

Chapitre 1 :

**Généralités sur la stabilisation/ solidification
de déchets poreux par des liants hydrauliques
ou bitumineux**

Nous allons nous intéresser au cadre législatif et réglementaire de la stabilisation/solidification des déchets industriels. Il s'agira ensuite de décrire parmi ces déchets deux catégories de déchets poreux, et plus particulièrement les deux spécimens de ces catégories étudiés expérimentalement. Nous porterons enfin notre regard sur les deux types de traitement de stabilisation/solidification appliqués, utilisant respectivement des liants hydrauliques ou bitumineux. Nous préciserons leur technologie et leurs propriétés.

1.1 CADRE LEGAL ET REGLEMENTAIRE DE LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS

Les déchets à stabiliser/solidifier sont définis avant de présenter les objectifs de leur traitement de stabilisation/solidification. Les différents niveaux de caractérisation des déchets et de leur traitement sont ensuite abordés.

1.1.1 DECHETS A STABILISER/SOLIDIFIER

Les déchets ultimes à stabiliser/solidifier sont classés par la législation française en deux catégories correspondant à deux échéances (tableau 1). Les catégories A et B regroupent des déchets ultimes pour lesquels la stabilité constitue un critère d'acceptabilité en centre de stockage respectivement à partir du 30 mars 1995 et du 30 mars 1998.

<p>Déchets de la catégorie A (30 mars 1995)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ Résidus de l'incinération (suies, cendres, déchets de l'épuration des fumées) ; ■ Résidus de la métallurgie (poussières, scories et crasses de seconde fusion, boues d'usinage) ; ■ Résidus de forage (suite à l'emploi de fluides de forage à base d'hydrocarbures) ; ■ Déchets minéraux de traitement chimique (oxydes et sels métalliques, sels minéraux et catalyseurs usés).
<p>Déchets de la catégorie B (30 mars 1998)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ Résidus de traitement d'effluents et d'eaux industriels, de déchets ou de sols pollués (boues et résidus d'épuration d'effluents, résidus de traitement de sols pollués, résines échangeuses d'ions) ; ■ Résidus de l'incinération (mâchefers) ; ■ Résidus de peinture ; ■ Résidus de la métallurgie (scories, crasses, sables de fonderie) ; ■ Résidus d'amiante ; ■ Réfractaires et autres matériaux minéraux usés ; ■ Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries.

Tableau 1. - Liste des déchets industriels spéciaux ultimes à stabiliser/solidifier [2]

1.1.2 OBJECTIFS DE LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DES DECHETS

La législation fixe comme suit les critères d'admission des déchets ultimes en centre de stockage [2] :

« Les déchets admissibles (...) sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, très peu solubles. De plus, ces déchets doivent être stabilisés à court terme. Un déchet est considéré comme stabilisé quand sa perméabilité à l'eau et sa fraction lixiviable ont été réduites et quand sa tenue mécanique a été améliorée de façon que ses caractéristiques satisfassent aux critères d'acceptation des déchets stabilisés fixés (...). »

Caractéristique	Critère d'acceptation
pH	compris entre 4 et 13
Siccité	> 35%
Fraction soluble	< 10%
DCO	< 2 000 mg/kg
Phénols	< 100 mg/kg
Cr ⁶⁺	< 5 mg/kg
Cr	< 50 mg/kg
Pb	< 50 mg/kg
Zn	< 250 mg/kg
Cd	< 25 mg/kg
CN	< 5 mg/kg
Ni	< 50 mg/kg
As	< 10 mg/kg
Hg	< 5 mg/kg

Tableau 2. – Critères d'admission des déchets ultimes

Les procédés de stabilisation/solidification doivent donc répondre aux objectifs suivants :

- transformer le déchet en un solide plus facile à transporter et à stocker ;
- diminuer la surface d'exposition à l'environnement des contaminants ;
- limiter la solubilité des contaminants en cas de contact avec un fluide lixiviant [4,5,6].

Ils excluent le simple « lavage » destiné à entraîner suffisamment les contaminants pour rendre le déchet « stable », dans le cas de déchets présentant initialement un caractère solide. En effet, dans ce cas il n'est plus question de traitement de déchet mais de transfert de contaminants dans la phase lixiviante.

Un matériau liant est utilisé pour atteindre les objectifs de stabilisation/solidification. La matrice liante permet, outre la solidification, la réduction de la surface de contact entre le déchet et l'environnement. Elle agit ainsi comme élément de stabilisation du déchet dans la

mesure où, en réduisant l'interface déchet-environnement, elle réduit la mobilité de ses contaminants. Cependant le terme de stabilisation est plus souvent retenu pour les matrices qui interagissent chimiquement avec le déchet en immobilisant les polluants [4,5,6,7].

1.1.3 CARACTERISATION DES DECHETS STABILISES/SOLIDIFIES

Il existe deux niveaux de caractérisation. Le premier concerne la vérification de la conformité du déchet stabilisé/solidifié avec les critères d'admission en centre de stockage. Il s'agit d'un contrôle réglementaire. Le second concerne une étude approfondie des phénomènes de solidification et surtout de stabilisation au sein du déchet stabilisé/solidifié. Cette étude, destinée à appréhender le comportement du déchet stabilisé à long terme, doit permettre de définir les performances de la stabilisation et de fixer ses limites. Elle doit aussi fournir des éléments de réflexion relatifs aux devenir possibles des déchets stabilisés/solidifiés, dans la perspective non plus du stockage mais de la réutilisation, en tant que matériaux de construction par exemple [8,9,10].

1.1.3.1 TESTS REGLEMENTAIRES

Pour la plupart des déchets, le caractère toxique ou nuisible est lié à la composition chimique. Le traitement de stabilisation/solidification est destiné à mettre une barrière entre ces éléments toxiques et l'environnement. Les tests réglementaires visent alors à vérifier l'efficacité de cette barrière. Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments toxiques du déchet traité vers l'environnement, autrement dit d'éprouver la barrière, est l'eau. La plupart des tests réglementaires consiste donc en la mesure d'une fraction lixiviable dans des conditions arbitraires de contact eau-déchet stabilisé/solidifié [11,12].

En France, la durabilité de l'état physique solide massif du déchet traité est vérifiée pour éviter une désagrégation ultérieure importante et, par conséquent, une augmentation de la lixiviation des polluants au contact de l'eau. Un test de lixiviation est également effectué pour comparer les valeurs des fractions relarguées aux valeurs-seuils fixées par les textes législatifs (cf. tableau 2) [2,13,14,15]. La procédure réglementaire est détaillée en annexe 1.

1.1.3.2 ETUDE APPROFONDIE

Il s'agit de :

- étudier les propriétés physiques et mécaniques du déchet traité ;
- déterminer les phénomènes de fixation des polluants et

- comprendre les mécanismes de leur relargage.

Selon les objectifs, les tests réalisés sont extrêmement divers.

Les mesures de la résistance mécanique, en compression ou en traction, le fluage, le module d'élasticité, la ductilité, la densité, la tortuosité, la perméabilité, la porosité déterminent les caractéristiques physiques et mécaniques du déchet traité.

La diffraction des rayons X, la microscopie, optique ou électronique, la spectrométrie infrarouge, la spectroscopie de photoélectrons permettent d'étudier les phénomènes de fixation des polluants.

La compréhension des mécanismes de relargage nécessite de combiner la « disponibilité physique » des polluants à leur « disponibilité chimique ». La caractérisation physique du déchet déjà exposée est alors complétée par des tests de lixiviation dans différents contextes physico-chimiques. Le déchet traité est mis en contact avec des solutions plus ou moins complexes, de pH, de potentiel d'oxydo-réduction, de composition divers, dans des atmosphères variables. La mise en contact elle-même, simulant l'exposition à un contexte donné, peut faire l'objet de grandes variations. Elle peut être permanente, séquentielle, alternée avec d'autres types de contact, elle peut avoir lieu sur le déchet traité tel quel ou seulement sur une fraction ou encore sur un broyat.

En pratique, cet exercice de caractérisation répété sur de nombreux déchets traités par différents procédés permet de définir les possibilités et les limites des couples déchet à traiter-matrice liante. Ainsi à terme, il est possible d'établir des outils d'aide à la décision du traitement à adopter en fonction des caractéristiques du déchet considéré.

1.1.4 CONCLUSION

La législation française fixe les catégories de déchets ultimes concernées par l'élimination. Elle définit aussi les critères d'admissibilité en centre de stockage. Les caractéristiques des déchets déterminées par des tests réglementaires sont comparés à ces critères. En deçà des performances exigées, le déchet doit subir un traitement dit de stabilisation/solidification visant à le rendre massif et stable chimiquement. Au delà de l'aspect strictement réglementaire, les procédés de ce type de traitement font l'objet d'une étude approfondie des phénomènes mis en jeu.

1.2 PREMIER CAS DE DECHET POREUX : UN CATALYSEUR USE

Il s'agit d'abord de décrire la nature et les propriétés des catalyseurs solides en général, leurs modes d'usure et leurs voies de traitement. Il est ensuite possible de s'intéresser au catalyseur usé étudié en particulier et de comprendre la nécessité de lui appliquer un traitement de stabilisation/solidification.

1.2.1 GENERALITES SUR LES CATALYSEURS ET LEUR USURE

1.2.1.1 CATALYSEURS SOLIDES

Dans un système réactionnel donné qui peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, leur rôle consiste à accélérer sélectivement l'une de ces voies. Pour faciliter la séparation du catalyseur en fin de réaction et éviter la pollution des produits par les métaux généralement présents dans les catalyseurs, les substances actives dans la catalyse sont adsorbées sur un support. On parle alors de catalyse hétérogène et de catalyseur solide.

	Métaux	Sulfures	Oxydes	Ions supportés	Acides
Principales phases actives	Ni, Co, Fe Pd, Rh, Ru Pt, Ir Cu, Ag	Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈ MoS ₂ WS ₂	ZnO CuO, Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃	Ni ²⁺ Mo ⁶⁺ Cr ³⁺ Ti ³⁺ Zr ⁴⁺ Re ⁷⁺	♦ Alumine modifiée (Cl, F) ♦ Silice-alumine ♦ Silice-magnésie ♦ Acide phosphorique supporté ♦ Zéolites ♦ Résines sulfoniques
Réactions	♦ Hydrogénations ♦ Déshydrogénations ♦ Hydrogénolyses ♦ Oxydations ♦ Cyclisations	♦ Hydrogénations ♦ Déshydrogénations ♦ Hydrogénolyses	♦ Oxydations ♦ Hydrogénations ♦ Déshydrogénations	♦ Oligomérisations ♦ Métathèses ♦ Polymérisations ♦ Oxychlorations	♦ Hydratations ♦ Déshydratations ♦ Éthérifications ♦ Isomérisations ♦ Oligomérisations ♦ Alkylations ♦ Craquage ♦ Estérifications
Principales applications industrielles	♦ Synthèse de l'ammoniac ♦ Raffinage pétrolier ♦ Hydrogénations en chimie fine ♦ Postcombustions (Pots catalytiques en automobile) ♦ Oxydations ménagées ♦ Production du gaz de synthèse	♦ Hydrotraitements en raffinage (En particulier : hydrodésulfuration, hydrodésazotation et hydrodémétallisation) ♦ Hydrocraquage	♦ Oxydations ♦ Synthèse du méthanol ♦ Destruction de SO _x /NO _x ♦ Production d'oléfines	♦ Dimérisation des oléfines ♦ Métathèses ♦ Polymérisation de l'éthylène ♦ Polymérisation du propylène ♦ Polymérisation du chlorure de vinyle	♦ Production d'éthers composants de l'essence ♦ Craquage catalytique ♦ Alkylation de l'isobutane par les oléfines ♦ Alkylation des aromatiques ♦ Isomérisation de paraffines et d'alkylaromatiques

Tableau 3. - Principaux types de catalyseurs [16]

Les supports les plus employés sont l'alumine, la silice, le charbon actif, les silico-aluminates, les oxydes céramiques. Les phases actives contiennent principalement des métaux, des sulfures, des oxydes, des ions supportés ou des acides [16].

Les principales applications des catalyseurs solides se trouvent dans la chimie, le raffinage et la protection de l'environnement. Les statistiques d'utilisation de catalyseurs donnent 16% pour la chimie, 11% pour le raffinage et 70% pour l'environnement [17]. Ce dernier secteur est directement lié à des réglementations visant à limiter certaines émissions (échappement d'automobiles, dénitrification des fumées, ...) [18]. Les différents types de catalyseurs sont répertoriés dans le tableau 3.

1.2.1.2 DES CATALYSEURS SOLIDES AUX CATALYSEURS SOLIDES USES

Un catalyseur solide peut devenir un déchet par désactivation. Cette baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité des catalyseurs intervient par disparition ou blocage progressif des centres actifs.

Il existe trois causes principales de désactivation d'un catalyseur [16]:

- la désactivation par modification de la structure initiale qui peut avoir lieu au niveau du support catalytique, ou au niveau de la dispersion métallique ;
- l'empoisonnement par des impuretés ;
- la désactivation par dépôt de carbone (surtout dans le cas des transformations catalytiques d'hydrocarbures).

Un catalyseur peut aussi devenir un déchet par modification de sa granulométrie. En effet, l'usure mécanique par attrition dans les réacteurs réduit la taille du catalyseur. Il s'en suit des pertes de charge pour le procédé. Le catalyseur bien que toujours actif doit être éliminé du réacteur.

Deux chiffres permettent d'illustrer l'importance économique de ces phénomènes. D'une part, le coût de la désactivation des catalyseurs est estimée à environ trois milliards de dollars par an pour l'industrie pétrolière seule (ce coût comprend le remplacement du catalyseur neuf, le manque à gagner dû aux arrêts d'atelier et l'élimination du catalyseur usé) [19]. D'autre part, 19 000 tonnes de catalyseurs usés ont été recensées pour la France en 1994 [17].

1.2.1.3 VOIES DE TRAITEMENT DES CATALYSEURS SOLIDES USES

Quatre voies principales de traitement sont applicables en fonction des caractéristiques des catalyseurs :

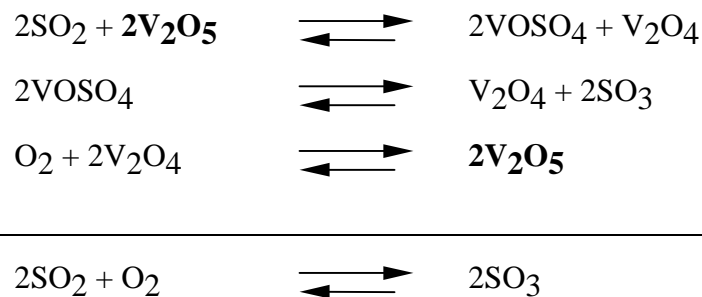
- **La régénération** par extraction des composés polluants qui ralentissent la cinétique de la réaction et réduisent l'activité du catalyseur. Actuellement, les catalyseurs à base de métaux précieux bénéficient de systèmes de traitement performants. La capacité de régénération installée en Europe est estimée à 8 500 t/an, la demande étant répartie entre le secteur pétrolier et la chimie et pétrochimie à raison respectivement de 85% et 15% [17]. Bien que régénérés, les catalyseurs présentent une activité et une sélectivité moindres et surtout les cycles de régénération d'une même charge ne sont pas infinis. L'apport de catalyseurs neufs est alors indispensable pour remplacer les charges qui ne sont plus régénérables et pour compenser les pertes par attrition et par désactivation thermique.
- **Le recyclage** des métaux consiste à extraire le(s) métal(aux) des catalyseurs pour en faire de nouveaux produits, utilisés dans la métallurgie, la chimie, l'électronique et dans la fabrication de nouveaux catalyseurs. A titre d'exemple, en 1990, le marché des déchets contenant des métaux récupérables représentait 35 millions de tonnes de métaux ferreux et 5 millions de tonnes de métaux non ferreux. Il apparaît également qu'un tiers du métal consommé dans les pays de l'OCDE (soit 15 millions de tonnes) vient de la récupération [17].
- **La valorisation** des catalyseurs en tant que tels concerne ceux qui peuvent être réutilisés dans des procédés dont les exigences en terme d'efficacité et de sélectivité sont moindres. Lorsque les catalyseurs sont incorporés dans des clinkers ou de l'asphalte, il s'agit d'une valorisation matière [20].
- **L'élimination** en centre de stockage des déchets ultimes est réservée aux catalyseurs qui ne peuvent pas être traités par les trois voies précédentes. Les catalyseurs usés appartiennent à la catégorie A des déchets à stabiliser/solidifier (cf. §1.1.1.).

1.2.2 CATALYSEUR USE ETUDIE

La nature et le rôle de ce catalyseur lorsqu'il est en service sont présentés avant de l'envisager en tant que déchet.

1.2.2.1 CATALYSEUR ETUDIE EN SERVICE

Il est utilisé dans l'industrie chimique, plus précisément dans les unités de fabrication d'acide sulfurique. Il contient du vanadium sous forme de pentoxyde, des oxydes alcalins et des sulfates sur un support poreux à base d'acide silicique. Il se présente sous la forme d'anneaux extrudés de 2 cm de longueur et 1 cm de diamètre. Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5) catalyse l'oxydation du dioxyde de soufre (SO_2) en trioxyde (SO_3), qui par réaction avec de l'eau produit l'acide sulfurique (H_2SO_4). Les réactions de synthèse du trioxyde de soufre dans lesquelles interviennent le catalyseur étudié sont les suivantes.



La pression dans les réacteurs permet de déplacer l'équilibre vers la formation de SO_3 .

1.2.2.2 DU CATALYSEUR EN SERVICE AU CATALYSEUR USE

Le catalyseur au pentoxyde de vanadium est rarement désactivé, sauf empoisonnement accidentel. Il devient un déchet généralement par usure mécanique. Il appartient à la catégorie des catalyseurs qui deviennent des déchets par modification de leur granulométrie (sans désactivation). Ainsi, son extraction des réacteurs dépend des pertes de charge observées, consécutives à l'attrition du support du catalyseur.

Les unités de production de l'acide sulfurique sont généralement constituées de plusieurs réacteurs en série (les réactions d'oxydation du dioxyde de soufre sont très exothermiques). Le premier réacteur doit assurer un taux de conversion élevé ; lors de chaque arrêt, le remplacement du catalyseur utilisé intervient sur toute la masse catalytique. La vidange des réacteurs suivants ne dépend que des pertes de charges. Elle est suivie d'une opération de criblage permettant d'isoler les «anneaux de catalyseur» restés entiers, qui retournent dans le réacteur, des «fines» constituant le déchet.

Le catalyseur utilisé présente une composition similaire à celle du catalyseur neuf (à laquelle s'ajoutent des traces des produits de la réaction et de matériaux constitutifs du réac-

teur), par contre sa granulométrie s'échelonne de la poussière à la taille de l'« anneau » initial de catalyseur.

Outre le fait d'appartenir à la catégorie des déchets ultimes à stabiliser/solidifier, ce catalyseur usé présente un caractère toxique essentiellement dû à la présence de vanadium. Sous forme de fines particules, le vanadium peut facilement affecter les voies respiratoires. Ses formes solubles peuvent pénétrer la peau. Les symptômes résultants d'une exposition prolongée à faible dose ou accidentelle à une dose élevée rassemblent toux, irritation des yeux, des voies respiratoires, congestion des poumons et risques de complications rénales [3]. La valeur moyenne d'exposition admise par le code du travail pour les concentrations dans l'atmosphère des lieux de travail est de 0,05 grammes de V_2O_5 par mètre cube d'air [21].

Sur une période de dix ans, les sites français du groupe Elf Aquitaine ont généré 120 tonnes par an de ce catalyseur usé.

1.2.2.3 VOIES DE TRAITEMENT ACTUELLES

Les stratégies théoriquement envisageables [1] pour le traitement de ce déchet sont les suivantes:

■ Arrêt de la production du déchet

D'une part, l'industrie chimique exprime encore aujourd'hui une demande en acide sulfurique. D'autre part, la majorité des unités de fabrication de cet acide utilisent ce catalyseur au pentoxyde de vanadium [17]. L'arrêt de la production du produit générateur du déchet n'est donc pas envisageable. En supposant l'émergence d'un nouveau catalyseur moins polluant pour cette synthèse dans un avenir proche, il resterait à traiter toute la masse catalytique utilisée actuellement.

■ Optimisation du procédé dont est issu ce déchet

Réduire l'usure mécanique du catalyseur permet de diminuer la quantité de déchet à traiter. A cette fin des couches de « croisillons » en structure de nids d'abeilles sont déjà disposées dans le fond des réacteurs. Elles n'empêchent cependant pas l'attrition. D'autre part, le support du catalyseur étant par définition extrêmement poreux, il est difficilement envisageable de le rendre plus résistant.

■ Politique de recyclage, de valorisation ou de réutilisation du déchet

Le catalyseur usé au pentoxyde de vanadium est classé parmi les catalyseurs usés sans valeur ou à valeur négative pour la récupération des métaux [17,19]. S'il est aisément envisageable de réutiliser les anneaux de catalyseur entiers, vidés du premier réacteur, dans les suivants, il reste néanmoins à trouver une autre voie de traitement des fines issues de ces derniers.

■ Rejet écocompatible

La multitude des composants et leur faible proportion n'autorisent pas objectivement une séparation ou une opération visant à réintégrer les éléments de ce déchet dans leur cycle biogéochimique sous leur « forme naturelle ».

■ Stockage

Cette stratégie incontournable constitue à l'heure actuelle l'unique moyen de gestion réellement mis en œuvre. Le catalyseur usé au pentoxyde de vanadium subit un traitement de stabilisation/solidification préalablement au stockage.

1.2.3 CONCLUSION

Le catalyseur usé au pentoxyde de vanadium est un déchet industriel réel. Il s'agit d'un matériau poreux, de répartition granulométrique très étendue. Ses constituants majoritaires sont le vanadium, le soufre et des éléments alcalins. Actuellement, la seule stratégie de traitement employée réside dans son élimination en centre de stockage des déchets ultimes après stabilisation/solidification.

1.3 SECOND CAS DE DECHET POREUX : UN CHARBON ACTIF

Il s'agit préalablement à la présentation du déchet de charbon actif étudié de s'intéresser aux charbons actifs en général, à leurs modes d'usure et leurs voies de traitement.

1.3.1 GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS ET LEUR USURE

1.3.1.1 CHARBONS ACTIFS

Les charbons actifs sont des adsorbants. Ils sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe doté d'une porosité intrinsèque très développée. Ils peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale, animale ou minérale. On utilise principalement du bois, de la lignite, de la houille, de la lignine, des résidus pétroliers et des coques de noix de coco [22,23,24].

Leurs procédés de fabrication se regroupent en deux catégories [22,23,24,25]:

- l'activation thermique, carbonisation et oxydation ménagée à haute température ;
- l'activation chimique, imprégnation d'agents carbonisants ou déshydratants.

En jouant sur les matériaux d'origine, le type d'activation et les conditions de sa mise en œuvre, toute une gamme de charbons actifs est obtenue. Leurs surfaces spécifiques peuvent s'étendre de 400 à 2 000 m²/g. Les proportions de micropores, mésopores et macropores* sont variables et peuvent être adaptées à un usage précis. Les charbons actifs se présentent sous forme de poudre, de grains ou de granulés extrudés [22,23,24].

Les propriétés d'adsorption des charbons actifs liées à leur porosité et à leur surface spécifique sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse.

Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable, le traitement de nappes phréatiques, le traitement d'eaux usées municipales ou industrielles, la décoloration, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés miniers.

Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses: la récupération de solvants, le piégeage de particules à l'évent des véhicules ou des installations industrielles, l'adsorption de radionucléides, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz et enfin la catalyse [22,24].

Un chiffre permet d'illustrer le développement du marché des charbons actifs. La production mondiale (à l'exclusion des pays de l'Europe de l'Est et de la Chine) en 1990 était

estimée à 375 000 tonnes. Elle était à peu près également répartie entre charbons actifs pulvé-
rulents, surtout utilisés dans les applications en phase liquide, et charbons actifs non pulvéru-
lents, grains et granulés utilisés pour deux tiers dans les applications en phase liquide et pour
un tiers dans celles en phase gazeuse [24].

* : L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit les micropores, les
mésopores et les macropores comme des pores de dimensions respectives $<2\text{nm}$, $2\text{-}50\text{nm}$ et
 $>50\text{nm}$ [24].

1.3.1.2 DECHETS DE CHARBONS ACTIFS

Les charbons actifs permettent quelle que soit leur application de séparer des compo-
sés. Soit ils adsorbent des impuretés purifiant ainsi le produit recherché, soit ils adsorbent le
produit recherché le séparant d'un mélange.

Dans le premier cas, le pouvoir de rétention doit être très élevé. Dans le second, le
charbon actif doit présenter un fort pouvoir adsorbant avec une faible rétentivité. En effet, la
désorption est en rapport direct avec l'adsorption. Par exemple, si l'on considère l'adsorption
de l'eau d'une part et celle de composés organiques d'autre part sur des charbons actifs,
l'expérience montre que l'adsorption dans le cas de l'eau est très lente et dans le cas de com-
posés organiques très rapide (l'adsorption de l'eau commence par des liaisons hydrogène avec
les atomes d'oxygène adsorbés à la surface du charbon après son activation, des « îlots » d'eau
se forment à la surface et finalement remplissent les pores par condensation capillaire
[24,26]). Par contre, la désorption de l'eau est rapide et complète, celle des composés organi-
ques lente et partielle [25].

La saturation ou la pollution des sites d'adsorption peuvent annuler les propriétés des
charbons actifs qu'ils soient à fort pouvoir de rétention (piégeage d'impuretés) ou à faible
pouvoir de rétention (récupération de produit). Les charbons actifs deviennent alors des dé-
chets.

Quatre voies de traitement leur sont applicables en fonction de leurs caractéristiques.

■ La régénération

Elle dépend du coût, de la quantité, du type de composés adsorbés et des impacts environne-
mentaux. Généralement, elle est effectuée à très haute température ou par oxydation en voie
humide pour désorber et dégrader les produits adsorbés (charbons utilisés dans le traitement
d'eau ou de rétention de molécules organiques) [22,23]. Pour des charbons d'adsorption spé-
cifique, la régénération peut faire appel à des solvants ou autre produit susceptibles de dépla-

cer les composés adsorbés, à de la vapeur ou des gaz inertes pour éliminer les solvants organiques volatils ou à des systèmes biologiques pour les composés biodégradables. A l'issue du traitement, la perte en charbon actif varie entre 1 et 15% et la capacité d'adsorption du charbon régénéré est moindre que celle du charbon actif neuf [24,27].

■ Le recyclage

Il consiste à extraire et réemployer les composés actifs dont on a imprégné initialement le charbon. Parmi ces composés, le recyclage concerne essentiellement les métaux, récupérés par pyrométallurgie (charbons actifs en tant que support de catalyseurs), pour autant que leur extraction soit une opération rentable économiquement.

■ L'incinération

Il s'agit d'incinérer le charbon actif et sa charge adsorbée. Elle n'est envisagée que dans les cas où cette charge est non seulement combustible mais aussi que sa combustion ne produit pas de polluants notoires [27].

■ L'élimination

Ce traitement intervient pour les charbons actifs qui ne peuvent pas être régénérés ou dont l'incinération est susceptible de produire des polluants. Les charbons actifs appartiennent aux déchets industriels. S'ils sont des résidus de traitement d'effluents et d'eaux industriels ou des catalyseurs usés ou des déchets de traitements chimiques, ils appartiennent aux catégories des déchets à stabiliser/solidifier. Leur élimination a lieu en centre de stockage des déchets ultimes.

1.3.2 DECHET DE CHARBON ACTIF ETUDIE

La nature et le rôle de ce charbon lorsqu'il est en service sont présentés avant de l'envisager en tant que déchet.

1.3.2.1 CHARBON ACTIF ETUDIE EN SERVICE

Le charbon actif étudié est un charbon de noix de coco activé physiquement à la vapeur et imprégné de sels ferriques. Il se présente sous forme de grains « sphériques » de tailles comprises entre deux et cinq millimètres. Ce charbon est destiné à éliminer des composés soufrés, le sulfure d'hydrogène (H_2S) et des méthylmercaptans, dans l'air ou dans des gaz industriels. Le fer, présent sous forme d'oxydes, joue le rôle de réactif en l'absence d'oxygène, le soufre des composés soufrés est piégé sous forme de sulfure de fer. En présence

d'oxygène, il agit comme catalyseur de la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène selon la réaction qui suit : $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

1.3.2.2 DU CHARBON ACTIF AU DÉCHET DE CHARBON ACTIF

Le charbon actif dont il est question est bien un déchet de charbon actif et non un charbon actif usé. Il s'agit d'un déchet de fabrication. Ce charbon actif théoriquement imprégné de sels ferriques uniquement a été accidentellement en contact avec des composés iodés avant utilisation. La présence de ces composés en font un déchet industriel spécial.

Les symptômes résultants d'une exposition prolongée à une faible dose ou accidentelle à une dose élevée d'iode rassemblent une irritation des muqueuses, des yeux, des voies aériennes supérieures et de la bouche à des concentrations en vapeur d'iode de l'ordre de 1 ppm ; l'exposition chronique à l'iode se traduit par ces mêmes symptômes auxquels s'ajoutent des céphalées, de l'insomnie, de la nervosité et une perte de poids [28]. Le ministère du travail français a fixé la valeur limite d'exposition à 0,1 ppm.

1.3.2.3 VOIES DE TRAITEMENT

Le charbon actif, imprégné de sels ferriques et destiné à éliminer des composés soufrés, suit habituellement la voie de l'incinération. Dans la mesure où nous étudions un déchet « accidentel », il serait artificiel de tenter d'examiner ses voies de traitement par analogie au travail effectué sur le catalyseur usé étudié. Toutefois, théoriquement, nous pourrions imaginer de régénérer ce déchet en désorbant les composés iodés, les recycler, incinérer ou éliminer ce déchet. Seule cette dernière possibilité est envisagée dans ce travail de thèse.

D'ailleurs bien que la littérature propose des solutions de régénération pour la plupart des charbons actifs, dans la pratique, nombre d'entre eux sont éliminés en centre de stockage des déchets ultimes, notamment des charbons actifs iodés. Nous utiliserons donc le déchet étudié comme un modèle de charbons actifs à éliminer. Les charbons actifs usés comptant parmi les déchets à stabiliser/solidifier, nous testerons ce « modèle » de déchets de charbons actifs dans des procédés de stabilisation/solidification.

1.3.3 CONCLUSION

Le charbon actif étudié est un déchet industriel « accidentel » que nous étudions en tant que modèle de déchet de charbon actif. Il s'agit d'un matériau poreux, de répartition granulométrique régulière. Le charbon supporte des composés iodés et des sels ferriques.

1.4 STABILISATION/SOLIDIFICATION PAR DES LIANTS HYDRAULIQUES

En premier lieu sont décrites l'origine et les propriétés des liants hydrauliques. Les méthodes de fabrication et les propriétés des bétons utilisant ces liants sont exposées ensuite. L'ensemble de ces informations permet alors d'aborder les procédés de stabilisation/solidification par liant hydraulique calqués sur la fabrication des bétons. Nous présentons le domaine d'applicabilité, la technologie et les propriétés de ces procédés.

1.4.1 LIANTS HYDRAULIQUES

Il s'agit de poudres constituées de sels minéraux anhydres instables. En présence d'eau, ils s'hydratent, forment une pâte qui fait prise et qui durcit progressivement. Au sens strict du terme, les liants hydrauliques sont les ciments et la chaux. Les matériaux pouzzolaniques (cendres volantes, scories, ciment au laitier ...) sont souvent utilisés en tant qu'additifs à ces liants. Notre intérêt dans ce travail de thèse se focalise sur les ciments.

1.4.1.1 ORIGINE DES CIMENTS

Le terme générique ciment désigne en fait différentes catégories de produits. Une catégorie est définie par sa composition et des classes caractérisant les résistances mécaniques atteintes à des échéances données.

Le ciment dit Portland, du fait de l'analogie de sa composition avec celle de la pierre de Portland, est le plus courant. Il est constitué principalement de clinker, résultant de la cuisson jusqu'à fusion partielle (vers 1450°C) puis du broyage d'un mélange de roches calcaires et argileuses[29]. On distingue [30]:

- les ciments Portland artificiels ou CPA-CEM I contenant au moins 97% de clinker et du sulfate de calcium (gypse) comme régulateur de prise;
- les ciments Portland à constituants secondaires ou CPJ-CEM II contenant plus de 65% de clinker (les constituants secondaires, de fines poudres issues de roches, sont inertes ou actifs du point de vue hydraulique)[31].

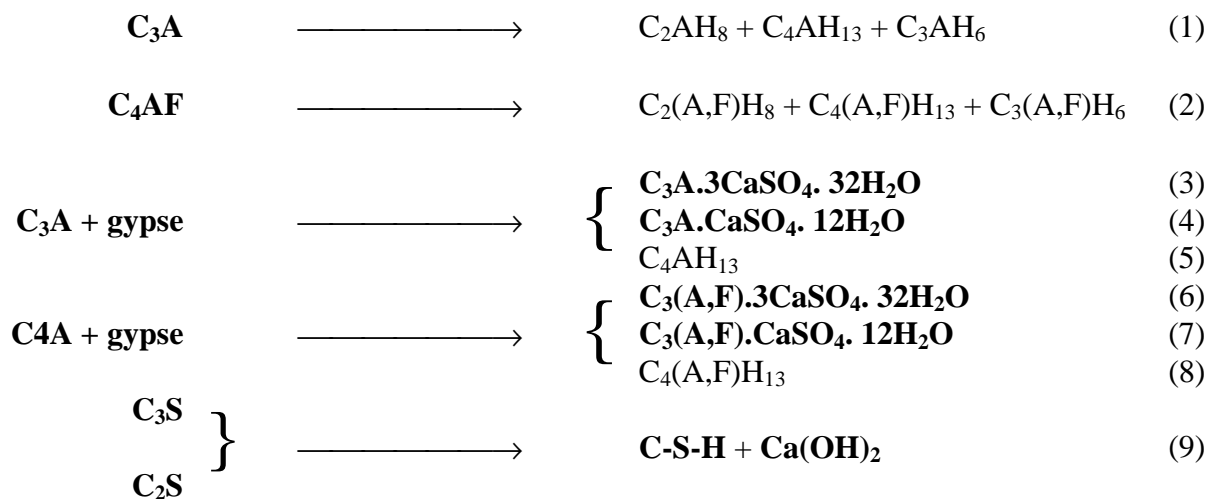
Le mélange complexe des matières minérales introduites dans le four à clinkérisation aboutit après cuisson à des solutions solides dérivées des phases minéralogiques figurant dans le tableau 4 [32,33].

Constituant et notation	Alite C_3S	Bélite C_2S	Célite I C_3A	Célite II C_4AF
Formule chimique	$3CaO.SiO_2$	$2CaO.SiO_2$	$3CaO.Al_2O_3$	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$
Proportion dans le clinker	50-70%	15-30%	5-10%	5-15%
Rôle dans l'hydratation, la prise et le durcissement du ciment	prise initiale et contribution à la résistance initiale	résistance au delà d'une semaine	dégagement de chaleur lors de l'hydratation, prise rapide en l'absence de gypse	diminution de la température de clinkérisation, hydratation rapide mais faible contribution à la résistance

Tableau 4. - Proportion et rôle des constituants du clinker

1.4.1.2 HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

Le mélange du ciment Portland et de l'eau s'apparente à un système dispersé constitué d'un réseau de particules dans une phase aqueuse. Les atomes de ces particules (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) présentent des liaisons insaturées qui, au contact de l'eau, sont le siège ou l'origine de nombreuses réactions d'adsorption, d'hydrolyse, de dissolution, de solvatation ou de cristallisation. Les mécanismes d'hydratation sont résumés ci-après par les évolutions des principaux constituants [34].



Les aluminates C_3A et C_4AF réagissent, formant immédiatement des hydrates d'aluminates de calcium (1 et 2). Lorsque des sulfates (issus du gypse) entrent en solution, ils réagissent avec ces aluminates pour les envelopper d'hydrates de sulfoaluminates de calcium appelés ettringite (3 et 6). Ce dernier composé, très peu soluble dans la solution basique de gypse, ralentit l'hydratation des grains de ciment. Quelques heures après l'ajout de l'eau, la quantité

de sulfates de calcium disponible est faible, l'ettringite réagit alors avec les aluminates de calcium (C_3A) et se transforme en monosulfates (4 et 7). Le C_3A réagit avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium pour former des aluminates de tétracalcium (5 et 8). Après quelques jours, très peu d'ettringite subsiste.

Parallèlement aux premières réactions des aluminates, les silicates s'hydratent, plus lentement. Les principaux produits d'hydratation sont au nombre de deux : un gel de silicate de calcium hydraté, la tobermorite encore désignée par C-S-H selon sa composition stœchiométrique approximative, et l'hydroxyde de calcium cristallisé appelé portlandite (9). Le durcissement, la résistance et quelques autres propriétés du ciment hydraté sont principalement dus au gel C-S-H [32,35,36].

En résumé, l'hydratation du ciment conduit à l'obtention de trois types de produits dont les proportions sont rapportées dans le tableau 5.

Constituant	Sulfo-aluminates de calcium ettringite et monosulfates	Tobermorite C-S-H	Portlandite Ca(OH)₂
Proportion dans le ciment hydraté	20-30%	50-70%	5-15%

Tableau 5. - Proportion des principaux produits d'hydratation du ciment Portland

1.4.1.3 CARACTERISTIQUES DE LA MATRICE DE CIMENT HYDRATE

La pâte de ciment, mélange de ciment et d'eau initialement fluide, se structure au cours de l'hydratation pour devenir une pierre artificielle. La multiplication et la croissance des hydrates permettent de constituer un réseau solide poreux et résistant mécaniquement. La phase de structuration physique et chimique peut s'accompagner de la rétention d'éléments exogènes apportés au cours du gâchage.

Par la suite, la pâte de ciment durcie est désignée par l'expression matrice ciment.

1.4.1.3.1 Caractéristiques physiques de la matrice ciment

L'eau incorporée au ciment se présente dans la matrice sous trois formes après le gâchage :

- **l'eau libre**, il s'agit de l'eau interstitielle dans la pâte fraîche, elle est très rapidement ionisée aux dépens des constituants minéraux du ciment ;
- **l'eau adsorbée** physiquement ou chimiquement, elle assure le mouillage des grains de ciment, elle permet l'écoulement dans les capillaires, elle modifie la charge de sites cristallins ;

■ **l'eau combinée** qui assure la solvatation et la cristallisation des hydrates [34].

L'hydratation des constituants du ciment conduit à la formation de différents hydrates selon de nombreux mécanismes aux cinétiques diverses, comme nous l'avons vu précédemment. Ces hydrates de structures cristallines multiples et complexes s'enchevêtrent et se soudent dans la matrice ciment. Il résulte de cet assemblage des « vides » de deux types [37,38] :

■ **les micropores**, de diamètres inférieurs à 10 nanomètres, correspondant à la porosité interne des hydrates ;

■ **les capillaires**, de 50 à 500 nanomètres de diamètres, qui sont les espaces intergranulaires de la pâte de ciment fraîche, remplis au fur et à mesure de la croissance des hydrates.

Plusieurs modèles sont proposés pour illustrer la résistance mécanique induite par la cohésion des particules, parmi lesquels l'enchevêtrement des cristaux, les ponts cristallins, les forces de van der Waals et les liaisons par pont hydrogène [38].

Les caractéristiques physiques de la matrice ciment, tant sa résistance mécanique que sa structure poreuse, dépendent essentiellement du taux d'hydratation des constituants du ciment. Ce taux est conditionné par le rapport massique eau/ciment (E/C). La modification de E/C entraîne des variations de nombreux phénomènes parmi lesquels la distance initiale entre les grains de ciment, la probabilité d'établissement de ponts d'hydrates entre les grains, le volume des capillaires, la densité des hydrates formés, la résistance à la compression en fin de prise. On donne couramment $0,35 < E/C < 0,80$. Au dessous de 0,35, l'hydratation est incomplète et la matrice contient du ciment anhydre ; au dessus de 0,80, l'eau en excès reste dans les capillaires [38].

1.4.1.3.2 Mécanismes de rétention d'éléments exogènes

Les études recensées concernent majoritairement la rétention des métaux au sein de la matrice ciment. Les mécanismes décrits se regroupent dans quatre catégories.

■ Le piégeage mécanique [39,40]: des composés métalliques peuvent servir de centres de nucléation et rester piégés au cœur des cristaux formés, se dissoudre à l'interface grain de ciment/hydrates en formation ou rester enfermés sous forme solide ou dissoute dans des pores non débouchants.

■ La précipitation [5,7,33]: le milieu fortement alcalin et riche en cations Ca^{2+} de la matrice ciment autorise la précipitation d'hydroxydes métalliques ou de sels de calcium.

- L'adsorption : nous avons évoqué plus haut la cohésion entre les hydrates, les forces et les liaisons mises en cause sont également responsables de l'adsorption de composés exogènes à la surface de ces hydrates, et surtout à celle du C-S-H selon la littérature. Ce composé présente effectivement une grande surface spécifique et, en milieu basique, des charges négatives superficielles non compensées [33,36].
- L'intégration dans les hydrates : lors du gâchage, les métaux en solution peuvent être incorporés en tant qu'impuretés dans le réseau cristallin des hydrates de la matrice ciment. L'incorporation s'effectue selon deux modes: l'addition correspond à une intégration de particules entre les couches structurales des hydrates en formation massive, et la substitution représente la réaction d'échange entre un atome de la structure cristalline de l'hydrate et un atome exogène. Tous les hydrates peuvent intégrer des particules par substitution, de l'aluminium ou du calcium dans tous les cas, des sulfates pour les monosulfates et l'ettringite, du fer et du silicium pour le C-S-H [32,33,41,42,43,44,45]. Par contre, seule la structure en feuillets du C-S-H autorise l'addition d'éléments exogènes, dans les espaces interfeuillets [46].

L'étude expérimentale présentée dans les chapitres 2 à 4 attirera l'attention sur deux éléments exogènes, le vanadium et l'iode. Selon la littérature, l'iode ne se combine pas avec les constituants du ciment hydraté [47]. Le vanadium, par contre, est décrit dans toutes les phases de la matrice ciment. HEIMANN *et al.* le détectent plus souvent associé aux phases riches en silicium lixiviable, comme le C-S-H, qu'aux phases riches en calcium lixiviable, comme l'hydroxyde ou le carbonate de calcium [48]. CUSSINO *et al.* expliquent l'action de l'anhydride vanadique sur l'hydratation du ciment en émettant l'hypothèse que le vanadium se combine aux hydroxydes de calcium pour former un vanadate de calcium amorphe qui cristallise par la suite [49,50]. KUMARATHASAN *et al.* citent l'ion orthovanadate parmi les oxoanions métalliques solubles en milieu basique qui peuvent être immobilisés dans l'ettringite en substitution partielle de l'ion sulfate [51].

1.4.2 BETONS

Le ciment hydraté, éventuellement additionné de sable pour former un mortier, lie des pierres concassées, ou granulats, pour former un béton. Des adjuvants complètent souvent cette composition et permettent de modifier les propriétés du matériau obtenu.

1.4.2.1 FABRICATION

Elle comprend deux phases : la recherche de la composition et du dosage, le mélange et la mise en œuvre.

1.4.2.1.1 Recherche de la composition et du dosage

L'étude de la formulation d'un béton consiste à définir le mélange optimal des différents granulats dont on dispose ainsi que le dosage en ciment et en eau afin de réaliser un matériau dont les qualités soient celles recherchées [52,53,54]. Les méthodes proposées en ce qui concerne les bétons de construction sont nombreuses et reposent sur des dosages volumétriques ou pondéraux. Il existe des désaccords à propos des paramètres à prendre en compte et de leur appréciation. Ainsi par exemple les partisans de la granularité continue pour l'ensemble des constituants solides entrant dans la composition d'un béton s'opposent à ceux de la granularité discontinue, la courbe granulométrique présentant un palier. La diversité des méthodes et des paramètres à choisir a pour conséquence de faire varier à l'infini les compositions utilisées.

Les résultats obtenus alimentent le cadre de réflexion mais ne permettent pas d'établir une théorie du béton qui réunirait, en un ensemble d'équations de comportement, les phénomènes physiques, chimiques, mécaniques et leurs couplages. Par pragmatisme, dans les cas courants de fabrication de béton de construction, une méthode simple et pratique tenant compte de l'expérience acquise par les opérateurs est retenue.

Cette recherche pratique vise à atteindre conjointement les deux qualités essentielles d'un béton : l'ouvrabilité et la résistance.

L'ouvrabilité caractérise la possibilité d'ouvrer, de mettre en œuvre, de façonner, il s'agit d'une propriété du béton frais. La recherche de cette qualité conduit à augmenter la plasticité et l'écoulement au sein du mélange frais.

La résistance, propriété du béton durci, caractérise l'aptitude à s'opposer à une contrainte. La recherche de la résistance conduit à augmenter la compacité du mélange.

Chacun des constituants du béton influe différemment sur ces deux qualités. L'ouvrabilité est influencée:

- par le ciment en tant que fines de remplissage;
- par l'eau, élément plastique de mouillage des constituants solides et de remplissage des vides dans le mélange granulaire;
- par les dimensions relatives des granulats et

- éventuellement par les adjuvants retardateur ou accélérateur de prise ou les plastifiants réducteurs d'eau.

La résistance, par contre, est fonction :

- du ciment en tant que liant hydraulique;
- de l'eau d'hydratation permettant au ciment d'assurer son rôle de liant;
- des granulats en tant que squelette plus ou moins compact du béton et
- éventuellement des adjuvants entraîneurs d'air.

La recherche simultanée des deux qualités pose un problème dans la mesure où elles varient en sens inverse pour la plupart des facteurs cités précédemment. La solution réside dans un compromis.

Illustrons la nécessité de ce compromis pour ce qui concerne le dosage en eau d'un béton. Nous avons vu plus haut (cf. § 1.4.1.3.1.) que l'eau apportée au mélange est répartie en eau combinée (hydratation du ciment), eau adsorbée (mouillage des grains de ciment et des granulats) et eau libre (remplissage des interstices et plasticité du mélange). Lorsque le béton prend puis durcit, l'eau de mouillage et l'eau libre se « retirent », s'évaporent laissant un réseau poreux au sein de la matrice ciment. Ainsi pour un béton, à quantité et qualité de granulats et ciment données, une augmentation de la quantité d'eau permettant d'améliorer la plasticité, donc l'ouvrabilité du mélange, entraîne une diminution de la résistance par augmentation de la porosité. Le dosage en eau doit finalement assurer l'hydratation nécessaire du ciment et un mouillage suffisant des granulats.

1.4.2.1.2 Mélange et mise en œuvre

La détermination de la composition et du dosage d'un béton correspond à un travail de laboratoire. Il faut ensuite fabriquer le béton en respectant cette composition. Le processus de fabrication se résume comme suit [52,55,56]:

- stockage des constituants pour préserver leurs propriétés ;
- dosage ;
- mélange en respectant les règles de remplissage et le temps de malaxage. L'ordre d'introduction des constituants ne fait pas l'unanimité, il est recommandé de le choisir en fonction de l'homogénéité et de la facilité d'entretien du matériel recherchées. La solution généralement proposée consiste à introduire les gros granulats puis le ciment puis les granulats fins, en assurant un apport d'eau continu [52];

- transport du béton frais de l'engin malaxeur au lieu d'utilisation en évitant la dessiccation et la ségrégation ;
- mise en place pour obtenir une compacité maximale en évitant la ségrégation et la dessiccation, on parle aussi de coulée du béton. La vibration semble le moyen le plus courant pour donner au béton sa compacité maximale par élimination des vides d'air et parfait remplissage des moules.

1.4.2.2 PROPRIETES DES BETONS

Nous nous intéressons dans cette étude plus particulièrement aux propriétés du béton durci. Sa qualité essentielle réside dans sa résistance mécanique. Elle dépend de nombreux paramètres. Nous focalisons sur l'impact du rapport eau/ciment (E/C), l'influence du temps et le rôle de la liaison matrice ciment - granulat.

■ L'influence du rapport E/C :

Pour des granulats donnés, la résistance d'un béton est une fonction croissante de la résistance de sa matrice ciment [57]. Or cette matrice ciment est d'autant plus résistante et durable que sa porosité est faible. Celle-ci a pour origine les volumes d'air emprisonnés lors de la mise en place et les volumes d'eau (seule la fraction de l'eau introduite intégrée dans les hydrates est pérenne dans la structure du béton durci). Si on suppose que la mise en place est effectuée dans les meilleures conditions possibles, la réduction de la porosité signifie une minimisation de la quantité d'eau introduite dans le mélange. Ce raisonnement est toutefois sommaire. Expérimentalement, on montre qu'il existe un rapport E/C optimal, qui dépend non seulement des conditions de mise en œuvre mais aussi de la composition du squelette granulaire et de la richesse en ciment du mélange, pour lequel la porosité de la matrice est minimale donc la résistance du béton maximale.

■ L'influence du temps :

Dans les premières heures qui suivent la fabrication du béton, la matrice ciment se raidit rapidement, il s'agit du phénomène de prise. La progression de l'hydratation avec le temps entraîne la multiplication et la croissance des hydrates. La surface spécifique des cristaux augmente, ainsi que les contacts entre grains de ciment. Les capillaires sont progressivement envahis, leur volume diminue, la porosité décroît. Il en résulte une augmentation progressive de la résistance mécanique : le béton durcit [38].

■ La liaison matrice ciment - granulats :

Pour déterminer les performances mécaniques d'un béton, il est aisément imaginable de s'attacher aux propriétés de résistance de sa matrice ciment et à la compacité des granulats entrant dans sa composition. Pourtant, malgré la qualité de dureté du silex bien supérieure à celle du calcaire, un béton de gravier calcaire peut s'avérer plus résistant que son homologue de gravier siliceux. En effet, une part importante de la résistance d'un béton est fonction de la plus ou moins bonne adhérence de la matrice ciment sur la surface des granulats [31,58].

Les premières recherches sur la liaison matrice ciment - granulats [59] montraient l'effet de la nature des composés à cette interface et l'intimité de leur liaison sur la résistance mécanique des bétons. Par la suite, deux catégories de systèmes d'étude ont été distinguées : les bétons de granulats non poreux et les bétons de granulats poreux.

L'interface matrice ciment - granulats non poreux est constituée de deux couches de cristaux dont une poreuse, de faible cohésion avec une orientation préférentielle des cristaux qui constitue un point faible si le béton est soumis à des actions mécaniques. L'interface matrice ciment - granulats poreux ne présente ni zone de moindre cohésion, ni orientation préférentielle des cristaux [58].

1.4.2.3 BETONS LEGERS

Les bétons légers sont des bétons renfermant de l'air. Leur masse volumique apparente est comprise entre 400 kg/m^3 et $1\ 800 \text{ kg/m}^3$ (tandis que celle des bétons « normaux » est comprise entre $2\ 200 \text{ kg/m}^3$ et $2\ 500 \text{ kg/m}^3$). En plus de leur légèreté, ils assurent une bonne isolation thermique et résistent mieux au feu que les bétons normaux [60,61].

La catégorie des bétons légers regroupe en fait les bétons caverneux (l'air est contenu entre les granulats), les bétons cellulaires (l'air est contenu dans la matrice ciment) et les bétons de granulats légers (l'air est contenu au sein des granulats) [31,60]. Pour notre étude, seule cette dernière famille présente un intérêt.

Nous abordons quelques caractéristiques communes des granulats légers avant d'examiner le mode de fabrication et les propriétés des bétons dont ils font partie.

1.4.2.3.1 Caractéristiques des granulats légers

Seules sont présentées dans ce paragraphe les caractéristiques dont il sera fait mention au cours de l'étude expérimentale.

■ L'état de surface et la structure des granulats [60,62,63]:

Certains granulats présentent des rugosités importantes et une surface extérieure très irrégulière, ce qui entraîne dans les bétons une consommation accrue de la matrice ciment pour combler les alvéoles et les cavernes périphériques.

■ La masse volumique apparente en vrac [60,61,63]:

Il est généralement admis l'approximation selon laquelle la masse volumique apparente en vrac des granulats légers secs égale la moitié de la masse volumique réelle. Quant à la masse volumique absolue des gros granulats légers, elle varie entre le tiers et les deux tiers de celle des granulats normaux. En général, les masses volumiques apparentes en vrac sont classées en fonction de l'utilisation des granulats : les plus denses pour les bétons de structure, les moins denses pour les bétons isolants.

■ La granulométrie [60]:

La taille maximale des éléments est de 20 mm environ. En effet, pour les bétons de construction, les diminutions de résistance mécanique des bétons dont les granulats mesurent plus de 20 mm sont trop importantes par rapport au gain sur les densités et sur les propriétés isolantes.

■ La résistance [60,63,64]:

La résistance des granulats légers influencent directement celle du béton. Dans le cas de bétons normaux, la résistance de l'ensemble est liée à l'accroissement de la résistance de la matrice ciment, la résistance des granulats étant très élevée. Au contraire, pour les bétons de granulats légers, quelle que soit la résistance atteinte par la matrice ciment, le facteur limitant dans la résistance de l'ensemble est celle des granulats.

■ La porosité et l'absorption d'eau [60,63,64,65,66,67,68]:

Ces granulats présentent un pourcentage total des vides beaucoup plus important que celui des granulats normaux. Globalement, la porosité atteint 50 à 75 % en volume, les pores fermés ne représentant qu'une faible part.

Cette dernière caractéristique confère aux granulats la capacité d'absorber de l'eau. La saturation complète des granulats, par immersion, requiert un temps très long. En pratique sur une durée de trente minutes, certains peuvent absorber jusqu'à 15% de leur masse, et en quarante-huit heures, jusqu'à 45%. Toutefois, ces valeurs varient suivant l'origine des granulats (après 48 heures, 4 à 45 %).

Le paragraphe relatif à la fabrication des bétons de granulats légers qui suit met en évidence le caractère prépondérant de la capacité d'absorption d'eau de ces granulats.

1.4.2.3.2 Fabrication des bétons de granulats légers

La procédure de fabrication des bétons de granulats légers, détermination de la composition, dosage, malaxage, transport et mise en place, est similaire à celle des bétons « normaux ». Nous examinons, à la lumière des caractéristiques des granulats légers, les points divergents nécessaires à la compréhension du travail expérimental.

■ La recherche de la composition :

La première différence réside dans la composition : il s'agit de tenir compte de l'absorption d'eau par les granulats. Pour les bétons de granulats normaux, sont distinguées l'eau libre, l'eau adsorbée et l'eau combinée. L'ensemble, nécessaire à la matrice ciment, conditionne l'ouvrabilité et la résistance du béton. Pour les bétons de granulats légers, cet ensemble est désigné par la dénomination eau effective par opposition à l'eau absorbée qui pénètre dans les pores des granulats [63]. Il convient de mieux comprendre les phénomènes d'absorption d'eau par les granulats et leurs effets sur le béton pour déterminer la quantité d'eau à incorporer.

Considérons un système matériau poreux non saturé-matrice ciment, illustrant le mélange de granulats légers secs et d'une pâte de ciment [58]. Lorsque la pâte de ciment est mise au contact du matériau poreux, celui-ci absorbe une partie de l'eau de la pâte (la quantité d'eau totale à introduire dans le mélange doit donc en tenir compte de sorte que l'eau effective soit totalement disponible pour l'hydratation et l'ouvrabilité). Au bout d'un certain temps, un équilibre s'établit entre les forces de succion du matériau poreux et de rétention de l'eau par la pâte. La succion entraîne l'eau chargée des constituants du ciment les plus solubles et mobiles dans les pores.

Considérons à présent que le matériau poreux est initialement saturé en eau. La succion n'existe plus mais les constituants solubilisés du ciment diffusent sous l'effet du gradient de concentrations entre la solution aqueuse de la pâte et l'eau contenue dans les pores du matériau poreux.

Dans les deux cas, l'absorption d'eau s'inverse plus ou moins rapidement, les granulats restituant tout ou partie de l'eau absorbée à la pâte de ciment [63,66]. Il n'est pas observé de retard à l'hydratation des constituants du ciment, l'eau absorbée constituant un volant d'humidité [60]. Enfin, cette eau absorbée n'a pas d'influence néfaste sur les résistances finales du béton, la différence de concentrations en constituants hydratés entre l'interface granulat-matrice et la matrice ciment étant faible (plus faible d'ailleurs que dans le cas de béton de granulats non poreux) [58].

■ Le malaxage :

La seconde différence concernant la fabrication des bétons de granulats légers comparative-ment à celle des bétons normaux réside dans la phase de malaxage et plus particulièrement dans l'ordre d'introduction des réactifs. Nous allons voir une fois de plus que ce sont les propriétés d'absorption d'eau des granulats légers qui dictent cette différence. Certains maîtres d'œuvre s'accordent à dire que les performances du béton sont fonction de la quantité d'eau contenue dans les granulats avant mélange [60,63]. Si celle-ci est trop importante, il y a sur-saturation et donc mauvaise adhérence entre les granulats et la pâte de ciment. Si elle est nulle ou très faible, l'eau de la pâte est absorbée en grande partie et ceci peut entraîner une diminution rapide de la plasticité du béton et une sous-hydratation du ciment. Il est donc souvent recommandé un prémouillage des granulats poreux selon diverses proportions d'eau [31,60,63,64,65].

Compte tenu des propriétés des granulats légers, le malaxage des bétons qu'ils constituent s'effectue souvent selon l'ordre suivant d'introduction : granulats, eau puis ciment et éventuellement additifs, ou, granulats, eau de prémouillage, ciment, reste de l'eau et éventuellement additifs [60,63,67].

1.4.2.3 Caractéristiques des bétons de granulats légers

Les caractéristiques des bétons de granulats légers frais, notamment l'ouvrabilité, sont implicitement évoquées dans les deux paragraphes précédents. Il s'agit ici de ne présenter que les caractéristiques des mêmes bétons durcis.

■ La masse volumique apparente :

La définition des bétons légers est fondée sur une des caractéristiques essentielles, la masse volumique apparente. Elle dépend entre autres de la nature, du dosage et des masses volumiques apparentes des granulats et de la quantité d'eau absorbée par ces derniers. Il convient en effet de préciser l'âge du béton lorsque cette caractéristique est abordée. Il peut exister des différences importantes entre les densités apparentes des bétons légers complètement secs et celles des mêmes bétons frais à la coulée [60,67].

■ La résistance mécanique :

Les résistances sont moins élevées que pour les bétons classiques de granulats denses. Elles le sont d'autant moins que la densité du béton est faible [31]. Au premier âge du béton léger, la résistance progresse proportionnellement à celle de la matrice ciment, quelques fois plus vite que pour un béton normal. Ce phénomène est lié à la moindre conductivité thermique des bé-

tons légers, la chaleur d'hydratation est mieux conservée pendant la prise du ciment ce qui accélère les réactions et le durcissement.

Dès que la résistance de la matrice ciment atteint celle des granulats, en cas de sollicitations, les granulats deviennent le point faible du béton léger [60]. Ils sont alors plus déformables que la matrice ciment. Par ailleurs, les sollicitations mécaniques conduisent à des iso-statiques écartées des granulats. Des compressions ou des tensions irréversibles peuvent alors apparaître, soit dans les granulats, soit dans la matrice, mais pas à l'interface. La liaison matrice ciment-granat présente une bonne cohésion. Les échanges d'eau à cette interface ont donc un rôle important. Il faut toutefois noter que la diffusion d'éléments en solution dans cette eau n'est pas unilatérale. Ainsi, la dissolution partielle des granulats peut libérer des éléments défavorables à l'hydratation du ciment [58].

1.4.3 DECHETS STABILISES/SOLIDIFIES PAR DES LIANTS HYDRAULIQUES

1.4.3.1 TRAITEMENT DE STABILISATION/SOLIDIFICATION

Les liants hydrauliques, dont les propriétés permettent de fabriquer des bétons, constituent des matrices de choix pour les procédés de stabilisation/solidification. Le traitement consiste alors à réaliser un matériau analogue à un béton dans lequel les déchets se substituent aux granulats.

Les déchets à stabiliser/solidifier, pour lesquels les procédés de stabilisation/solidification utilisant des liants hydrauliques ont été pratiqués, comptent des cendres volantes [6,69,70,71,72,73,74], des résidus d'incinération d'ordures ménagères [6,74,75,76,77], des boues d'épuration d'effluents [6,74,78], des déchets solides ou des boues contenant des métaux lourds [6,74,79], des déchets minéraux de l'industrie chimique [80,81,82], des sols contaminés [6,74]. De nombreuses études concernent la stabilisation/solidification de « déchets synthétiques », contenant essentiellement des métaux lourds [42,48,74,83,84,85].

1.4.3.2 CARACTERISATION DES DECHETS STABILISES/SOLIDIFIES

Les déchets stabilisés/solidifiés à caractériser sont analogues à des bétons « classiques » si le déchet initial est granulaire et dense, à des mortiers si le déchet a une fine granulométrie (un mortier s'obtient par le mélange de sable, de ciment et d'eau) et à des bétons légers si le déchet initial est poreux.

La caractérisation, au sens réglementaire, de ces matériaux s'effectue comme précisée dans le paragraphe 1.1.3. et dans l'annexe 1. L'évaluation approfondie peut faire appel indifféremment aux techniques et méthodes exposées dans le même paragraphe, selon les objectifs fixés. Des protocoles d'évaluation sont développées ou en cours de développement par les équipes de recherche de différents pays [8,10,86,87,88]. A l'heure actuelle, ces protocoles concernent essentiellement les procédés utilisant des liants hydrauliques auxquels de nombreuses études ont été consacrées [4,5,7,33,36,40]. Ils visent à définir par une méthodologie éprouvée les paramètres essentiels du déchet stabilisé/solidifié, voire du procédé de stabilisation/solidification. En effet, le traitement permettant d'obtenir un déchet stable et durable doit être respectueux d'un cahier des charges environnementales.

En France, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) a initié la réalisation d'études spécifiques, visant à définir par type de matrice liante les méthodes analytiques à mettre en œuvre pour évaluer les différents procédés [9]. La procédure d'évaluation approfondie des procédés utilisant des liants hydrauliques est la plus complète actuellement. Elle constitue un canevas de notre étude expérimentale. Dans ses grandes lignes, cette procédure propose de :

- décrire en détail le procédé, les principes de stabilisation, les paramètres du procédé, les techniques mises en œuvre, les gisements de déchets visés et les objectifs du traitement (stockage ou ultérieurement valorisation) ;
- sélectionner un échantillon de déchet représentatif du gisement visé ;
- caractériser analytiquement le déchet à traiter et le déchet traité ;
- étudier les propriétés physiques et mécaniques à court et moyen terme ;
- définir la sensibilité du déchet traité à des agents extérieurs (micro-organismes et conditions climatiques) ;
- étudier le comportement du déchet dans des conditions simulant son milieu de destination ;
- étudier le comportement à la lixiviation à moyen terme ;
- modéliser et simuler le relargage par lixiviation en vue de l'extrapolation au long terme ;
- étudier l'influence du vieillissement des déchets stabilisés sur leurs propriétés.

La présentation détaillée figure en annexe 2.

1.4.4 CONCLUSION

La stabilisation/solidification d'un déchet à l'aide d'un liant hydraulique consiste à fabriquer un matériau analogue à un béton hydraulique dans lequel des déchets se substituent

aux granulats. Ce matériau est résistant, poreux, la matrice liante est caractérisée par une forte concentration en éléments alcalins et un pH élevé. Le vanadium peut être incorporé dans les différentes phases de la matrice ciment. L'iode par contre ne semble pas combiné aux constituants de cette matrice. La caractérisation du déchet traité consiste à évaluer la résistance du matériau à l'action de l'eau notamment la solubilisation des polluants en fonction du contexte physico-chimique.

1.5 PROCÉDES DE STABILISATION/SOLIDIFICATION PAR DES LIANTS BITUMINEUX

Ce paragraphe est articulé comme le précédent dans la mesure où on peut effectuer les transpositions suivantes :

Liants hydrauliques —————→ Liants bitumineux ;

Bétons hydrauliques —————→ Enrobés bitumineux.

Nous décrivons d'abord l'origine et les propriétés des liants bitumineux. Nous exposons la fabrication et les propriétés des enrobés formés par ces liants. Enfin, nous présentons le domaine d'applicabilité, la technologie et les propriétés des procédés de stabilisation/solidification des déchets ultimes utilisant des liants bitumineux.

1.5.1 LIANTS BITUMINEUX

Les liants bitumineux se présentent sous la forme de corps visqueux, plus ou moins viscoélastiques, dont la couleur varie du brun au noir. Ils contiennent essentiellement des éléments hydrocarbonés. Les liants bitumineux proviennent de gisements naturels ou de résidus de la distillation du pétrole [89]. Dans cette étude, nous ne ferons référence qu'aux bitumes issus du pétrole.

1.5.1.1 ORIGINE ET COMPOSITION

Le pétrole brut est traité en raffinerie par distillation fractionnée pour en extraire des produits allant des fractions légères, les combustibles et carburants, aux éléments lourds, les fiouls et bitumes. Il existe plusieurs procédés de fabrication des bitumes à partir des pétroles bruts. Les bitumes les plus courants comptent les bitumes de distillation et les bitumes soufflés ou oxydés.

■ Les bitumes de distillation :

Ils sont issus directement de la distillation atmosphérique du pétrole brut ou, selon les bruts utilisés et les caractéristiques souhaités du bitume, d'une distillation sous vide qui suit la distillation atmosphérique.

■ Les bitumes soufflés ou oxydés :

Ils sont obtenus par oxydation d'une charge composée de distillats et de produits lourds issus de la distillation sous vide. L'oxydation résulte d'un soufflage d'air à contre-courant de la charge bitumineuse.

Il existe également des bitumes fluidifiés (par addition de solvants) et des bitumes fluxés (mélange de bitume avec des huiles de houille et des dérivés pétroliers) [89,90,91,92].

Les différents procédés de fabrication, dont nous n'avons fait qu'une très sommaire présentation, permettent d'obtenir une gamme variée de produits tous désignés par l'appellation bitume.

Le terme bitume recèle une complexité plus grande que celle liée au mode de fabrication, l'analyse même de la composition des produits ainsi désignés en révèle l'ampleur.

Les bitumes sont en fait des mélanges de composés hydrocarbonés de masses molaires et de structures chimiques variées. Ils contiennent en moyenne 80 à 85 % de carbone, 10 à 15% d'hydrogène, 2 à 3 % d'oxygène et, en moindre quantité, du soufre et de l'azote ainsi que divers métaux (fer, vanadium, nickel, aluminium, silicium) à l'état de traces [89]. Les molécules des composés des bitumes sont constituées de motifs hydrocarbonés de quatre types :

- paraffiniques saturés linéaires ou ramifiés;
- naphthéniques saturés cycliques;
- aromatiques et
- oléfines.

Toutefois, rares sont les molécules constituées d'un seul de ces motifs. Ainsi il est possible de trouver des molécules constituées de cycles aromatiques ou/et naphthéniques sur lesquels sont branchées des chaînes saturées plus ou moins longues et ramifiées.

Compte tenu de cette diversité, il n'est pas réaliste de vouloir déterminer la composition exacte des bitumes. Par contre, des méthodes de séparations successives ont permis de regrouper les molécules en différentes familles, auxquelles les propriétés rhéologiques des bitumes ont été reliées. Les bitumes sont ainsi fractionnés en asphaltènes, résines, huiles, carboides et carbènes [89,90,91,92]. Les deux derniers composés, présents en très faible quantité, sont définis par leur propriété d'insolubilité dans les premiers solvants de l'opération de séparation. Ils peuvent être considérés comme des asphaltènes hautement polymérisés de masse moléculaire très élevée. Ensuite sont obtenus les asphaltènes puis les maltènes, séparés en huiles puis résines. Leurs proportions respectives dépendent du procédé de séparation (il n'y a pas réellement de discontinuité entre les maltènes et les asphaltènes car le fractionnement dépend des solvants utilisés), de l'origine du brut et du procédé de fabrication (par exemple pour un bitume 80/100 : asphaltènes 11%, huiles 55%, résines 34%) [91].

Carbone	83 %
Hydrogène	10 %
Soufre, Oxygène et Azote	7 %
Fe, V, Ni, Al, Si	ppm

Tableau 6. - Analyse élémentaire du bitume (exemple type) [89]

Asphaltènes	700 à 30 000
Maltènes :	
Huiles	200 à 2 000
Résines	500 à 5 000

Tableau 7. - Masses moléculaires moyennes des constituants du bitume[90,91]

■ Les asphaltènes :

Ils se présentent sous la forme d'un solide dur, brun-noir, friable. Leur point de ramollissement est élevé. Un bitume est d'autant plus dur que le pourcentage d'asphaltènes est élevé. Ce sont des composés à structure condensée, cyclique et aromatique. Le rapport carbone/hydrogène (C/H) est souvent supérieur à 0,8 et la proportion des hétéroatomes est importante (jusqu'à 10%). La détermination de la masse moléculaire des asphaltènes est difficile compte tenu de la tendance qu'ont leurs molécules à s'associer les unes aux autres. Les valeurs mentionnées dans la littérature sont comprises entre 700 et 30 000 [89,90,91,92].

■ Les maltènes :

Ils ont un aspect huileux et correspondent à l'association des huiles et des résines [89,90,91,92].

■ Les huiles :

Il s'agit de liquides visqueux dont la couleur varie de l'incolore au brun sombre. Leur comportement est similaire à celui d'une graisse. Le rapport C/H varie entre 0,5 et 0,7, les huiles contiennent aussi quelques hétéroatomes. Leur masse moléculaire se situe entre 200 et 2 000.

■ Les résines :

Ce sont des solides noirs qui fondent par chauffage. Elles présentent une plus grande proportion de composés aromatiques que les huiles. Leurs molécules sont plus grosses et la proportion des hétéroatomes est plus élevée. Elles contribuent à augmenter la viscosité des maltènes. La courbe de distribution de leur masse moléculaire s'étale de 500 à 5 000.

Les bitumes, tout au moins les bitumes de distillation, se présentent comme des systèmes colloïdaux. En effet, les différents constituants ne forment pas un simple mélange mais un ensemble organisé avec des interactions très marquées des éléments entre eux. Les asphaltènes ont tendance à adsorber la fraction aromatique la plus lourde des maltènes, les résines. Ils forment ainsi des corpuscules complexes en suspension dans la phase continue visqueuse des

maltènes, les huiles. On parle alors de micelles d'asphaltènes, peptisées par les résines, en suspension dans les maltènes [89,90,91,92]. Ce système peut être considéré comme un sol, quand la concentration et la masse moléculaire des asphaltènes sont faibles.

A des degrés variables, quand l'association des molécules conduit à des structures de grandes tailles et lorsque les asphaltènes flocculent, le bitume se comporte comme un gel. Les bitumes de distillation sont du type sol alors que les bitumes soufflés ou oxydés, qui ont subi une déshydrogénation et une polymérisation des asphaltènes et des résines, sont du type gel. Suivant le caractère sol ou gel, les propriétés des bitumes sont différentes [89].

1.5.1.2 PROPRIETES

Nous venons de définir les bitumes comme des substances colloïdales hydrocarbonées. Cette nature leur confère des propriétés physiques et rhéologiques et une réactivité particulières. Sans entrer dans le détail des variétés innombrables de bitumes, nous présentons de manière générale les propriétés des bitumes qui ont une influence sur les applications pratiques, et leur sensibilité vis-à-vis d'environnements donnés.

1.5.1.2.1 Propriétés physiques et rhéologiques

Les bitumes sont décrits comme des matériaux viscoélastiques qui présentent un fort pouvoir d'adhérence et une bonne imperméabilité [93,94]. Nous essayons ci-dessous d'explicitier ces notions.

■ L'élasticité et la plasticité [92]:

Si un matériau est soumis à des efforts, il se déforme jusqu'à ce que les réactions qui naissent de la déformation fassent équilibre à l'action des forces extérieures. Tant que le matériau reprend sa forme initiale quand cesse l'effort, il est dans son domaine d'élasticité. Au delà, quand le retour à la forme initiale n'est plus possible, il est dans son domaine plastique. La plasticité est la faculté qu'ont certains matériaux de se déformer sous charge constante sans changer de volume. Les solutions colloïdales comptent parmi ces matériaux. Les domaines d'élasticité et de plasticité d'un bitume donné fluctuent avec la température.

■ La viscosité et la rigidité [91,92]:

La viscosité est la propriété pour un corps soumis à une déformation de cisaillement d'opposer une résistance à la vitesse de glissement des couches les unes sur les autres. La viscosité d'un liquide est la propriété inverse de la fluidité.

La rigidité s'applique aux solides, il s'agit de la résistance qu'ils opposent aux efforts de torsion ou de cisaillement.

Les solutions colloïdales qui présentent de la viscosité et de la rigidité sont des substances dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des liquides et celles des solides. La viscosité et la rigidité des corps viscoélastiques dépend, à une température donnée, de la durée de l'application de l'effort, et réciproquement, pour un temps de charge donné, de la température. Cette notion d'équivalence temps-température est importante pour la rigidité des bitumes.

■ L'adhésion [91]:

D'un point de vue théorique, l'adhésion est la force par unité de surface reliant les molécules d'un corps aux molécules d'un autre corps. Cette notion n'a donc de sens que lorsque sont envisagés deux corps en contact. Dans le cas d'un contact bitume-solide, il est nécessaire que l'interface soit parfaitement définie et continue pour déterminer l'adhésion. Cette notion est liée à celle de pouvoir mouillant en ce qui nous concerne.

■ La perméabilité et l'absorption d'eau [95]:

Lorsque la perméabilité est évoquée, il s'agit souvent de la perméabilité à l'eau. Cette association est à l'origine de la forte tendance à penser que la perméabilité et l'absorption d'eau sont intimement liées. En fait, en règle générale, l'une a peu d'effets sur l'autre. L'influence de l'absorption d'eau d'un matériau n'a d'effets sur la perméabilité que par les changements de propriétés qu'elle induit au sein du matériau.

La perméabilité est une propriété inhérente au matériau. Pour un procédé donné de fabrication de bitume, la perméabilité à l'eau décroît quand la rigidité augmente. La distillation produit des bitumes de plus faible perméabilité à l'eau que le soufflage. Quoi qu'il en soit, toutes ces valeurs de perméabilité à l'eau sont faibles [91,94]. En ce qui concerne les gaz, les bitumes sont moins perméables à l'oxygène qu'à la vapeur d'eau. Quant aux ions, aucune diffusion à travers des membranes de bitume n'a été observée pour les ions étudiés [95].

L'absorption d'eau dans le bitume pur se produit à l'état gazeux. La solubilité de l'eau dans le bitume est de l'ordre de 0,001% à 0,01%. L'absorption d'eau par un bitume commercial varie en fonction de la présence de sels ou de fillers (solubles dans l'eau) dans le bitume, de sa composition chimique et de sa rigidité, de la présence d'additifs pour le soufflage [95].

Des méthodes de référence donnent une appréciation des propriétés physiques et rhéologiques présentées, à l'exclusion de la perméabilité et de l'absorption d'eau. Les caractéristiques correspondantes sont utilisées pour distinguer les nombreuses variétés de bitume.

Les spécifications officielles classent ainsi les bitumes en différentes catégories. Les caractéristiques et méthodes de référence comptent le point de ramollissement bille et anneau, la pénétrabilité à l'aiguille, la densité relative à 25°C, le point d'éclair, la teneur en paraffines, le point de fragilité FRAASS et le durcissement au RTFOT [89]. Nous ne détaillons que la pénétrabilité à l'aiguille dont les valeurs définissent la qualité du bitume.

Le test de la pénétrabilité à l'aiguille est normalisé (Norme française T 66-004, Norme américaine D-5/83). L'essai consiste à mesurer la dureté d'un bitume par la pénétration verticale, dans un échantillon du produit, d'une aiguille standard dans des conditions déterminées : le liant est maintenu à 25°C, l'aiguille est appliquée pendant 5 secondes, sous une charge de 100 grammes. La pénétration s'exprime en 1/10^e de millimètre, elle est d'autant plus grande que le bitume est plus mou [89].

Un bitume dont le résultat au test précédent est par exemple de 24/10^e de millimètres est dans la classe de qualité 20-30.

1.5.1.2 Réactivité et vieillissement

D'une façon générale, le bitume fait preuve d'une grande inertie chimique. Toutefois, dans des conditions particulières, il peut réagir avec certains corps. L'action de ceux-ci modifie l'équilibre colloïdal du bitume, et donc ses propriétés. L'expression « vieillissement du bitume » est utilisée pour décrire ces phénomènes.

■ L'oxygène [91,95]:

Il pénètre très lentement dans le bitume par diffusion. A des températures élevées, les composantes de fortes masses moléculaires sont déshydrogénées et il y a formation d'eau. La quantité d'oxygène qui demeure liée au bitume est faible.

A des températures peu élevées ou ambiantes, l'oxygène est chimiquement lié au bitume. L'oxydation se manifeste par la formation d'un film dur protecteur qui réduit la diffusion de l'oxygène dans les couches sous-jacentes. La proportion d'asphaltènes augmente.

L'obtention de bitumes de type gel par soufflage s'appuie sur la réactivité des bitumes avec l'oxygène. La profondeur à laquelle pénètre l'oxygène dépend de la vitesse de diffusion et de la vitesse de réaction. Il semble que la profondeur de pénétration ne dépasse 2,5 mm qu'après des durées très longues. Lorsque la température croît, cette profondeur a plutôt tendance à diminuer. D'autres oxydants tels que les composés aromatiques nitrés permettent d'obtenir des effets similaires.

■ La lumière [90,91,95]:

L'exposition de bitume à la lumière induit des réactions de photooxydation dont la vitesse dépend de la longueur d'onde du rayonnement et de son intensité. Les réactions de photooxydation produisent les mêmes effets que les réactions d'oxydation par l'oxygène, les résines se polymérisent en asphaltènes. Il faut cependant noter que les radiations lumineuses ne pénètrent le bitume que de quelques micromètres. Les radiations ionisantes sur les bitumes produisent du gaz, principalement de l'hydrogène, à un taux comparable à un polyéthylène (4 molécules pour 100 eV absorbés). Pour un taux de composés aromatiques élevé, la production de gaz décroît d'un facteur 10 et atteint celle d'un polystyrène.

■ La température [90,91,95]:

Une augmentation de température accélère la diffusion de l'oxygène et diminue l'énergie d'activation des réactions d'oxydation. Le taux d'oxydation varie directement avec la température mais le phénomène n'est pas linéaire. La température peut aussi être responsable de l'évaporation des substances les plus volatils du bitume. La composition varie, les propriétés rhéologiques varient, la pénétrabilité diminue. La plupart des bitumes ne durcissent pas de façon appréciable si on les soumet à une température modérée.

■ L'eau [90,95]:

L'eau à l'état liquide ou gazeux favorise la dégradation du bitume. Elle peut être décomposée en agents oxydants par des radiations ionisantes. Elle entraîne les produits de dégradation solubles dans l'eau. Il faut cependant rappeler que la solubilité de l'eau dans le bitume pur est de l'ordre de 0,001% à 0,01%.

Dans un environnement naturel, le bitume vieillit généralement sous l'action de ces quatre éléments, oxygène, lumière, température et humidité [91,92,95]. Le vieillissement physique est distingué du vieillissement chimique. Deux facteurs concourent à un vieillissement physique réversible : le refroidissement (l'équilibre est déplacé vers des conglomerats moléculaires de grosses tailles, la viscosité augmente) et la cristallisation de paraffines. L'évaporation des fractions les plus volatiles constitue un autre type de vieillissement physique, celui-ci étant irréversible. Quant au vieillissement chimique, il est essentiellement lié aux réactions d'oxydation. Elles modifient les proportions relatives des différentes fractions contenues dans le bitume. La teneur en composés saturés varie peu, par contre la teneur en aromatiques diminue et la teneur en asphaltènes augmente. Ceci accroît l'instabilité colloïdale, favorise les associations de micelles et tend à donner au bitume une structure gel.

Les facteurs de vieillissement mentionnés sont des éléments auxquels les bitumes sont soumis dans de nombreuses applications. Cependant, d'autres facteurs peuvent agir sur le bitume. Nous ne mentionnons que les cas auxquels nous ferons référence au cours de l'étude expérimentale.

■ Les halogènes :

Les études à ce sujet concernent surtout le chlore [91,92,95]. La seule référence que nous avons consultée sur l'iode concerne une étude de NELLENSTEYN. Selon cet auteur, l'action de l'iode sur un bitume d'origine mexicaine en solution dans du benzène se traduit par la formation d'un précipité charbonneux, ce qui n'est pas le cas avec le chlore. Le brome présente une action intermédiaire à cet égard [92].

■ Les acides :

Le bitume est utilisé pour la protection des matériaux contre l'action des acides à des températures ordinaires. Sa résistance aux acides dépend de leur concentration. Généralement, les acides concentrés attaquent les bitumes. La résistance aux acides dilués dépend de la nature des acides. Un contact prolongé peut entraîner un durcissement dans la masse par formation d'asphaltènes.

En ce qui concerne l'acide sulfurique concentré (96-100%), il attaque les composants aromatiques du bitume en formant des composés insolubles dans l'huile et solubles dans l'eau. Le bitume résiste par contre à l'acide sulfurique dilué. Des bitumes, restés de nombreuses années au contact de l'acide sulfurique à 50%, à température ambiante, présentent un durcissement mais aucun signe visible d'attaque.

■ Les bases :

Les bases diluées attaquent certains bitumes, probablement par réaction avec les acides de type gras contenus dans le bitume. Ceci crée une tendance à l'émulsification et à la décoloration (observée sur des bitumes à haut indice d'acide avec de la soude 0,1%). Pour les solutions concentrées de soude (20%) et de carbonate de soude (10%), ce phénomène n'est pas observé à la température ambiante, après cinq mois d'exposition.

■ Les micro-organismes [90,96,97]:

Beaucoup de facteurs sont associés à la biodégradation du bitume. Les plus importants comptent le type de micro-organismes, la température de croissance, l'effet du pH, les conditions du milieu (aérobies ou anaérobies) et la composition du bitume.

Les études de la biodégradation des bitumes montrent que les micro-organismes concernés sont ubiquistes. Leur présence, quelles que soient les conditions d'exposition du bitume,

constitue une hypothèse valide. Généralement, un pH élevé (en présence de béton ou de ciment) est inhibiteur de croissance, toutefois, une étude rapporte une biodégradation de bitume à un pH de 12 [98]. Que le milieu soit en aérobose ou en anaérobose, le bitume est dégradé, mais à des vitesses différentes.

Les expériences de biodégradation du bitume pratiquées essentiellement dans le cadre de la stabilisation des déchets radioactifs sont généralement menées sur des émulsions de bitume ou de fines couches en solution. Les solutions renferment tous les nutriments, autres que la source de carbone, nécessaires à la croissance microbienne. Les expériences sont donc réalisées dans les conditions les plus favorables au développement des micro-organismes, celles qui permettent une meilleure dégradation des bitumes. Les taux de dégradation mentionnés sont équivalents à 20-50 g bitume/m².an en milieu aérobie et à 0,2-0,6 g bitume/m².an en milieu anaérobie. Une extrapolation dans les conditions du stockage de déchets radioactifs conduit à déterminer le taux de dégradation de la matrice bitume après mille ans : 25-70% en milieu aérobie, 0,3-0,8% en milieu anaérobie.

1.5.2 ENROBES BITUMINEUX

Le mélange de liant bitumineux à une charge minérale engendre des enrobés bitumineux correspondant à différents matériaux selon les proportions employées. Ainsi l'asphalte synthétique, agrégats enrobés à 40-50% en poids de ciment asphatique (mélange bitume-filler), est distingué du béton bitumineux, agrégats enrobés à 10% de ciment asphatique. Ces deux matériaux présentent des propriétés différentes dues, par exemple, à des variations importantes de la distance entre les granulats, de la surface d'enrobage, du volume de vides [92]. Nous exposons sommairement dans un cas général la méthode de fabrication des enrobés bitumineux. Nous décrivons ensuite leurs caractéristiques et notamment la liaison bitume-agrégat permettant d'expliquer leurs propriétés physiques et rhéologiques.

1.5.2.1 FABRICATION

A l'instar des bétons hydrauliques, la fabrication des enrobés bitumineux se déroule selon les étapes suivantes.

- stockage des constituants pour préserver leurs propriétés ;
- dosage ;
- chauffage du bitume pour atteindre sa température d'application dans un malaxeur ou un pétrin calorifugé et éventuellement séchage des agrégats dans un sécheur ;

- mélange du bitume chaud et des granulats éventuellement préchauffés et séchés dans le malaxeur ou pétrin, ou coulée du bitume chaud sur les granulats mis en place, ou coulée des granulats sur le bitume chaud répandu, selon l'application (fabrication de chaussée, de matériaux d'étanchéité, ...);
- transport et mise en place ; les enrobés sont surtout fabriqués sur place. Ces deux étapes se résument donc souvent à une coulée de l'enrobé du malaxeur au lieu d'utilisation.

Un enrobé bitumineux « frais » acquiert ses propriétés physiques définitives dès qu'il a refroidi de sa température de fabrication (entre 130 et 230°C) à sa température d'utilisation.

1.5.2.2 CARACTERISTIQUES

Nous examinons les caractéristiques des enrobés bitumineux d'abord à l'échelle de la liaison bitume-agrégat, puis du point de vue de la structure entière. Dans la mesure où notre intérêt se porte sur les capacités d'un tel matériau à résister à l'action de l'eau, nous envisageons finalement son influence sur les propriétés physiques des enrobés.

1.5.2.2.1 Liaison bitume-agrégat

Dans un enrobé bitumineux, le bitume est utilisé pour enduire les granulats dans l'intention d'assurer une étanchéité ou une adhésion de l'ensemble [90]. L'accrochage du liant aux granulats doit donc être aussi intense que possible. L'adhésion du bitume à un granulat est d'autant plus importante que le bitume le mouille parfaitement.

Avant d'explicitier la notion de mouillage, une précision de terminologie est nécessaire pour éviter les confusions. L'adhésivité est une propriété d'attraction entre deux matériaux, la cohésivité, par contre, est relative à la cohésion interne d'un matériau, dans le cas du bitume, elle est essentiellement liée à la viscosité [99]. Quant à l'effet mouillant, il est le signe visible de l'existence de forces attractives d'un liquide pour un autre composé. Il matérialise l'adhésivité entre deux matériaux, par exemple un liquide et un solide.

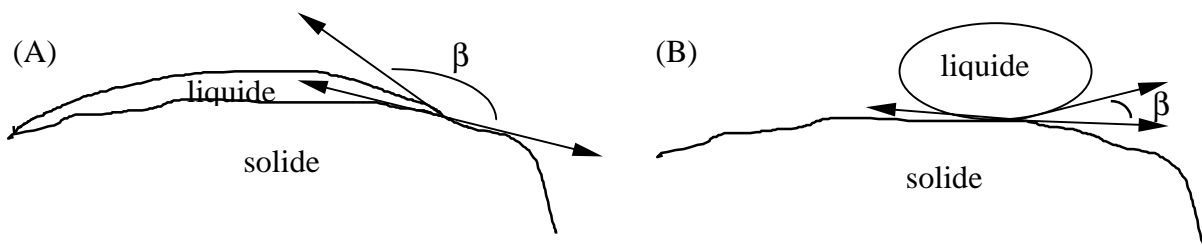
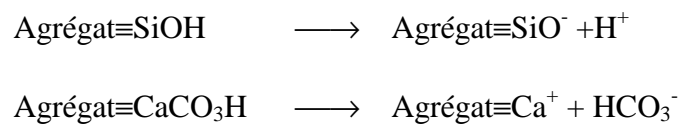


Figure 1. - Angle de mouillage à l'interface liquide-solide [92]

La figure 1 illustre le contact d'un élément solide avec un liquide. Le cas (A) schématise une bonne adhésivité entre ces deux matériaux, l'angle de mouillage β est grand, alors que

le cas (B) représente une mauvaise adhésivité, β est petit. L'angle de mouillage d'un bitume sur un solide sec est généralement élevé (partie (A) de la figure 1). Toutefois, il dépend de la nature du solide considéré [92].

Lorsqu'un agrégat est sec, sa charge électrique est globalement neutre, des ions adsorbés neutralisant les charges de surface. Les expressions d'agrégats électronégatifs ou électropositifs sont malgré cela utilisées par référence à leur état de surface en présence d'eau. En effet, au contact de l'eau, les ions adsorbés sont dissous, il en résulte une charge électrique non nulle à la surface de l'agrégat. Les matériaux à base de silice sont ainsi classés parmi les agrégats électronégatifs alors que ceux à base de calcaire le sont parmi les agrégats électropositifs [95].



Les bitumes, par la présence de certains groupements phénoliques et de certains acides, sont en général électronégatifs. Ils ont donc beaucoup d'affinités pour les matériaux qui ont une surface électropositive. D'un point de vue thermodynamique, l'adhésion d'un bitume à un agrégat est surtout déterminée par la présence de cations en surface de l'agrégat autorisant l'adsorption des composés acides et phénoliques du bitume. Des agrégats à haute teneur en silice et présentant peu de cations en surface ne permettent pas une bonne adhésion du bitume [90]. Deux moyens contribuent à palier cet inconvénient. Il est possible d'une part d'utiliser un bitume de viscosité élevée. D'autre part, les agrégats ou le bitume peuvent être dopés par des éléments destinés à améliorer le mouillage par diminution de la tension interfaciale bitume-agrégat ou à donner de la rigidité à l'interface [92].

1.5.2.2 Structure des enrobés bitumineux

Les qualités d'adhésion et d'étanchéité au sein de l'enrobé bitumineux résulte du concours des propriétés de l'interface de chaque granulat avec le bitume mais aussi des caractéristiques de la structure de l'enrobé pris dans son ensemble. Ainsi, le bitume est généralement bien fixé et retenu par les agrégats dans des enrobés denses où le bitume a été mélangé aux agrégats secs à température élevée [90]. L'enrobé doit donc idéalement consister en une structure homogène et compacte, dans laquelle les granulats sont fixés dans un continuum de bitume. En pratique, il existe toujours des hétérogénéités dues à la ségrégation, la sédimentation et le gonflement.

La plupart des bitumes se comportent comme des liquides visqueux à des températures ordinaires. S'il existe des différences de densité entre le bitume et les agrégats enrobés ou si la viscosité du bitume est très faible, les agrégats ont théoriquement tendance à sédimenter (ou flotter) au bout d'un certain temps. Ces phénomènes conduisent à une accumulation des agrégats dans les couches inférieures (ou supérieures) de l'enrobé. Une telle accumulation entraîne la diminution de l'épaisseur du film de bitume entourant chaque agrégat, elle induit donc une plus grande perméabilité de l'enrobé et favorise l'absorption d'eau.

L'observation d'enrobés montre que, pour la viscosité des bitumes habituellement utilisés, l'intensité de ces phénomènes varie avec la température et la granulométrie des agrégats durant les premières minutes qui suivent la fabrication. Ensuite, aux températures ordinaires, la sédimentation (ou la flottation) sont trop lentes pour avoir une signification à l'échelle de la centaine d'années. En ce qui concerne le gonflement de l'enrobé, il est lié au rapport bitume/agrégats et surtout à la nature de ces derniers [90]. Les agrégats qui présentent des affinités pour l'eau ont tendance à absorber l'humidité ambiante et plus rarement certains agrégats produisent des gaz à la température de fabrication ou d'utilisation des enrobés. Ces deux phénomènes, absorption d'eau ou production de gaz, conduisent à des gonflements de la structure de l'enrobé. Des pores et des fissures peuvent se développer, endommager la structure de l'enrobé et réduire l'adhésion de l'ensemble et l'étanchéité [100].

1.5.2.2.3 Influence de l'eau sur les caractéristiques des enrobés bitumineux

Le contact de l'eau avec un enrobé a lieu à la surface extérieure de l'enrobé ou en son sein, par diffusion dans le bitume, par désenrobage ou par pénétration dans les fissures.

■ La diffusion de l'eau dans le bitume

Nous avons déjà évoqué ce phénomène (cf. §1.5.1.2.1). Rappelons que les coefficients de diffusion de l'eau dans le bitume pur sont faibles, à la limite des valeurs mesurables. La solubilité de l'eau dans le bitume pur est de l'ordre de 0,001 à 0,01%, la valeur la plus élevée répertoriée dans la littérature est de 0,5% [100]. Si cette eau atteint les agrégats (une absorption lente a été observée pour des agrégats poreux à une humidité relative de 40-50% [100]), l'équilibre à l'interface bitume-agrégat peut être déstabilisé.

■ Le désenrobage par l'eau

D'une part, l'eau déplace le liant d'autant plus facilement que la viscosité du bitume est faible. D'autre part en présence d'eau, si les cations présents à la surface des agrégats ont plus d'affinité pour les anions de l'eau que pour ceux du bitume, l'angle de mouillage entre le bi-

tume et l'agrégat diminue (cf. figure 2). Dans ce cas, un recours aux dopes contribue à diminuer la tension interfaciale bitume/eau ou les tensions interfaciales des couches bitume-agrégat au contact de l'eau. Ils peuvent prévenir la diminution de l'angle de mouillage de l'agrégat par le bitume en donnant à l'interface une rigidité favorable [92].

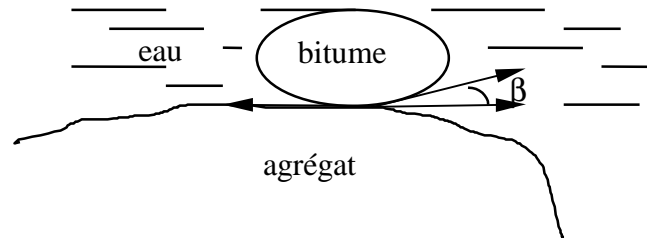


Figure 2. - Déplacement du bitume par l'eau [92]

Les agrégats contenant des sels minéraux solubles dans l'eau sont facilement désenrobés. Ceux qui présentent en surface du sodium ou du potassium appartiennent aussi à la catégorie des agrégats facilement séparés du bitume par l'eau. Dès que l'eau atteint la surface de ces agrégats, les sels sont dissous et la pression osmotique résultante entraîne davantage d'eau, qui déplace le bitume [90].

■ La pénétration de l'eau dans les fissures

Les fissures présentes dans un enrobé sont soit relatives à l'hétérogénéité de fabrication, soit formées par dégradation de la structure. Dans les fissures préexistantes, l'eau peut pénétrer et entrer en contact avec les granulats. L'absorption d'eau dans ce cas dépend de facteurs comme la nature des agrégats et du bitume, le rapport bitume/agrégats, la granulométrie des agrégats, les dimensions de l'enrobé.

Si les granulats présentent en surface des composés ayant de fortes affinités pour l'eau, celle-ci déplace le bitume et hydrate certains de ces composés. Il s'en suit un gonflement de la structure. Si ce gonflement devient trop important, il se forme des pores et de nouvelles fissures, dans lesquelles davantage d'eau peut pénétrer. Dans les enrobés bitumineux classiques, la présence de composés avides d'eau en grande quantité dans les agrégats est peu probable. Dans l'étude expérimentale qui suit, par contre, les « agrégats » contiennent une teneur élevée en ces composés.

La figure 3 illustre le résumé de l'action de l'eau sur des enrobés bitumineux, de bitume et agrégats donnés. Dans tous les cas, le contenu en eau de l'enrobé est proportionnel au contenu dans les agrégats dans la mesure où la solubilité de l'eau dans le bitume est infiniment petite. Il est intéressant de noter à cet effet que, pour les phénomènes de percolation, des

études numériques ont montré qu'un rapport inférieur à 0,29 de milieu conducteur dispersé dans un milieu non conducteur aboutit à un milieu composite continu [100]. Autrement dit, pour s'assurer de l'étanchéité parfaite d'un enrobé d'agrégats très avides d'eau, il faudrait un rapport bitume/agrégats supérieur à 3,45.

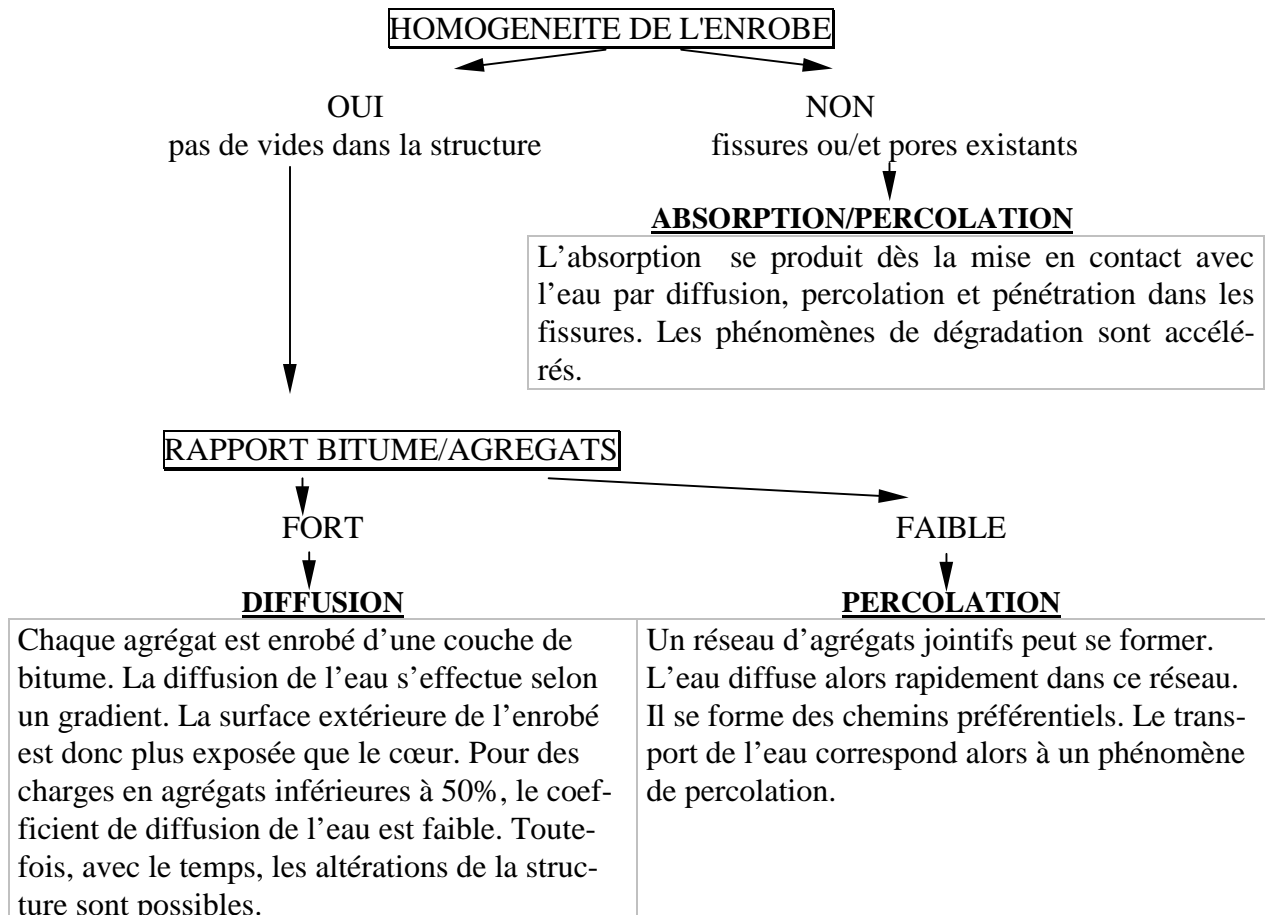


Figure 3. - Schéma des différents modes d'absorption d'eau par des enrobés bitumineux et leurs effets

1.5.3 DECHETS STABILISES/SOLIDIFIES PAR DES LIANTS BITUMINEUX

1.5.3.1 TRAITEMENT DE STABILISATION/SOLIDIFICATION

Parmi les liants organiques, les liants bitumineux dont les propriétés permettent de fabriquer des enrobés bitumineux constituent des matrices de choix pour les procédés de stabilisation/solidification. Le traitement consiste alors à réaliser un matériau analogue à un enrobé bitumineux dans lequel les déchets se substituent aux agrégats.

La littérature concernant les déchets stabilisés/solidifiés par des liants bitumineux est beaucoup moins abondante que celle consacrée aux déchets stabilisés/solidifiés par des liants

hydrauliques. Des études ont été engagées sur les déchets nucléaires notamment ceux de faible et moyenne activité [100,101,102]. Hormis cette catégorie particulière de déchets, des résidus d'incinération d'ordures ménagères [103,104] et des déchets minéraux de l'industrie chimique [105] sont mentionnés comme des déchets ayant été enrobés dans des liants bitumineux.

1.5.3.2 CARACTERISATION DES DECHETS STABILISES/SOLIDIFIES

La caractérisation, au sens réglementaire, de ces matériaux s'effectue comme précisée dans le paragraphe 1.1.3. et dans l'annexe 1. L'évaluation approfondie peut faire appel indifféremment aux techniques et méthodes exposées dans le même paragraphe, selon les objectifs fixés. L'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) en France a initié la réalisation d'études spécifiques, visant à définir par type de matrice liante les méthodes analytiques à mettre en œuvre pour évaluer les différents procédés [9]. L'évaluation approfondie des procédés utilisant des liants bitumineux ne fait cependant pas encore l'objet d'une procédure aboutie, faute pour l'ADEME d'avoir trouvé des compétences dans ce domaine.

Après avoir pris connaissance du paragraphe 1.5.2.2. sur les caractéristiques des enrobés bitumineux, il est possible d'orienter a priori l'évaluation vers l'influence du choix du bitume, de la granulométrie des déchets et du rapport bitume/déchets sur les propriétés physiques et mécaniques du déchet stabilisé/solidifié. L'observation de l'interface déchet-liant bitumineux et l'étude de l'interaction entre le déchet et le liant semblent susceptibles de renseigner sur le piégeage des polluants. L'évaluation de leur relargage, dans la mesure où l'eau paraît le vecteur le plus probable, peut consister à étudier la capacité du déchet traité à résister à son action. Les variables de cette étude comptent a priori la nature du bitume et des déchets, leur granulométrie, l'homogénéité du déchet traité et le rapport bitume/déchets. L'évaluation consiste aussi à simuler l'exposition du déchet stabilisé/solidifié à différents contextes environnementaux, notamment par des lixiviations dans des lixiviants de différentes compositions.

1.5.4 CONCLUSION

La stabilisation/solidification d'un déchet à l'aide d'un liant bitumineux consiste à fabriquer un matériau analogue à un enrobé bitumineux dans lequel des déchets se substituent aux agrégats. Ce matériau est viscoélastique, faiblement perméable, la matrice liante est caractérisée par une faible réactivité chimique. La caractérisation du déchet traité se résume à évaluer la résistance du matériau à l'action de l'eau notamment la solubilisation des polluants en fonction du contexte physico-chimique.

1.6 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la présentation générale des déchets étudiés et aux procédés employés pour les traiter. Ainsi nous rappelons comment les bases législatives et réglementaires permettent de définir un déchet à stabiliser/solidifier. Ensuite sont décrites l'origine et la nature des déchets étudiés. Il s'agit de déchets poreux, un catalyseur usé, déchet industriel réel, et un déchet de charbon actif, déchet « accidentel ». Enfin, les matériaux et procédés de stabilisation/solidification employés sur ces déchets sont étudiés. Le premier procédé requiert l'emploi de ciment, matériau qui durcit en présence d'eau et forme une matrice solide, poreuse, basique. Le second procédé utilise un bitume, liquide hydrocarboné, visqueux. Le traitement de déchet à base de ciment ou de bitume procède comme la fabrication respectivement d'un béton hydraulique ou d'un enrobé bitumineux dans lequel les déchets se substituent aux granulats.

Les bases bibliographiques étant posées, les chapitres suivants sont consacrés à l'étude expérimentale des caractéristiques des déchets poreux, le catalyseur usé et le déchet de charbon actif, et des procédés de stabilisation/solidification qui leur sont appliqués, utilisant des liants hydrauliques ou bitumineux.