



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 91-0305/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**ÉTUDE DU COUPLE "MATRICE-DECHETS"/"REACTIFS SOLIDIFIANTS"
VIS-A-VIS DE LA LIXIVIATION.
ASPECTS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX**

décembre 1992

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

H. VAN DER SLOOT - E.C.N. (Pays-Bas)

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 solidifiés ;
- 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 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 x 7 x 7 cm au lieu de 4 x 4 x 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' HNO_3 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 x 4 x 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.

Cl	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	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

Cl	INSA	mg/kg MS	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm2	ECN	mg/cm2
I R	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/cm2	ECN	mg/cm2
I R	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/cm2	ECN	mg/cm2
I R	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/cm2	ECN	mg/cm2
I R	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	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm2	ECN	mg/cm2
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	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm2	ECN	mg/cm2
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	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm2	ECN	mg/cm2
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	ECN	mg/kg MS	INSA	mg/cm2	ECN	mg/cm2
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 C_0 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 C_0 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'infirmer 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 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.

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 - INTERPRÉTATION DES DONNÉES	98
<u>ÉTUDE CRITIQUE DU MODÈLE DIFFUSIONNEL</u>	

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>Études 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 REFLOM	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