	17,00
6	384	11,8	202	28	436	0,10	<0,02	37,65
7	768	11,9	278	14	225	0,14	<0,02	4,08
8	1536	11,8	138	16	143	0,16	<0,02	20,00

masse échantillon: 280 g
volume d'eau: 2800 ml
taux d'humidité: 15,31%
surface échantillon: 160 cm2

ECHANTILLON 2

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,5	295	103	815	0,14	<0,02	3,57
2	24	11,5	301	94	678	0,08	<0,02	32,55
3	48	11,4	120	61	517	0,06	<0,02	0,00
4	96	11,7	185	71	771	0,12	<0,02	15,35
5	192	11,8	111	60	557	0,10	<0,02	0,00
6	384	11,8	202	25	425	0,12	<0,02	8,30
7	768	11,9	237	12	187	0,12	<0,02	9,25
8	1536	11,8	130	14	131	0,12	<0,02	7,15

masse échantillon: 268g
volume d'eau: 2680 ml
taux d'humidité: 15,31%
surface échantillon: 160 cm2

LESSIVAGE MORTIER II AVEC REFIOM

ECHANTILLON 1

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,3	276	176	649	0,10	< 0,02	32,70
2	24	11,3	300	103	687	0,08	< 0,02	28,35
3	48	11,2	163	67	463	0,06	< 0,02	0,00
4	96	11,4	189	71	523	0,08	< 0,02	9,90
5	192	11,5	176	56	462	0,06	< 0,02	0,00
6	384	11,4	226	29	358	<0,04	< 0,02	7,25
7	768	11,4	228	25	261	0,08	< 0,02	6,30
8	1536	11,4	149	10	219	0,06	< 0,02	5,05

masse échantillon: 272 g

volume d'eau: 2720 ml

taux d'humidité: 16,97%

surface échantillon: 160 cm2

ECHANTILLON 2

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,3	276	172	742	0,08	<0,02	3,52
2	24	11,3	297	142	749	0,10	<0,02	9,30
3	48	11,2	180	71	504	<0,04	<0,02	1,25
4	96	11,4	179	71	552	0,06	<0,02	8,05
5	192	11,5	175	54	485	0,08	<0,02	0,00
6	384	11,4	224	25	322	0,08	<0,02	14,85
7	768	11,5	220	12	252	0,18	<0,02	4,87
8	1536	11,4	148	11	204	0,06	<0,02	3,75

masse échantillon: 245g

volume d'eau: 2450 ml

taux d'humidité: 16,97%

surface échantillon: 160 cm2

LESSIVAGE MORTIER III AVEC REFION

ECHANTILLON 1

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,6	270	184	817	0,10	<0,02	2,50
2	24	11,6	297	154	717	0,22	<0,02	6,70
3	48	11,5	122	83	500	0,08	<0,02	16,55
4	96	11,8	136	90	623	0,12	<0,02	7,85
5	192	11,9	160	91	548	0,12	<0,02	35,82
6	384	11,9	202	27	362	0,16	<0,02	6,77
7	768	11,9	189	18	175	0,16	<0,02	20,42
8	1536	11,8	130	15	116	0,26	<0,02	2,87

masse échantillon: 259 g

volume d'eau: 2590 ml

taux d'humidité: 15,38%

surface échantillon: 160 cm2

ECHANTILLON 2

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,6	284	164	764	0,10	<0,02	2,42
2	24	11,6	294	140	710	0,12	<0,02	5,80
3	48	11,5	122	79	475	0,08	<0,02	6,00
4	96	11,8	116	90	681	0,08	<0,02	6,90
5	192	11,9	151	72	516	0,22	<0,02	10,45
6	384	11,9	201	25	365	0,12	<0,02	11,37
7	768	11,9	181	16	193	0,16	<0,02	5,70
8	1536	11,8	123	11	125	0,12	<0,02	2,65

masse échantillon: 281 g

volume d'eau: 2810 ml

taux d'humidité: 15,38%

surface échantillon: 160 cm2

LESSIVAGE MORTIER IV AVEC REFIOM

ECHANTILLON 1

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,2	283	100	711	0,10	<0,02	38,37
2	24	11,2	303	91	548	0,12	<0,02	5,65
3	48	11,1	200	62	441	<0,04	<0,02	5,30
4	96	11,4	185	69	552	0,10	<0,02	7,60
5	192	11,4	186	64	528	0,08	<0,02	6,48
6	384	11,4	228	27	474	0,10	0,03	5,17
7	768	11,4	210	12	325	0,08	<0,02	4,98
8	1536	11,4	142	10	254	0,08	<0,02	2,65

masse échantillon: 262 g

volume d'eau: 2620 ml

taux d'humidité: 15,59%

surface échantillon: 160 cm2

ECHANTILLON 2

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. Cd mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,2	279	104	756	0,06	<0,02	37,65
2	24	11,2	303	84	462	0,06	<0,02	2,50
3	48	11,1	208	61	448	0,06	<0,02	4,50
4	96	11,4	191	68	511	<0,04	<0,02	5,45
5	192	11,4	186	58	461	<0,04	<0,02	7,98
6	384	11,3	230	24	453	0,06	<0,02	4,00
7	768	11,4	218	12	308	<0,04	<0,02	3,68
8	1536	11,3	151	8	241	0,08	<0,02	3,35

masse échantillon: 243g

volume d'eau: 2430 ml

taux d'humidité: 15,59%

surface échantillon: 160 cm2

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet "SCORIE"

i	Durée lixiviat° mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble			
											mg/l	mg/kg ms	cumul	
0	0	0	0	100	11,91	88,09	11,35							
1	16	16	1000					10,6	162	5912	31000	351850	351850	
2	32	16	1000					10,3	218	2205	459	5209	357059	
3	48	16	1000					10,1	248	681	392	4449	361508	

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Arsenic		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	758,8	8612	8612	1617	18353	18353	11500	130525	130525	0,20	2,27	2,27	0,298	3,4	3,4
1	28,4	322	8935	1625	18444	36797	690	7831	138356	0,20	2,27	4,54	0,788	8,9	12,3
3	3,9	44	8979	931	10566	47363	200	2270	140626	0,58	6,58	11,12	0,259	2,9	15,3

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "SCORIE" IS

i	Durée lixiviat ^o mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble		
											mg/l	mg/kg ms	cumul
0	0	0	0	100	10,46	89,54	11,16	12,4	124	5194	9002	100462	100462
1	16	16	1000					11,8	160	2359	472	5549	106011
2	32	16	1000					11,8	178	1730	443	5210	111221
3	48	16	1000										

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Arsenic		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0															
1	305,5	3409	3409	1527	17049	17049	3500	39060	39060	4,42	50,2	50,2	0,058	0,65	0,65
2	13,5	150	3560	60	679	17728	165	1841	40901	3,0	34,6	84,8	<0,03	-	0,65
3	5,47	61	3621	101	1130	18859	50	558	41459	1,56	17,8	102,6	<0,03	-	0,65

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "SCORIE" IIS

i	Durée lixiviati ^o mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble		
											mg/l	mg/kg ms	cumul
0	0	0	0	100	9,41	90,59	11,03	12,2	137	4994	8646	95365	95365
1	16	16	1000					11,6	169	1939	386	4257	99623
2	32	16	1000					11,5	192	1001	337	3717	103340
3	48	16	1000										

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Arsenic		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	333,3	3676	3676	1705	18806	18806	2900	31987	31987	2,7	29,8	29,8	0,103	1,14	1,14
1	7,55	83	3759	217,6	2400	21206	290	3199	35186	0,02	0,2	30	0,033	0,36	1,50
2	4,03	44	3803	99,6	1032	22238	64	706	35892	0,02	0,2	30,2	<0,03	-	1,50

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "SCORIE" IIS

i	Durée lixiviat° mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble			
											mg/l	mg/kg ms	cumul	
0	0	0	0	100	10,01	89,99	11,11							
1	16	16	1000					12,4	134	5333	9545	106045	106045	
2	32	16	1000					11,8	163	2477	355	4178	110223	
3	48	16	1000					11,8	184	1964	332	3909	114132	

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Arsenic		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0															
1	298	3311	3311	2578	17530	17530	2850	31664	31664	6,7	74,4	74,4	0,036	0,40	0,40
2	22,7	252	3563	270	3002	20532	195	2166	33830	2,6	28,9	103,3	<0,03	-	0,40
3	3,78	42	3605	106	1174	21706	50	555	34386	1,8	20	123,3	0,03	0,33	0,73

Résultats du test de lixiviation X31/210 sur le déchet solidifié "SCORIE" IVS

i	Durée lixiviati ^e mortier	Temps contact solution	Volume	Masse brute	% Eau	Masse sèche	Ratio liquide/MS	pH	Potentiel Redox (mV)	Conductiv. (µS/cm)	Fraction soluble		
											mg/l	mg/kg ms	cumul
0	0	0	0	100	11,2	88,8	11,26	11,9	191	4730	8834	99471	99471
1	16	16	1000					11,5	179	1611	280	3152	102623
2	32	16	1000					11,4	199	767	224	2523	105146
3	48	16	1000										

i	Chlorures			Sulfates			Sodium			Plomb			Arsenic		
	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul	mg/l	mg/kg ms	cumul
0	230,1	2591	2591	1689,1	19019	19019	2550	28713	28713	1,3	14,6	14,6	0,196	2,2	2,2
1	7,75	87	2678	63,65	716	19735	340	3828,4	32541	0,20	2,3	16,9	0,318	3,58	5,78
2	2,32	26	2704	76,02	856	20591	81	912	33453	0,20	2,2	19,1	0,079	0,89	6,67

LESSIVAGE MORTIER I AVEC SCORIE

ECHANTILLON 1

i	durée mortier, heures	lixiviation	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6		11,6	255	380	75,00	0,28	0,06	81
2	24		11,5	299	255	29,90	0,16	<0,03	108
3	48		11,6	177	205	18,99	0,12	<0,03	45
4	96		11,8	165	225	26,28	0,18	<0,03	51
5	192		11,9	173	275	28,69	<0,04	<0,03	55
6	384		11,8	207	270	27,09	0,90	0,04	59
7	768		11,8	145	265	26,79	1,20	0,04	189
8	1536		11,4	147	270	24,18	2,20	0,06	158

masse échantillon: 286 g

volume d'eau: 2860 ml

taux d'humidité: 10,46%

surface échantillon: 160 cm2

ECHANTILLON 2

i	durée mortier, heures	lixiviation	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6		11,6	248	375	64,94	0,22	0,07	117
2	24		11,5	296	280	27,70	0,12	<0,03	115
3	48		11,5	181	225	17,15	0,04	<0,03	37
4	96		11,8	165	245	23,64	0,18	<0,03	62
5	192		11,9	176	260	29,89	0,36	<0,03	97
6	384		11,8	208	270	39,79	0,80	0,03	63
7	768		11,8	139	240	50,22	1,20	0,04	241
8	1536		11,5	149	240	20,01	2,00	0,04	190

massé échantillon: 288g

volume d'eau: 2885 ml

taux d'humidité: 10,46%

surface échantillon: 160 cm2

LESSIVAGE MORTIER II AVEC SCORIE

ECHANTILLON 1

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na ⁺ mg/l	conc. Cl ⁻ mg/l	conc. Pb2 ⁺ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,1	197	285	55,00	0,24	0,03	99
2	24	11,1	296	350	32,10	0,06	<0,03	108
3	48	11,1	194	165	20,99	0,01	<0,03	40
4	96	11,4	171	195	31,26	0,12	<0,03	60
5	192	11,6	177	265	36,05	0,05	0,03	102
6	384	11,6	249	290	41,43	0,24	0,04	105
7	768	11,6	140	295	42,31	0,32	0,05	197
8	1536	11,3	154	300	41,09	0,80	0,05	260

masse échantillon: 319 g

volume d'eau: 3190 ml

taux d'humidité: 9,41%

surface échantillon: 160 cm²

ECHANTILLON 2

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na ⁺ mg/l	conc. Cl ⁻ mg/l	conc. Pb2 ⁺ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,1	202	320	52,07	0,10	0,04	101
2	24	11,1	295	210	27,85	<0,04	<0,03	74
3	48	11,2	191	175	21,30	<0,04	<0,03	44
4	96	11,4	173	225	29,23	<0,04	<0,03	60
5	192	11,6	184	240	35,95	0,08	0,03	77
6	384	11,5	244	265	52,83	0,10	0,06	86
7	768	11,6	143	295	20,66	0,12	0,05	134
8	1536	11,3	155	295	42,90	0,44	0,05	246

masse échantillon: 329g

volume d'eau: 3295 ml

taux d'humidité: 9,41%

surface échantillon: 160 cm²

LESSIVAGE MORTIER III AVEC SCORIE

ECHANTILLON 1

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,6	180	430	23,90	0,09	0,09	133
2	24	11,5	165	255	31,70	0,26	<0,03	122
3	48	11,5	172	205	27,88	0,16	<0,03	69
4	96	11,8	160	270	30,09	0,34	<0,03	75
5	192	12,0	170	305	32,65	0,70	<0,03	85
6	384	11,9	227	290	32,52	0,80	<0,03	81
7	768	11,9	155	230	20,48	1,20	<0,03	117
8	1536	11,6	146	210	16,46	2,30	0,03	141

masse échantillon: 293 g
 volume d'eau: 2930 ml
 taux d'humidité: 10,02%
 surface échantillon: 160 cm²

ECHANTILLON 2

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na+ mg/l	conc. Cl- mg/l	conc. Pb2+ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO4 2- mg/l
1	6	11,6	180	390	18,14	0,40	0,08	142
2	24	11,5	166	280	30,73	0,24	<0,03	82
3	48	11,5	172	210	32,49	0,14	<0,03	61
4	96	11,8	162	280	17,64	0,38	<0,03	61
5	192	12,0	161	315	28,69	0,30	<0,03	83
6	384	11,9	226	265	49,07	0,78	0,04	70
7	768	11,9	156	235	19,29	1,20	0,03	123
8	1536	11,6	144	205	6,98	2,10	0,03	137

masse échantillon: 310 g
 volume d'eau: 3100 ml
 taux d'humidité: 10,02%
 surface échantillon: 160 cm²

LESSIVAGE MORTIER IV AVEC SCORIE

ECHANTILLON 1

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na ⁺ mg/l	conc. Cl ⁻ mg/l	conc. Pb ²⁺ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO ₄ ²⁻ mg/l
1	6	11,1	197	385	57,00	0,14	0,12	120
2	24	11,0	165	265	45,80	<0,04	0,07	161
3	48	11,1	192	285	40,69	<0,04	0,10	118
4	96	11,4	174	335	44,94	0,06	0,17	101
5	192	11,6	180	370	47,01	0,12	0,25	108
6	384	11,6	239	365	35,81	0,12	0,29	136
7	768	11,6	154	355	14,50	0,12	0,32	268
8	1536	11,3	162	215	2,82	0,20	0,28	191

masse échantillon: 305 g

volume d'eau: 3050 ml

taux d'humidité: 11,21%

surface échantillon: 160 cm²

ECHANTILLON 2

i	durée lixiviation mortier, heures	pH solution	potentiel redox, mV	conc. Na ⁺ mg/l	conc. Cl ⁻ mg/l	conc. Pb ²⁺ mg/l	conc. As mg/l	conc. SO ₄ ²⁻ mg/l
1	6	11,1	189	385	57,20	<0,04	0,15	127
2	24	11,1	165	320	52,22	<0,04	0,08	164
3	48	11,1	195	235	37,28	<0,04	0,13	115
4	96	11,4	174	345	45,09	<0,04	0,24	112
5	192	11,6	185	355	79,01	0,12	0,29	148
6	384	11,6	240	365	34,51	0,18	0,35	152
7	768	11,6	161	330	13,73	0,22	0,37	244
8	1536	11,4	161	300	0,64	0,42	0,32	199

masse échantillon: 302 g

volume d'eau: 3020 ml

taux d'humidité: 11,21%

surface échantillon: 160 cm²

job : MC 12081P
Réf : N920535/mcc

NOTE A : DEPARTEMENT PROCÉDES

A l'attention de M. DAMBRINE

Dans le cadre de l'étude sur la lixiviation des déchets solidifiés entreprise par l'INSA de Lyon et suite à votre demande du 4 février 1992, vous trouverez en annexe les résultats de l'analyse élémentaire par fluorescence X de 4 échantillons référencés comme suit :

- 4131 échantillon de CPA 55
- 4132 échantillon de CLK 45
- 4233 échantillon de Métakaolin
- 4134 échantillon de chaux utilisée pour neutraliser les fumées de centrale d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM)

Sur l'échantillon 4135 (scories de seconde fusion du plomb) la perle n'a pas pu être coulée car la fusion au tétraborate entraîne une dégradation très importante des creusets en platine, la forte teneur en plomb de cette scorie ne permet pas une analyse de chlore par la méthode potentiométrique habituelle.

Nous avons également dosé les métaux lourds sur les 2 échantillons de chaux et de scories de 2ème fusion.

Après une fusion au métaborate sur une prise d'essai de 1 g et 0,5 g amenée à un volume de 100 ml, les déterminations des teneurs en métaux lourds ont été effectuées par absorption atomique (flamme) et elles sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Références	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Zn	Cu	Ni	Cd	Plomb
4134 Chaux REFIOM	349 ppm	0,06 %	1,31 %	0,78 %	297 ppm	30 ppm	101 ppm	0,37 %
4135 Scories de 2è fusion	0,14 %	0,23 %	≈ 33 %	0,17 %	0,23 %	170 ppm	196 ppm	≈ 23 %

L'analyse des alcalins sur la scorie n° 4135 a donné les résultats suivants :

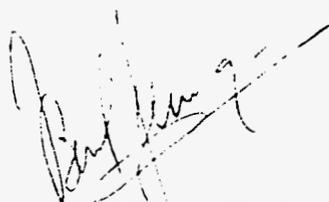
	Na	K
4135	≈ 18 %	0,18 %

Les granulométries laser sur les échantillons de ciments, métakaolin et chaux sont jointes en annexe.

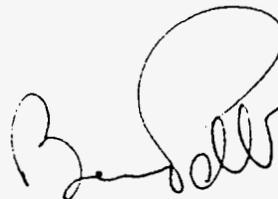
La granulométrie Alpine sur une prise d'essai de 25 g de scories (4135) a donné les résultats suivants :

Tamis utilisé	Temps de tamisage	% du refus
40 μm	7 mn	86,4 %
80 μm	5 mn	71,2 %
160 μm	3 mn	50 %
315 μm	3 mn	36,8 %

Nous restons à votre entière disposition si vous jugez ces différentes analyses insuffisantes.



B. GERMANEAU



B. POLLET

RAPPORT D'ESSAIS

Demandeur		Produit		Laboratoire d'essais	
Nom	: TECHNODES SA-PROJETS INTERNE	Nature	: CPA 55	Numéro d'essais	: 04131
Adresse	: LES TECHNODES 78931 GUERVILLE CEDEX	Origine	: POLDER	Date de mise en essais	: 14/02/92
		Prélèvement	du : / /	Personne chargée des essais	: Delphine DUFOUR
		Référence d'origine	:		
Date de la demande	: 05/02/92	Date de réception	: 05/02/92		

Analyse élémentaire (%)			
Perte au feu	3.10		NF P15.461
SiO ₂	19.34		
Al ₂ O ₃	5.10	F	A
Fe ₂ O ₃	2.91	L	C
TiO ₂	.29	U	C
MnO	.08	O	R
CaO	62.19	R	E
MgO	1.86	E	D
SO ₃	3.25	S	I
K ₂ O	.89	C	T
Na ₂ O	.17	E	A
P ₂ O ₅	.20	N	T
SrO	.06	C	I
BaO		E	O
CuO			N
PbO		X	
ZnO			R
NiO			N
Cr ₂ O ₃			E
SO ₃			NF P15.461
S=			CEN EN 196-2

SO ₃	
S=	
F ⁻	
Cl ⁻	.023
I ⁻	

Modules cimentiers	
KUHL	.968
MS	2.41
MAF	1.75

TOTAL	99.47
-------	-------

CIM

Observations :

Constituants des ciments (%)	
Insoluble	NF P15.461
CaO libre	P.T. 207 CERILH 1970

CaCO ₃	
NaCl	
CaF ₂	
Cendres	
Filler	
Laitier	
Pouzzolane	
Total ajouts	

Composition potentielle (BOGUE)		
C ₂ S	67.70	C ₃ S*
C ₂ S	4.54	C ₂ S*
C ₃ A	8.60	
C ₄ AF	8.84	
résistance eau de mer : 0.27 C ₃ S* + C ₃ A		
résistance eaux séléniteuses : 2 C ₃ A + C ₄ AF		

Caractéristiques colorimétriques	
Y	
x	CIE 1931
y	
Position dans l'échelle des gris W*	
Longueur d'onde dominante λ _c (nm)	
Pureté d'excitation Pe (%)	

Guerville, le : 26/02/92
Signataire : Benoît POLLET
Responsable Service Chimie

RAPPORT D'ESSAIS

Demandeur		Produit		Laboratoire d'essais	
Nom	: TECHNODES SA-PROJETS INTERNE	Nature	: CLK45	Numéro d'essais	: 04132
Adresse	: LES TECHNODES 78931 GUERVILLE CEDEX	Origine	: POLDEN	Date de mise en essais	: 14/02/92
		Prélèvement	du: / /	Personne chargée des essais	: Delphine DUFOUR
		Référence d'origine	:		
Date de la demande	: 05/02/92	Date de réception	: 05/02/92		

Analyse élémentaire (%)			
Perte au feu	.04		NF P15.461
SiO ₂	30.26		
Al ₂ O ₃	11.88	F	A
Fe ₂ O ₃	1.40	L	C
TiO ₂	.56	U	C
MnO	.44	O	R
CaO	44.19	R	E
MgO	4.42	E	D
SO ₂	4.54	S	I
K ₂ O	.26	C	T
Na ₂ O	.73	E	A
P ₂ O ₅	.11	N	T
SrO	.08	C	I
BaO		E	O
CuO			N
PbO		X	
ZnO			R
NiO			N
Cr ₂ O ₃			E
SO ₃			NF P15.461
S ⁻			CEN EN 196-2

SO ₃	
S ⁻	
F ⁻	
Cl ⁻	.400
I ⁻	

Modules cimentiers	
KUHL	
MS	
MAF	

TOTAL	99.32	CIM
-------	-------	-----

Observations

Constituants des ciments (%)		
Insoluble		NF P15.461
CaO libre		P.T. 207 CERILH 1970

CaCO ₃	
NaCl	
CaF ₂	
Cendres	
Filler	
Laitier	
Pouzzolane	
Total ajouts	

Composition potentielle (BOGUE)	
C ₂ S	C ₃ S*
C ₁ S	C ₂ S*
C ₃ A	
C ₄ AF	
résistance eau de mer : 0.27 C ₃ S* + C ₃ A	
résistance eaux séléniteuses : 2 C ₃ A + C ₄ AF	

Caractéristiques colorimétriques	
Y	
X	CIE 1931
y	
Position dans l'échelle des gris W*	
Longueur d'onde dominante λ _d (nm)	
Pureté d'excitation Pe (%)	

Guerville, le : 26/02/92
Signataire : Benoît POLLET
Responsable Service Chimie

RAPPORT D'ESSAIS

Demandeur		Produit		Laboratoire d'essais	
Nom	: TECHNODES SA-PROJETS INTERNE	Nature	: METAKAOLIN	Numéro d'essais	: 04133
Adresse	: LES TECHNODES 78931 GUERVILLE CEDEX	Origine	: POLDEN	Date de mise en essais	: 14/02/92
Date de la demande	: 05/02/92	Prélèvement	du : / /	Personne chargée des essais	: Delphine DUFOUR
		Référence d'origine	:		
		Date de réception	: 05/02/92		

Analyse élémentaire (%)			
Perte au feu	1.18		NF P15.461
SiO ₂	54.23		
Al ₂ O ₃	39.97	F	A
Fe ₂ O ₃	1.56	L	C
TiO ₂	1.50	U	C
MnO	.00	O	R
CaO	.10	R	E
MgO	.21	E	D
SO ₂	.04	S	I
K ₂ O	1.15	C	T
Na ₂ O	.09	E	A
P ₂ O ₅	.07	N	T
SrO	.00	C	I
BaO		E	O
CuO			N
PbO		X	
ZnO			R
NiO			N
Cr ₂ O ₃			E
SO ₃			NF P15.461
S ⁼			CEN EN 196-2

SO ₂	
S ⁼	
F ⁻	
Cl ⁻	< .007
I ⁻	

Modules cimentiers	
KUHL	
MS	1.31
MAF	25.62

TOTAL	100.10
-------	--------

ARC

Observations	
--------------	--

Constituants des ciments (%)			
Insoluble		NF P15.461	R
CaO libre		P.T. 207 CERILH 1970	N
			E

CaCO ₃	
NaCl	
CaF ₂	
Cendres	
Filler	
Laitier	
Pouzzolane	
Total ajouts	

Composition potentielle (BOGUE)	
C ₂ S	C ₃ S*
C ₂ S	C ₃ S*
C ₃ A	
C ₄ AF	
résistance eau de mer : 0.27 C ₃ S* + C ₃ A	
résistance eaux séléniteuses : 2 C ₃ A + C ₄ AF	

Caractéristiques colorimétriques	
Y	
x	
y	
CIE 1931	
Position dans l'échelle des gris W*	
Longueur d'onde dominante λ _d (nm)	
Pureté d'excitation Pe (%)	

Guerville, le :	02/03/92
Signataire :	Benoît POLLET
	Responsable Service Chimie

TECHNODES

Rue des Technodes
78931 Guerville Cedex
Tél. : (1) 34 77 76 95
Fax : (1) 34 77 79 30
Télex : 696 891 F

RAPPORT D'ESSAIS

Demandeur		Produit		Laboratoire d'essais	
Nom	: TECHNODES SA-PROJETS INTERHE	Nature	: CHAUX REFIOM	Numéro d'essais	: 04134
Adresse	: LES TECHNODES 78931 GUERVILLE CEDEX	Origine	: POLDEN	Date de mise en essais	: 14/02/92
Date de la demande	: 05/02/92	Prélèvement	du: / /	Personne chargée des essais	: Delphine DUFOUR
		Référence d'origine	:		
		Date de réception	: 05/02/92		

Analyse élémentaire (%)		
Perte au feu	.00	NF P15.461
SiO ₂	16.48	F L U O R E S C E N C E X
Al ₂ O ₃	7.25	
Fe ₂ O ₃	1.59	
TiO ₂	.95	
MnO	.08	
CaO	47.34	
MgO	2.04	
SO ₃	6.23	
K ₂ O	.07	
Na ₂ O	.13	
P ₂ O ₅	1.12	
SrO	.04	
BaO		
CuO		
PbO		
ZnO		
NiO		
Cr ₂ O ₃		
SO ₃		NF P15.467
S=		NF P15.461 CEN EN 196-2

SO ₃	
S=	
F ⁻	
Cl ⁻	15.350
I ⁻	

Modules cimentiers	
KUHL	
MS	1.87
MAF	4.56

TOTAL	98.66
-------	-------

CIM

Observations :

Constituants des ciments (%)	
Insoluble	NF P15.461
CaO libre	P.T. 207 CERILH 1970

CaCO ₃	
NaCl	
CaF ₂	
Cendres	
Filler	
Laitier	
Pouzzolane	
Total ajouts	

Composition potentielle (BOGUE)			
C ₃ S		C ₃ S*	
C ₂ S		C ₂ S*	
C ₃ A			
C ₄ AF			
résistance eau de mer : 0.27 C ₃ S* + C ₃ A			
résistance eaux séléniteuses : 2 C ₃ A + C ₄ AF			

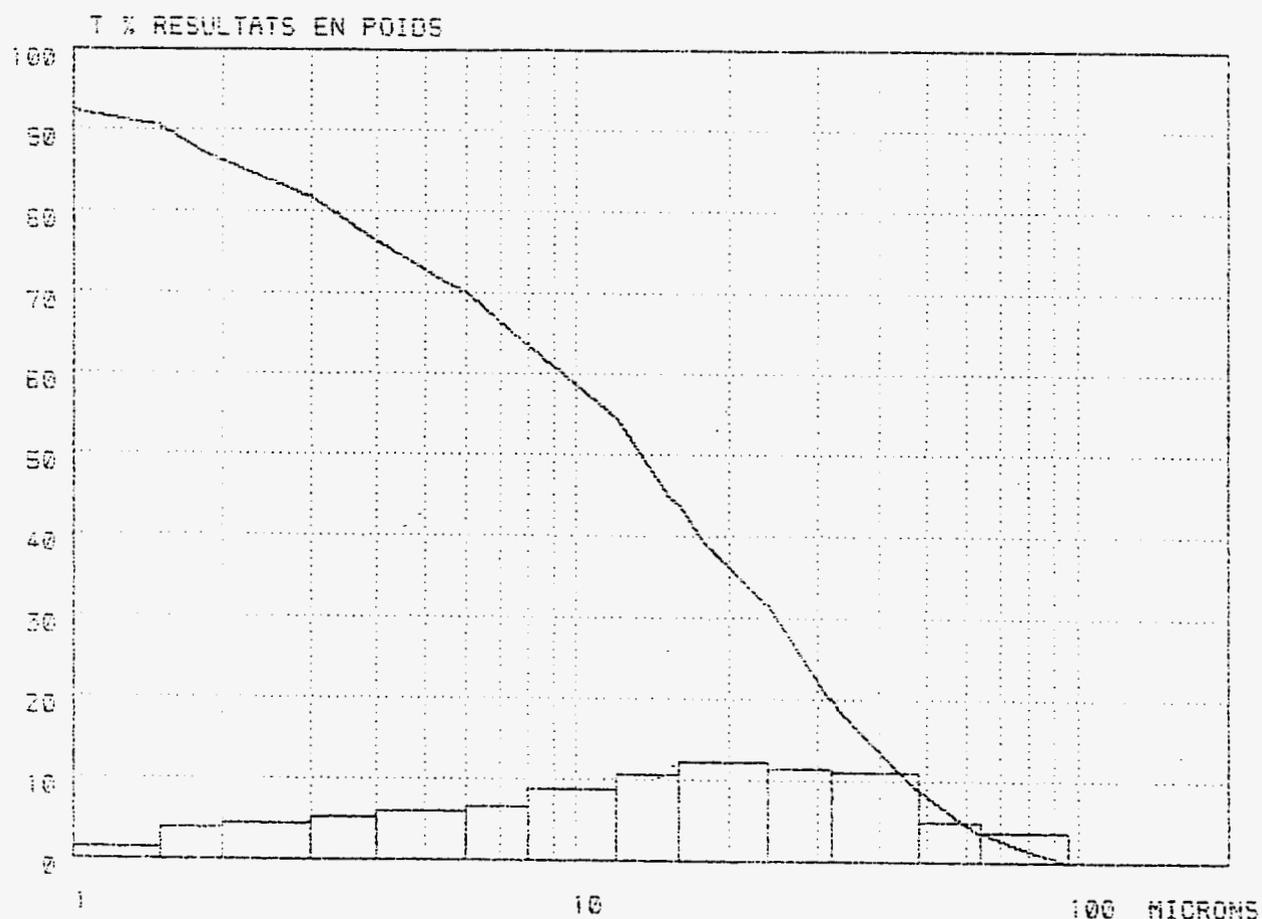
Caractéristiques colorimétriques		
Y		CIE 1931
x		
y		
Position dans l'échelle des gris W*		
Longueur d'onde dominante λ _d (nm)		
Pureté d'excitation Pe (%)		

Guerville, le : 10/04/92
Signataire : Benoît POLLET
Responsable Service Chimie

GRANULOMETRE 715 F124

CILAS ALCATEL

ECHANTILLON : N NB 4131



DIAMETRE MEDIAN = 013.8

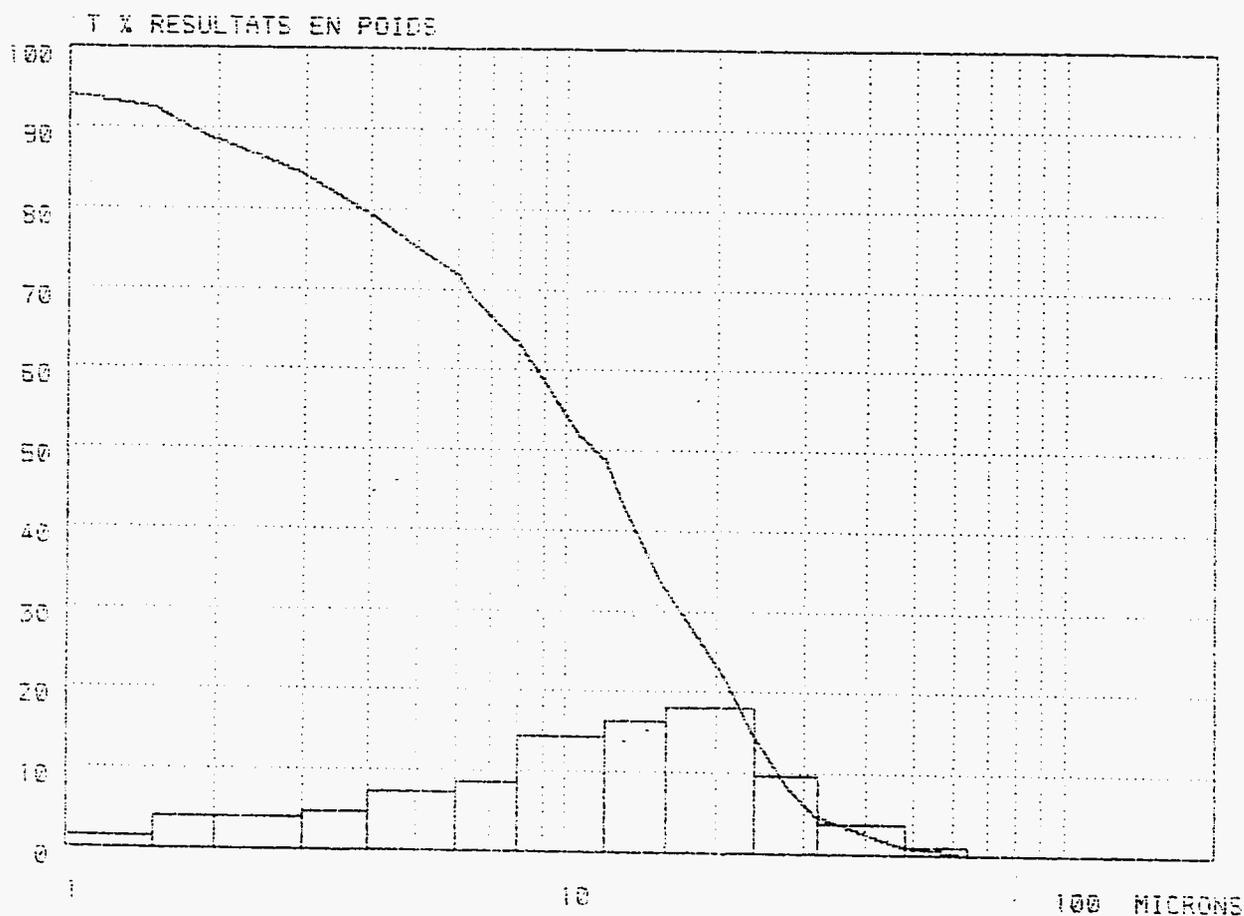
Ø	1	1,5	2	3	4	5	8	12	:
T %	092.2	090.5	086.4	081.8	076.5	070.4	063.7	054.8	:
H %	007.7	001.7	004.0	004.5	005.3	006.1	006.6	008.9	:
Ø	16	24	32	48	64	80	120	192	:
T %	044.1	031.7	020.2	009.0	003.8	000.0	000.0	000.0	:
H %	010.6	012.3	011.5	011.2	005.2	003.8	000.0	000.0	:

000073

GRANULOMETRE 715 F124

CILAS ALCHTEL

ECHANTILLON : N. NB 4132



DIAMETRE MEDIAN = 011.8

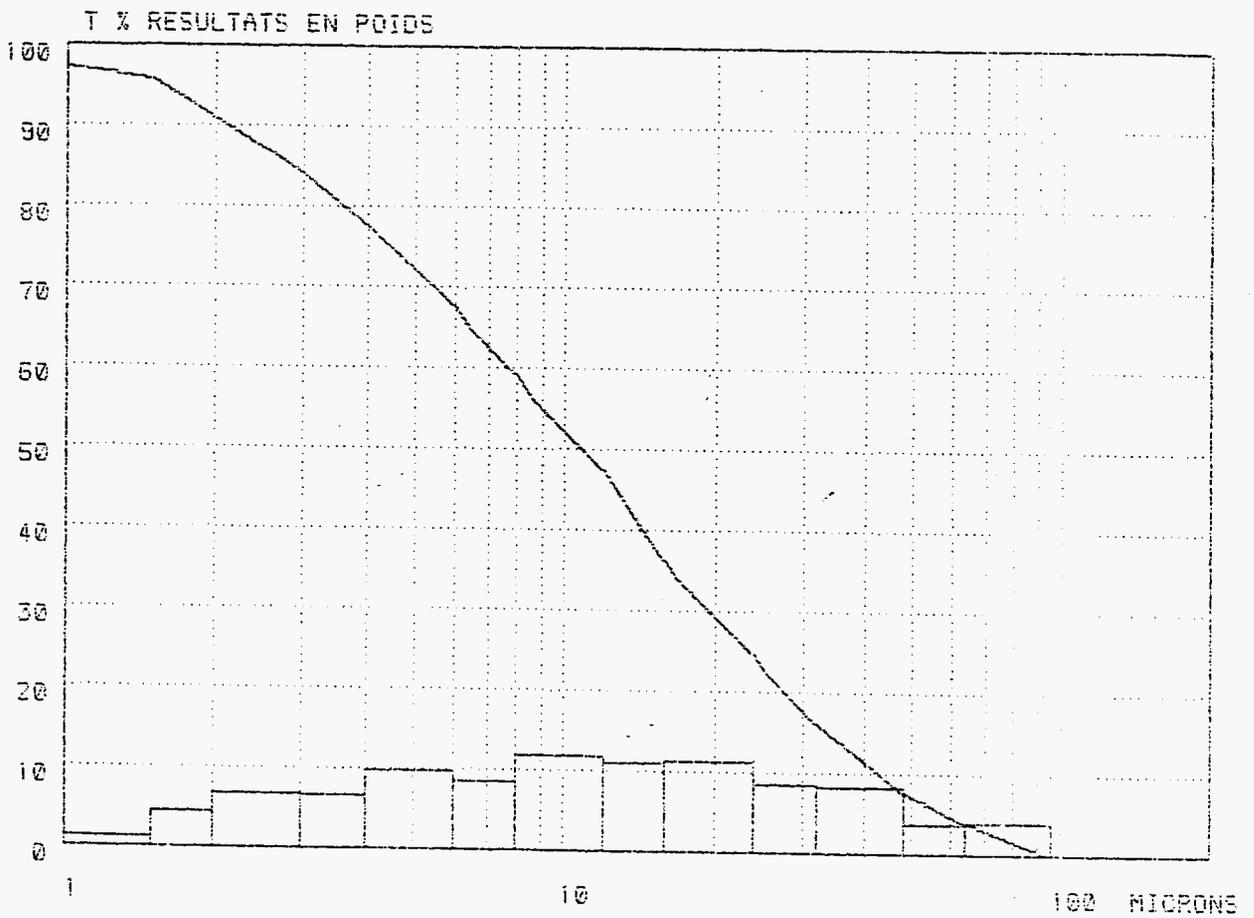
: D	1	1,5	2	3	4	6	8	12	:
: T %	094.0	092.5	088.5	084.4	075.5	072.1	063.5	049.1	:
: H %	005.9	001.5	004.0	004.0	004.5	007.3	008.5	014.4	:
: D	16	24	32	48	64	96	128	152	:
: T %	032.8	014.6	004.9	001.1	000.0	000.0	000.0	000.0	:
: H %	016.3	016.1	009.6	003.8	001.1	000.0	000.0	000.0	:

000126

GRANULOMETRE 715 F124

CILAS ALCATEL

ECHANTILLON : N.4133 NB



DIAMETRE MEDIAN = 011.8

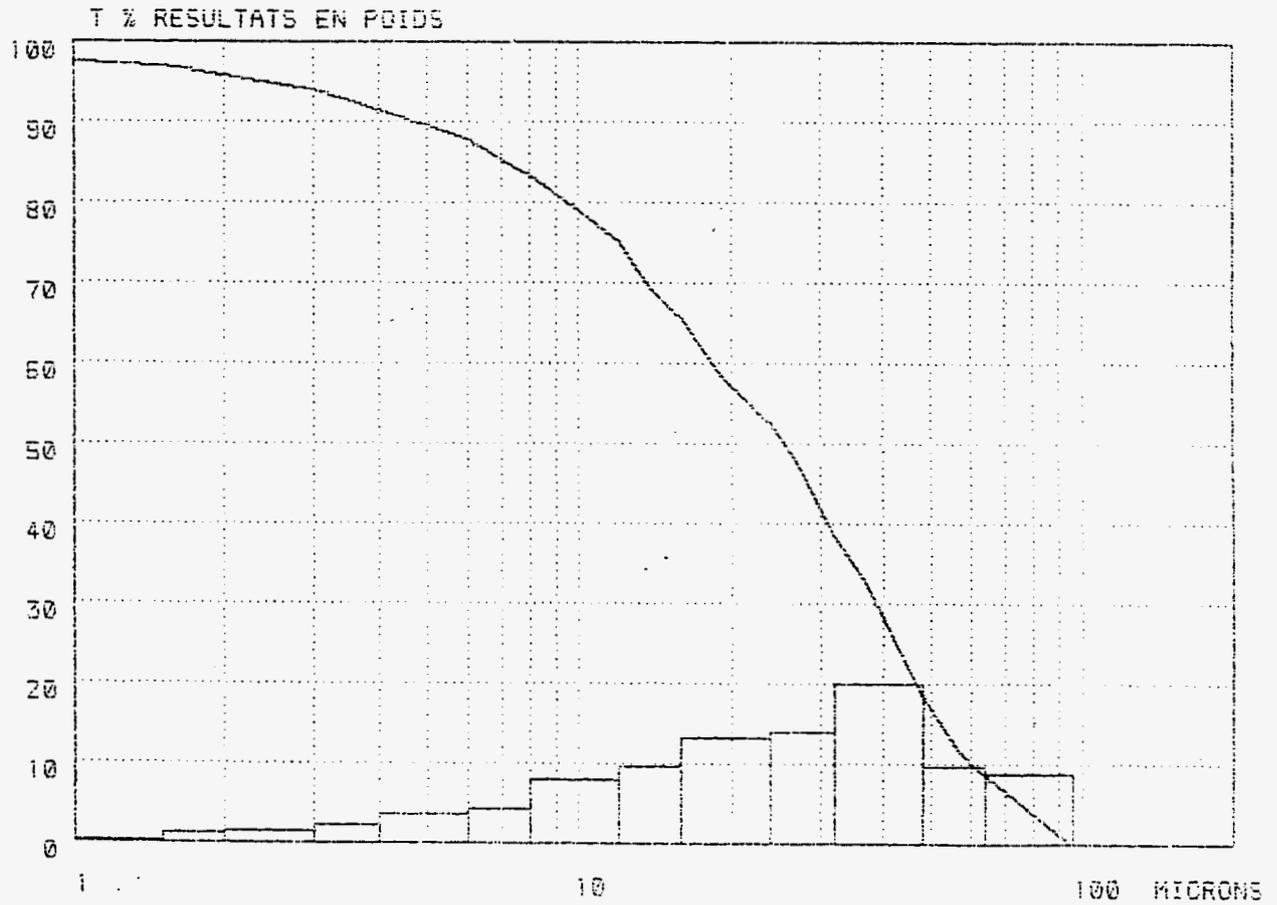
:	D	1	1,5	2	3	4	5	6	12	:
:	T %	097.2	095.9	091.2	084.3	077.7	067.9	059.4	047.6	:
:	H %	002.7	001.3	004.7	006.8	006.6	009.7	008.5	011.7	:
:	D	16	24	32	48	64	96	128	192	:
:	T %	036.4	024.9	016.3	007.9	004.0	000.0	000.0	000.0	:
:	H %	011.2	011.4	008.5	008.4	003.8	004.0	000.0	000.0	:

000128

GRANULOMETRE 715 F124

CILAS ALCATEL

ECHANTILLON : N. NB 4134



DIAMETRE MEDIAN = 011.8

:	D	1	1,5	2	3	4	6	8	12	:
:	T %	057.6	097.1	095.7	094.0	091.5	088.0	083.6	075.6	:
:	H %	002.3	000.4	001.3	001.7	002.4	003.5	004.4	006.0	:

:	D	16	24	32	48	64	96	128	192	:
:	T %	065.0	052.7	038.7	018.5	008.9	000.0	000.0	000.0	:
:	H %	005.5	013.2	014.0	020.1	009.5	008.9	000.0	000.0	: