

Chapitre I

Etude Bibliographique

I Etude Bibliographique

I.1 Gestion des déchets ultimes : Réglementation

I.2 Procédés de Stabilisation/Solidification par liants hydrauliques

- I.2.1 Principes
- I.2.2 Liants hydrauliques : les ciments
- I.2.3 Stabilisation/Solidification des déchets
- I.2.4 Effet des polluants sur l'hydratation du ciment et leur interaction chimique

I.3 Evaluation environnementale du relargage des polluants

- I.3.1 Scénario de stockage et/ou de valorisation : écocompatibilité
- I.3.2 Tests de lixiviation et d'extraction : Critère de choix
- I.3.3 Modèle de diffusion - réaction chimique dans un milieu poreux : prédiction à long terme
 - I.3.3.1 *Diffusion sans réaction chimique*
 - a) Modèle diffusionnel sans épuisement
 - b) Modèle diffusionnel avec épuisement
 - I.3.3.2 *Diffusion avec réaction chimique*
 - a) Modèle à front de solubilisation
 - b) Modèle couplé diffusion/réaction chimique
 - I.3.3.3 Modélisation de l'eau des pores : Equilibre local

I.4 Conclusion

I.1 Gestion des déchets ultimes : Réglementation

Le déchet est défini comme « Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.» (loi du 15 juillet 1975).

La notion de déchet est toujours ambiguë car ce qui est déchet pour une personne peut être considéré comme matière première pour une autre. Il est démontré que la valorisation de la fraction "utile" des déchets et la réduction du caractère polluant ou dangereux peuvent assurer une bonne gestion des déchets.

Néanmoins, il existe toujours une fraction de déchet, éventuellement toxique, appelé déchet ultime. La loi du 15 juillet 1975 modifiée le 13 juillet 1992 a introduit la notion de «déchet ultime»: «Est ultime un déchet résultant, ou non, du traitement des déchets qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux.»

Plus récemment, la loi du 13 juillet 1995 précise : « A compter du 1er juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront

autorisées à accueillir que des déchets ultimes.» On peut alors conclure que des déchets ultimes seuls pourraient être acceptés en centre de stockage[1].

Les critères d'admission pour un scénario de stockage sont définis, actuellement, par référence à des seuils sur la fraction lixiviable. Les valeurs à comparer à ces seuils sont mesurées, après détermination du caractère solide ou granulaire du déchet (norme NF X31-212 [2]), par des tests de lixiviation à court terme (norme NF X31-210 [3] pour les déchets granulaires et NF X31-211 [4] pour les solides massifs).

Il est important également de considérer le comportement à long terme d'un déchet dans un environnement (norme NF X30-407 [5], norme européenne ENV 12 920 [6]). L'objectif de cette norme est de fournir une méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiques, c'est-à-dire dans un scénario d'élimination ou d'utilisation sur une période spécifiée.

I.2 Procédés de Stabilisation/Solidification par liants hydrauliques

La gestion des déchets est peu à peu passée d'une gestion en terme de moyens (incinération, stockage ou traitement physico-chimique) à une gestion moderne en terme d'objectifs (réduction des déchets à la source, réutilisation, recyclage, valorisation, stabilisation/solidification, vitrification). Concernant l'objectif de stabilisation/solidification des déchets, de nombreux procédés basés sur l'utilisation des liants hydrauliques ont été mis au point.

I.2.1 Principes

Les procédés de Stabilisation/Solidification sont des procédés intéressants, car, avant de stocker et/ou d'utiliser un déchet, ils permettent de diminuer grandement ses rejets toxiques. Leur principe est de mélanger les déchets avec plusieurs réactifs, solides et/ou liquides, qui ont pour but d'assurer les deux fonctions essentielles de ces procédés [7]:

La solidification : Le mélange déchet-réactifs doit faire prise dans le temps afin d'obtenir une masse solide.

Ce processus permet une transformation du déchet en un solide massif sans modification du potentiel intrinsèque de danger du déchet. Le but est de conférer au déchet une structure physique massive afin de limiter au maximum la possibilité de sa dispersion dans l'environnement. En effet plus la perméabilité du déchet solidifié est faible et sa surface exposée petite, plus la migration des espèces chimiques

solubles est ralentie durant la lixiviation. Ce résultat est obtenu en utilisant des liants hydrauliques et/ou en activant le déchet si celui-ci est hydrauliquement réactif.

La stabilisation : Les espèces chimiques présentes dans le déchet doivent être immobilisées.

Ce processus consiste en une rétention physique et/ou chimique des espèces polluantes dans une matrice solide. En ajoutant les réactifs adéquats, certaines espèces, selon leur nature chimique, peuvent être transformées en composés peu solubles ou retenues par des mécanismes d'adsorption ou d'échange d'ions [8] et par d'autres réactions chimiques (cf. § I.2.4). La stabilisation fait donc appel à l'ensemble des traitements physico-chimiques.

Le produit de ces deux fonctions peut limiter la dispersion de polluants dans le milieu naturel. Un des procédés les plus utilisés actuellement consiste à incorporer les déchets ultimes dans une matrice cimentière (liants hydrauliques) qui réalise en même temps la Stabilisation et la Solidification.

I.2.2 Liants hydrauliques : les ciments

Un liant hydraulique est une poudre minérale qui forme avec l'eau une pâte faisant prise et durcissant progressivement [9]. Les ciments sont des liants hydrauliques, formés de constituants anhydres, cristallisés ou vitreux. Ils résultent du broyage et de l'homogénéisation de divers composants qui sont essentiellement :

- Clinker, produit obtenu par cuisson (clinkérisation), constitué en majeure partie de silicates et d'aluminates de calcium anhydres :
 - le silicate tricalcique, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, que l'on écrit C_3S
 - le silicate bicalcique, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, que l'on écrit C_2S
 - l'aluminate tricalcique, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, que l'on écrit C_3A
 - l'alumino-ferrite tétracalcique, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, que l'on écrit C_4AF ;
- Laitier de haut fourneau, produit granulé obtenu par refroidissement brusque de la scorie en fusion provenant du traitement des minerais de fer en haut fourneau;
- Pouzzolanes, produit d'origine volcanique composé des roches de silice, d'alumine et d'oxyde de fer;

- Cendres volantes, résidu de la combustion en central thermique ayant une teneur élevée en chaux;
- Fillers, produits inertes obtenus par broyage de certaines roches naturelles ou non.

Les principales catégories de ciment sont classées ci-après selon la norme NF P 15-301 [9].

CPA : Ciments Portland Artificiels. Ils contiennent au moins 97 % de clinker et éventuellement 3 % de filler.

CPJ : Ciments Portland composés. Ils sont constitués d'au moins 65 % de clinker, le reste étant l'un ou plusieurs des constituants énumérés ci-dessus.

CLC : Ciments au laitier et aux cendres. Ils contiennent 25-60% de clinker, 20-45% de cendres volantes et 20-45% de laitier avec 3% de filler.

CHF : Ciments de haut fourneau. Ces ciments contiennent entre 40-75% de laitier, 3% de filler, le reste étant du clinker.

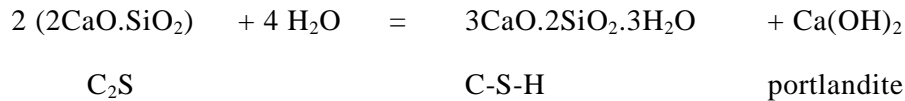
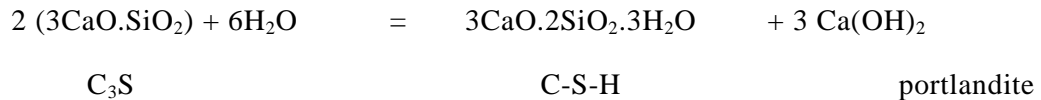
CLK : Ciments de laitier au clinker. Ils contiennent au moins 80% de laitier, 3% de filler, le reste étant du clinker.

L'hydratation du ciment est complexe. Les mécanismes de l'hydratation des ciments Portland ont été les plus étudiés. Lorsque du ciment est mélangé avec de l'eau dans les proportions adéquates, les constituants anhydres se transforment en composés hydratés. Deux mécanismes d'hydratation peuvent être observés [10]. Le premier se passe en solution, les composés cimentiers se dissolvent en ions dans la solution et de nouveaux composés se forment par précipitation. Le second correspond à des réactions à l'état solide, les composés réagissent avec les précipités en phase solide. Les principales réactions d'hydratation sont décrites ici.

- Silicates de calcium¹ [10,11]

Au cours de la réaction d'hydratation des silicates tri- ou bicalciques (C_3S ou C_2S), des hydroxydes de calcium et un gel de silicate de calcium hydraté se forment.

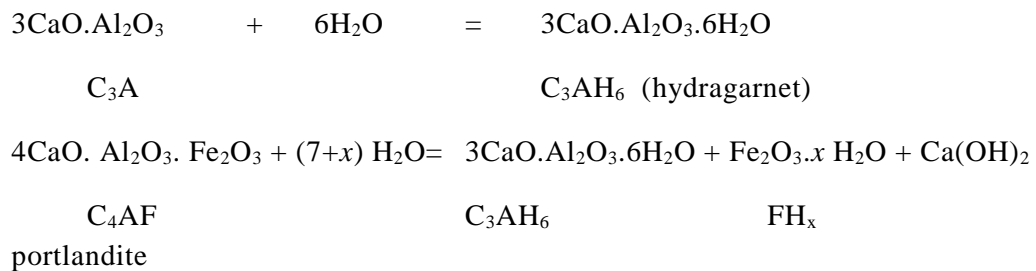
¹ Notation cimentière : C=CaO ; S=SiO₂ ; A=Al₂O₃ ; F=Fe₂O₃ ; H=H₂O ; S=SO₃



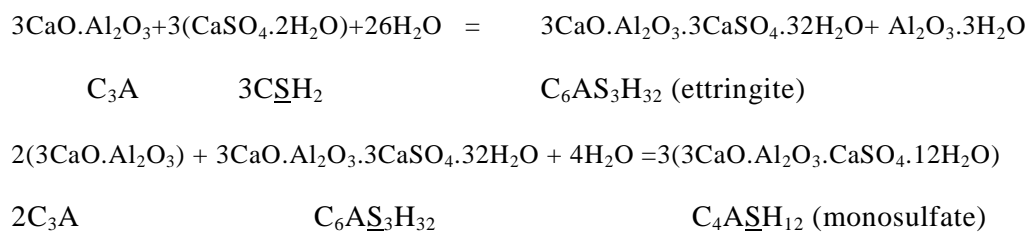
- Aluminates et Alumino-ferrites de calcium².

Les composés aluminates les plus courants sont l'aluminate tricalcique (C_3A) et l'alumino-ferrite tétracalcique (C_4AF). Ils réagissent avec l'eau de deux façons [11]:

En l'absence de gypse



En présence de gypse



A la fin de l'hydratation du ciment, les principaux produits hydratés sont [12]:

- Les silicates de calcium hydratés ; ou C-S-H, généralement amorphes dont le ratio Ca/Si varie, ils constituent 60 à 70 % en masse d'une pâte de ciment hydratée.

² Notation cimentière : C=CaO ; S=SiO₂ ; A=Al₂O₃ ; F=Fe₂O₃ ; H=H₂O ; S=SO₃

- L'hydroxyde de calcium ou Portlandite ; ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, représente 20 à 30 % en masse d'une pâte de ciment hydratée.
- Les sulfo-aluminates de calcium ; l'ettringite et le monosulfate constituent 5 à 15 % de la masse totale.

Les proportions citées ci-dessus correspondent aux CPA. Dans les autres classes de ciments, elles peuvent être très différentes compte tenu des différents ajouts (laitier, cendres volantes, fumée de silice, ...).

I.2.3 Stabilisation/Solidification des déchets

Depuis de nombreuses années les procédés de stabilisation/solidification des déchets (à dominante minérale essentiellement) à l'aide des liants hydrauliques, ont été largement pratiqués. En France les déchets à stabiliser/solidifier avant leur mise en décharge ont été définis en deux catégories par l'arrêté du 18 décembre 1992, art. 7 et 8 modifié le 18 février 1994, classées dans le Tableau 1.

Catégorie	Déchets à stabiliser
<p style="text-align: center;">A</p> <p>Déchets devant être stabilisés avant stockage depuis le 30 mars 1995</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Résidus de l'incinération (suies, cendres volantes, poussières fines, déchets de neutralisation ou de lavage des gaz) – Résidus de la métallurgie (poussières, scories et crasses) – Résidus de forages résultant de l'emploi de fluide à base d'hydrocarbures – Déchets minéraux de traitement chimique (oxydes et sels métalliques, catalyseurs usés)
<p style="text-align: center;">B</p> <p>Déchets devant être stabilisés avant stockage depuis le 30 mars 1998</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Résidus de traitement d'effluents et d'eau industrielle, de déchets ou de sols pollués (boues, résines échangeuses d'ions) – Mâchefers de l'incinération de déchets industriels – Résidus de peinture polymérisés – Résidus de la métallurgie – Résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries – Résidus d'amiante – Réfractaires et matériaux usés et souillés

Tableau 1 : Liste des déchets à stabiliser (arrêté du 18 décembre 1992, art. 7 et 8 modifié le 18 février 1994)[13]

Ces déchets sont essentiellement solides, minéraux, avec un potentiel polluant constitué de polluants toxiques, notamment des métaux lourds. A cet égard, plusieurs études ont été récemment réalisées et publiées. Ces études concernent la stabilisation/solidification des déchets synthétiques, étant essentiellement des

métaux lourds [14,15,16,17,18] et des déchets réels qui sont, par exemple, des cendres volantes [14,19], des résidus d'incinération de déchets [20,21], des boues métalliques [22,23,24], des résidus de la métallurgie [19,25,26], des catalyses usés [27] ainsi que des sols contaminés [28,29,30].

I.2.4 Effet des polluants sur l'hydratation du ciment et leur interaction chimique

Les liants hydrauliques les plus utilisés pour la stabilisation/solidification des déchets sont des ciments Portland, des ciments de laitier au clinker et d'autres déchets ayant une propriété pouzzolanique [31]. L'hydratation du ciment en présence des déchets contenant des polluants est complexe. Pendant l'hydratation du ciment deux principaux phénomènes ont lieu. Le premier, les espèces polluantes sont piégées dans la structure du ciment, cela diminue physiquement leur mobilité. Le second, elles peuvent réagir avec une autre espèce cimentière pendant les réactions de l'hydratation, cela peut changer la spéciation chimique et les rendre moins solubles et moins mobiles. Les principaux phénomènes d'immobilisation des constituants contenus dans les déchets sont les suivants [12]:

- Absorption des ions dans et adsorption sur la surface de C-S-H
- Précipitation des hydroxydes insolubles grâce à la grande alcalinité de la matrice cimentière
- Incorporation dans des composés cristallins de ciments hydratés ; toutes les réactions possibles sont résumées dans le Tableau 2.
- Développement de silicates hydratés, de sels basiques contenant du calcium, etc.

Mode d'incorporation	Exemple
Substitution du calcium	Sr, Ba, Pb
Substitution de l'hydroxyle	F, Cl, Br, I
Substitution du SO_4^{2-}	IO_3^- , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , etc.
Substitution de Al, Fe	M^{3+} , Cr^{3+} , etc.
Occupation dans les micropores	Petites molécules organiques

Tableau 2 : Incorporation cristalochimique des éléments toxiques dans la phase cristalline du ciment

Nous nous intéressons particulièrement au cas des métaux lourds pour lesquels les mécanismes de l'hydratation sont largement étudiés. En effet, la compréhension des mécanismes de l'hydratation nous permettra d'évaluer l'impact sur l'environnement des déchets stabilisés/solidifiés lors de leur stockage ou de leur valorisation. Les métaux lourds (Cd, Cr, Pb, Cu, Zn etc.) se trouvent généralement

dans les déchets faisant l'objet de procédés de stabilisation/solidification (cf. § I.2.3). Les interactions ciment-déchet et la spéciation des métaux se trouvant dans la matrice de ciment après l'hydratation sont présentées ci-dessous. Les spéciations des métaux sont étudiées à l'aide des analyses minéralogiques et des techniques de dopage par les déchets synthétiques.

Cas du plomb

Le plomb se trouve généralement dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux industrielles et les résidus solides d'incinération des déchets [32] et de la métallurgie. Il est présent habituellement aux degrés d'oxydation +2 et +4. L'addition de plomb au ciment a été étudiée. Il provoque le retard de la prise pendant l'hydratation du ciment [33,34]. Grâce à la solution basique présente pendant l'hydratation du ciment, le plomb précipite sous forme de sulfates, PbO, Pb(OH)₂ et un mélange PbO-Pb(OH)₂. Il peut aussi se combiner avec l'ion hydroxyde pour former un ion complexe Pb(OH)₃⁻, et les sels de cet ion complexe sont plus solubles dans l'eau que PbO ou Pb(OH)₂ [35]. Il est possible aussi que le Pb(II) forme des ions complexes contenant jusqu'à six atomes de Pb, par exemple [Pb₆O(OH)₆]⁴⁺ à haute valeur de pH [11]. Dans l'environnement cimentier, ce cation peut s'adsorber à la surface des silicates et/ou précipiter sous forme de sulfates.

Cas du zinc

Le zinc (degré d'oxydation +2) est présent particulièrement dans les gâteaux de filtration de traitement des eaux usées issues des procédés de galvanisation ainsi que dans les résidus d'incinération des déchets [32] et de la métallurgie. Le ZnO arrête grandement l'hydratation du ciment et le Zn²⁺ retarde la formation de la Portlandite pendant le premier jour de l'hydratation [17]. Il a été trouvé aussi que Zn est déposé préférentiellement sur la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélangés CaZn₂(OH)₆.2H₂O [11,36]. En considérant l'équilibre dans l'eau [11,37], les hydroxydes complexes Zn(OH)₄²⁻ et Zn(OH)₃⁻ sont présents dans la solution très basique. Leur charge empêche l'adsorption sur la surface électro-négative de C-S-H à pH élevé.

Cas du chrome

Les formes les plus stables du chrome sont le Cr⁺³ et le Cr⁺⁶. Du point de vue de l'impact sur l'environnement, le chrome est beaucoup plus toxique à l'état d'oxydation +6. Il se trouve souvent dans les gâteaux de filtration, les boues de traitement des eaux usées issues de l'industrie de dépôt des métaux [32] et de la

tannerie [8]. Plusieurs études ont démontré que le chrome provoque une accélération de la prise du ciment. Au cours de l'hydratation du ciment, le Cr^{3+} est oxydé en Cr^{6+} [15,34], le chrome est incorporé dans la matrice C-S-H [11], CrO_4^{5-} se substitue à SiO_4^{4-} dans la structure de C-S-H, Cr^{3+} se substitue à Ca^{2+} et Si^{4+} , forme de chaînes Ca-Cr [38] ainsi que $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17]. Dans le milieu alcalin les espèces suivantes apparaissent [11,37]: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Cas du cadmium

Le cadmium est présent au seul degré d'oxydation +2. Il se trouve souvent dans les résidus de l'industrie de dépôt des métaux [32] sous forme de boues de cyanure de cadmium, d'hydroxydes et sous forme de solide CdO [8]. Au cours de l'hydratation du ciment, la formation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est possible [33,39]. Cd peut se déposer également à la surface des grains du ciment sous forme d'hydroxydes mélangés $\text{CaCd}(\text{OH})_4$ [11].

Cas de l'arsenic

Les composés de l'arsenic sont très toxiques. Ses états d'oxydation sont +3, +5 et -3. Il se trouve souvent dans des résidus de fabrication de pesticides, provenant de la préservation du bois et de la métallurgie [8]. La spéciation de l'arsenic, mis en solution lors de la préparation du solidifiât, est peu connue car sa chimie est complexe (variation de l'état d'oxydation, espèces anioniques et cationiques, et composés inorganiques et organiques). Toutes ces espèces sont présentes dans les déchets contenant de l'arsenic. Il est possible que l'arsenic puisse former un complexe de calcium-arsénite (Ca-AsO_3^{3-}) et augmenter la prise du ciment [39]. As_2O_3 a été mélangé avec du ciment et des sels précipités comme des arsénites ou arséniates de calcium et fer(III) ont été identifiés [33]. Il est également possible que l'arséniate se substitue partiellement au sulfate de l'ettringite [40].

Autres métaux

D'autres métaux présentant un potentiel polluant pour l'environnement se trouvent, moins fréquemment, dans les structures solidifiées/stabilisées, comme par exemple:

- Le cuivre : $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se forment durant l'hydratation [17].
- Le mercure : la forme cristalline de HgO est observée [11].

- Le baryum se trouve sous forme de BaSO_4 [11,33].
- L'uranium en milieu alcalin (ciment) se trouve sous forme de $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et CaUO_4 [33].
- Le vanadium se trouve sous forme de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [17].
- Le zirconium se trouve sous forme de CaZrO_3 [17].
- Le titane se trouve sous forme de $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ [17].

Cas des anions

Les anions présentent également un intérêt vis-à-vis de l'impact sur l'environnement. Nous en présentons ici quelques-uns :

- Les oxyanions comme $\text{B}(\text{OH})_4^-$, MoO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , et VO_4^{3-} peuvent se substituer à l'ion sulfate présent dans la structure de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) [40].
- Le sulfate s'associe dans la structure de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) [41,42].
- Le chlorure se trouverait sous forme de $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [41].

En raison des propriétés de la matrice cimentière, les cations métalliques sont piégés dans des phases de type C-S-H et sous forme de composés peu solubles (hydroxydes métalliques). Les anions sont piégés par substitution dans des phases de type ettringite. Ces phénomènes de fixation permettent de réduire la fraction lixiviable ; lorsque les déchets solidifiés/stabilisés sont en contact avec l'eau, les cations et les anions sont piégés durablement dans la structure de composés dérivés.

I.3 Evaluation environnementale du relargage des polluants

Un déchet (ou un matériau à base de déchets ultimes) valorisé ou stocké peut provoquer un impact sur l'environnement par le relargage des polluants. C'est la raison pour laquelle les modes de gestion des déchets et les outils d'évaluation environnementale doivent être adaptés à la connaissance et à la prédiction du comportement à long terme ainsi qu'à la logique d'impact ou écocompatibilité [43,44].

Un outil d'évaluation environnementale a été proposé par la norme européenne ENV 12 920 [6]. La méthodologie qui compose cette norme vise à garantir la prise en compte des propriétés spécifiques du déchet et des conditions du scénario. La méthodologie comporte plusieurs étapes, dont certaines utilisent des essais chimiques, biologiques, physiques et des essais de lixiviation. Les essais sont choisis en fonction de l'objectif, c'est-à-dire la définition du problème et de la solution recherchée, du déchet considéré et du scénario à évaluer. Il existe également une étape de modélisation afin de prévoir le comportement à long terme des polluants considérés dans le scénario envisagé.

I.3.1 Scénario de stockage et/ou de valorisation : écocompatibilité

L'écocompatibilité [43,44] des déchets par rapport à l'environnement peut être définie comme une situation où les flux de polluants émis par les déchets, placés dans un certain contexte physique, hydrogéologique, physico-chimique et biologique sont compatibles avec les flux polluants acceptables par les milieux récepteurs du site concerné. L'eau est considérée comme le vecteur principal de transport des polluants du déchet déposé vers les milieux récepteurs.

L'émission des flux polluants en direction des milieux récepteurs dépend :

- du potentiel polluant intrinsèque des déchets (terme source)
- du mode de disposition de ces déchets dans l'environnement (terme enveloppe)
- du transport des flux de polluants de la sortie de l'enveloppe vers les milieux récepteurs.

Il est important en premier lieu de définir le scénario et de décrire les conditions susceptibles d'influencer le relargage des polluants à partir du déchet considéré.

Les paramètres qui influent le relargage des polluants dans le scénario envisagé sont résumés ci-dessous [45]:

- les dimensions, la surface exposée et la perméabilité du bloc monolithique soumise à la lixiviation
- la période intéressée de stockage/valorisation
- le débit et la température de l'agent lixiviant
- la fraction maximale lixiviable des constituants contenus dans le déchet
- les conditions hydrologiques du scénario
- des paramètres chimiques tels que la nature de l'agent lixiviant ou l'effet du contexte chimique du scénario d'élimination/utilisation en terme de pH, potentiel redox, teneur en CO₂, salinité, matrice organique dissoute, etc.
- des paramètres biologiques

En second lieu, une étude du terme source ou du déchet déposé doit être amenée à l'aide de la méthodologie existante afin de pouvoir déterminer le potentiel polluant du déchet en prenant en compte les principaux paramètres du scénario.

I.3.2 Tests de lixiviation et d'extraction : Critère de choix

Le test de lixiviation du déchet est considéré actuellement comme un outil indispensable pour la prédiction du comportement à long terme des déchets stockés et/ou valorisés. Il permet de caractériser des déchets granulaires ou des blocs de déchets stabilisés/solidifiés et d'identifier les paramètres essentiels contrôlant le relargage. Certains tests sont employés pour simuler le comportement à la lixiviation de matériaux en conditions réelles d'utilisation. De nombreux tests existent, leurs principes se ressemblent. Le Tableau 3 rassemble des tests de lixiviation utilisés en Europe et en Amérique du Nord.

Pays	Test de lixiviation	Domaine d'application	Principe de fonctionnement	Résultats	Commentaires
Europe et France	Acid/Base Neutralisation Capacity N148 [46]	Evaluation des déchets massifs et granulaires	Test Batch Dynamique L/S = 10 Lixiviant : eau déminéralisée avec ajout d'acide ou/et de base	Capacité de neutralisation acide/base en méq/g Solubilité des polluants en fonction du pH	Etude de la sensibilité des déchets en fonction du pH et des spéciations chimiques des polluants du déchet
Europe et France	Monolithic Compliance Test [47]	Evaluation des déchets S/S monolithiques Test court de conformité	Tank test sous vide Dynamique $V_{lix}/V_{monolith}=1.5$ 25h, 3 renouvellements Lixiviant : eau déminéralisée	- Quantité cumulée relarguée en mg/m^2 - Flux en $mg/m^2.s$	Condition sous vide permet au matériau de se saturer en eau plus rapidement Trop court pour la modélisation
Europe et France	Granular Compliance Test [48]	Evaluation des déchets granulaires Test court de conformité	Test Batch A l'équilibre L/S=2 et 10 Lixiviant :eau déminéralisée	Quantité relarguée en mg/kg	Semblable à Monolithic Compliance Test [47]
France	X31 210 [3]	Réglementation pour la valorisation des mâchefers Test court de conformité	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 Lixiviant : eau déminéralisée	Concentration du polluant dans le lixiviat en mg/L	Test d'extraction
France	CAED : Capacité d'Absorption en Eau Dynamique [49]	Test paramétrique proposé pour la norme de comportement à long terme X 30 407[5]	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 Lixiviant : eau déminéralisée	Masse d'eau absorbée par masse sèche de déchet : Capacité d'Absorption en eau CAE(%) K : coefficient cinétique de pénétration de l'eau ($kg.s^{1/2}$)	Etude de l'intensité et de la dynamique du transport de l'eau dans les matrices poreuses Estimation de la porosité ouverte à l'eau
France	X31 211 [4]	Réglementation pour la valorisation des mâchefers S/S considérés comme massifs Test court de conformité	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 Lixiviant : eau déminéralisée	Concentration du polluant dans le lixiviat en mg/L	La détermination du caractère solide massif se fait selon la norme expérimentale X31 212[2]
France	X30 410 [50]	Réglementation pour la valorisation des mâchefers S/S considérés comme granulaires Test court de conformité	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 Lixiviant : eau déminéralisée	Concentration du polluant dans le lixiviat en mg/L	La détermination du caractère granulaire se fait selon la norme expérimentale X30 409[51]
France	Pore Water Simulation Test [25,52]	Test paramétrique proposé pour étudier le relargage selon le modèle diffusionnel	Test Batch A l'équilibre L/S = 0.1 à 10 Lixiviant :eau déminéralisée	Concentration des éléments en fonction du rapport L/S	Evaluation des concentrations des éléments dans l'eau des pores

Tableau 3 : Les différents tests pris en compte pour la caractérisation des déchets

Pays	Test de lixiviation	Domaine d'application	Principe de fonctionnement	Résultats	Commentaires
France	Test de sensibilité au contexte chimique [49]	Test paramétrique proposé pour la norme de comportement à long terme X 30 407 [5]	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 Lixiviant : pH 12.3 contrôlé/ 10 maintenu / eau déminéralisée / 5 maintenu	pH, conductivité, potentiel redox, quantité relarguée par masse de solide (mg/kg)	Etude de l'intensité et de la sensibilité de la rétention des polluants à différents contextes chimiques de lixiviation
France	Test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques [49]	Test paramétrique proposé pour la norme de comportement à long terme X 30 407 [5]	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 56 jours, 11 renouvellements Lixiviant : eau déminéralisée	pH, conductivité, potentiel redox, quantité relarguée en fonction du temps (mg/kg et mg/m ²)	Etude des mécanismes de relargage et de la cinétique du processus Semblable à Tank Leach Test NEN 7345 [57]
Etats-Unis et Canada	Acid Neutralisation Capacity [53]	Evaluation des déchets S/S Test de conformité avec les seuils	Mélange d'un échantillon avec des quantités croissantes d'acide	Capacité de neutralisation acide pour un pH 9 en éq/mg	Semblable à pH Static Test
Etats-Unis et Canada	TCLP modifié [53]	Réglementation pour la valorisation des déchets S/S Test de conformité avec les seuils	Test Batch 18h A l'équilibre L/S = 20 Lixiviant : acide acétique pH 3 non maintenu ou solution étalon d'acétate pH 5	Maximum extractible d'un polluant en mg/kg humide dans le déchet	Test d'extraction
Etats-Unis et Canada	ANSI/ANS 16.1 [53]	Evaluation des déchets S/S Test de comportement à long terme Conformité avec seuils	Test Batch Dynamique V/S=10 cm 90 jours : 11 renouvellements Lixiviant : eau distillée	L : indice de lixivibilité globale	Relargage basé sur le modèle diffusionnel Détermination de coefficient de diffusion
Etats-Unis	MEP Multiple Extraction procedure [53]	Evaluation des déchets S/S en condition acide	9 extractions (acide acétique et pluie acide synthétique) L/S=20 24h par solution	Maximum extractible d'un polluant en mg/kg	Evaluation des métaux extraits en fonction de l'augmentation de quantité d'acide ajoutée
Etats-Unis	SET Sequential Extraction Test [53]	Evaluation des déchets S/S	15 extractions par 0.04 M d'acide acétique L/S=50 24h/extraction	Maximum extractible d'un polluant en mg/kg	Pour évaluer l'alcalinité des déchets S/S

Tableau 3 (suite): Les différents tests pris en compte pour la caractérisation des déchets

Pays	Test de lixiviation	Domaine d'application	Principe de fonctionnement	Résultats	Commentaires
Etats-Unis	SCE Sequential Chemical Extraction [53]	Evaluation des déchets S/S	5 extractions avec solution de différentes concentrations en acide L/S=16-40 2-24h/extraction	Maximum extractible d'un polluant en mg/kg	Pour évaluer l'alcalinité des déchets S/S
Pays-Bas et Etats Unis	Compacted Granular Leaching Test [54]	Loi sur la valorisation des déchets en BTP Test de comportement à long terme pour les déchets granulaires	Tank test Dynamique L/S non fixé 64 jours, 8 renouvellements Lixiviant : eau déminéralisée	- Quantité cumulée relarguée en mg/m ² - Coefficient de diffusion effectif D _e - Tortuosité τ - Rétention chimique R	Etude du relargage selon le modèle diffusionnel
Pays-Bas	Redox Static Test [55]	Test court pour une caractérisation rapide en vue de conformité avec des seuils réglementaires Test pour les déchets granulaires et massifs	Test Batch A l'équilibre Hydrogène pour contrôler le potentiel réducteur du milieu	Quantité relarguée en milieu réducteur	Etude de l'influence de Eh sur la sensibilité des polluants
Pays-Bas	Availability Test NEN 7341 [56]	Loi sur la valorisation des déchets en BTP Test pour les déchets massifs	Test Batch A l'équilibre L/S=50-100 Lixiviant : eau déminéralisée à pH 4 et 7 contrôlé	Maximum extractible Détermination de Co pour le calcul du coefficient de diffusion	Divergence de position pour le calcul de Co avec le test ANSI/ ANS 16.1
Pays-Bas	Tank Leach Test NEN 7345 [57]	Loi sur la valorisation des déchets en BTP Test de comportement à long terme pour les déchets massifs	Tank test Dynamique L/V = 4-6 64 jours, 8 renouvellements Lixiviant : eau déminéralisée à pH 4 non maintenu / solution alcaline pH 12.5/ pH 8 maintenu (eau barbotée par CO ₂ et HNO ₃)	- Quantité cumulée relarguée en mg/m ² - Coefficient de diffusion effectif D _e - Tortuosité τ - Rétention chimique R	Etude du relargage selon le modèle diffusionnel avec différentes natures de lixiviants
Pays-Bas	pH Static Test [58]	Recherche Test court pour une caractérisation rapide en vue de conformité avec des seuils réglementaires Test pour les déchets granulaires et massifs	Test Batch dynamique L/S initial = 5 Lixiviant : eau déminéralisée avec l'ajout d'acide ou/et de base	Concentration des éléments en solution Quantité d'acide et de base consommée	Etude de la sensibilité des déchets en fonction du pH et des spéciations chimiques des polluants du déchet

Tableau 3 (suite): Les différents tests pris en compte pour la caractérisation des déchets

Pays	Test de lixiviation	Domaine d'application	Principe de fonctionnement	Résultats	Commentaires
Pays-Bas	Column Test NEN 7343 [59]	Loi sur la valorisation des déchets en BTP Test de comportement à court et moyen terme des déchets granulaires	Test de percolation Dynamique L/S=0.1 à 10 Lixiviant : eau déminéralisée acidifiée à pH 4	Quantité cumulée relarguée en mg/kg	Etude du relargage par solubilité en fonction du temps représenté par les différents ratios L/S
Pays-Bas	Cascade Test NEN 7349 [60]	Loi sur la valorisation des déchets en BTP Test de comportement à long terme des déchets granulaires	Test Batch Dynamique L/S=20 5 étapes (5 jours) Lixiviant : pH=2	Quantité cumulée relarguée en mg/kg	Etude du relargage du déchet en fonction du temps
Suisse	TVA Eluattest [61]	Test réglementaire pour la détermination des déchets inertes valorisables	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 Lixiviant : eau déminéralisée barbotée en CO ₂ pH 5-6 contrôlé	Quantité cumulée relarguée en mg/kg	La saturation en CO ₂ du lixiviant permet de simuler le relargage des polluants à moyen terme
Allemagne	DIN 38 414 S4 [62]	Réglementation pour mâchefers et matériaux de démolition Test court de conformité	Test Batch A l'équilibre L/S = 10 Lixiviant : eau déminéralisée	Fraction massique d'un polluant lixivié en mg/kg	Test d'extraction
Royaume Uni	WRU leaching test [61]	Test appliqué aux déchets granulaires	Test Batch A l'équilibre L/S varie Lixiviant : eau déminéralisée pH maintenu par HAc	Quantité extractible en mg/kg	Test d'extraction séquentielle Difficulté de filtration car L/S correspond à volume des pores
Europe du Nord	Nordtest Procedure [61]	Test appliqué aux déchets granulaires	Test Batch A l'équilibre L/S = 2-10-50 Lixiviant : eau déminéralisée pH 4 (par HNO ₃)	Quantité relarguée en mg/kg	Semblable à Granular Compliance Test [48]
Europe du Nord	Nordtest Procedure [61]	Test appliqué aux déchets granulaires	Test Batch A l'équilibre L/S = 2x100 Lixiviant : eau déminéralisée pH 4 (par HNO ₃)	Maximum extractible	Semblable à Availability Test NEN 7341[56]

Tableau 3 (suite): Les différents tests pris en compte pour la caractérisation des déchets

Les tests présentent chacun un domaine d'application et un choix plus ou moins arbitraire des paramètres de lixiviation (durée de lixiviation, composition du lixiviant, pH, rapport L/S, agitation, dimension de l'échantillon, etc.), leurs résultats donnent lieu à différentes présentations et interprétations. La question qui se pose est quel(s) test(s) est(sont) adéquat(s) pour le but recherché. A cet égard, il est important de distinguer entre les tests réglementaires, l'estimation de l'impact, l'évaluation scientifique de la lixiviation et un outil quotidien d'évaluation des déchets.

Tous les tests existants peuvent être classés généralement en trois catégories selon leurs objectifs d'après CEN Technical Committee 292 [46]:

1. Tests de « Caractérisation de base » ayant pour but l'obtention des informations sur le comportement à la lixiviation à court et à long terme et sur les caractéristiques des matériaux. Sont considérés dans ces tests ; les rapports Liquide/Solide (L/S), les paramètres physiques et la durée de vie des matériaux, la composition chimique du lixiviant, et les facteurs contrôlant la lixivabilité tels que pH, potentiel redox, pouvoir de complexation.
2. Tests de « Conformité » étant utilisés pour déterminer si les déchets se conforment à des valeurs de référence. Ces tests sont basés sur les tests de caractérisation.
3. Tests de « Vérification sur site » visant à confirmer rapidement que le comportement des déchets sur le terrain est semblable à celui des tests de conformité.

Les tests de lixiviation qui mettent le déchet stabilisé/solidifié en contact avec l'eau apparaissent comme des outils indispensables dans l'évaluation environnementale des déchets. Ces tests visent à déterminer les paramètres qui caractérisent le relargage des polluants. Ils sont également destinés à mesurer la fraction relargable dans les conditions données de contact eau-déchet.

Pour ce qui concerne le test réglementaire, destiné à vérifier la performance du procédé de traitement ainsi que pour pouvoir juger de l'acceptation par rapport à un scénario de stockage/utilisation, il doit être simple et court (tel que le test de conformité).

Les études scientifiques ayant comme objectif la modélisation et la prédiction du relargage à long terme, nécessitent des connaissances sur les phénomènes physico-chimiques déterminant le relargage en condition spécifique. Les tests de la première catégorie semblent adéquats pour ces études. Ce type de tests devrait être utilisés afin de mieux comprendre comment le processus de relargage est affecté par différents paramètres. Ils peuvent être classés en trois sous-catégories :

- Les tests qui permettent d'étudier les mécanismes de relargage notamment la diffusion des espèces dans le matériau sont «Tank Leach Test, Column Test, Cascade Test» et «Compacted Granular Leach Test» hollandais, le test américain «ANSI/ANS 16.1» et le test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques (test français proposé par l'ADEME [49]).
- Comme le relargage de la plupart des éléments contenus dans le déchet dépend du contexte chimique, les tests qui permettent d'étudier la sensibilité des déchets en fonction du pH sont inévitables : tels que «Acide/Base Neutralisation Capacity Test» pratiqué couramment en Europe, au Canada et aux Etats Unis, «pH Static Test» hollandais, le test français de sensibilité au contexte chimique, «Multiple Extraction Procedure» (MEP américaine. En effet, le pH seul ne représente pas complètement le contexte chimique mais il est un paramètre global du système, commun à tous les équilibres physico-chimiques ayant lieu pendant le processus de lixiviation [52]).
- Les tests qui permettent de déterminer le maximum extractible d'un polluant susceptible d'être lixivié sont «Pore Water Simulation Test» français, TCLP modifié de l'Amérique du Nord, les tests américains «Sequential Extraction Test/Sequential Chemical Extraction», «Availability Test» hollandais, le test allemand DIN 38 414 S4, le test suisse «TVA Eluattest», «WRU leaching test» anglais et «Nordtest Procedure» pratiqué en Europe du Nord.

I.3.3 Modèle de diffusion - réaction chimique dans un milieu poreux :
Prédiction à long terme

Un milieu poreux (déchets solidifiés/stabilisés ou déchets granulaires) consiste en plusieurs phases solides, une phase gazeuse (air dans les pores) et éventuellement une phase liquide appelée eau des pores (cf. § I.3.3.3). Les espèces chimiques considérées à la lixiviation sont initialement présentes dans le déchet sous forme immobile ou mobile (sous forme d'ions dans l'eau des pores).

Les mécanismes de transfert de matière qui pourraient avoir lieu pendant les processus de lixiviation et susceptibles d'être modélisés sont présentés dans la Figure 1. Ce modèle conceptuel représente, en unidimensionnel, les interactions et le transport de nombreuses espèces chimiques i en fonction de la distance x et du temps t . Les réactions chimiques de transformation entre la forme immobile S_i et la forme mobile C_i pourraient être la précipitation/dissolution, l'adsorption/désorption et l'échange d'ions [8,63]. Ces réactions sont considérées réversibles.

D'après la Figure 1, les mécanismes de transfert des constituants dans la matrice vers la solution de lixiviation se regroupent principalement en trois catégories :

Dissolution de la surface

La solubilité des espèces constituantes entraîne la dissolution de la surface de la matrice. Ce processus est relativement plus rapide que la diffusion dans les pores de la matrice. Ce phénomène a été observé dans le cas du relargage du calcium à partir de matériaux contenant du gypse [64].

Lessivage (« surface wash-off »)

Du fait du procédé de conditionnement ou de la fabrication de matériaux, leur surface peut être couverte par une couche contenant des produits relativement solubles. Lors d'un premier contact avec une solution de lixiviation, cette couche peut se dissoudre. Ce phénomène a été généralement observé dans le cas de lixiviation des matériaux contenant les scories [64].

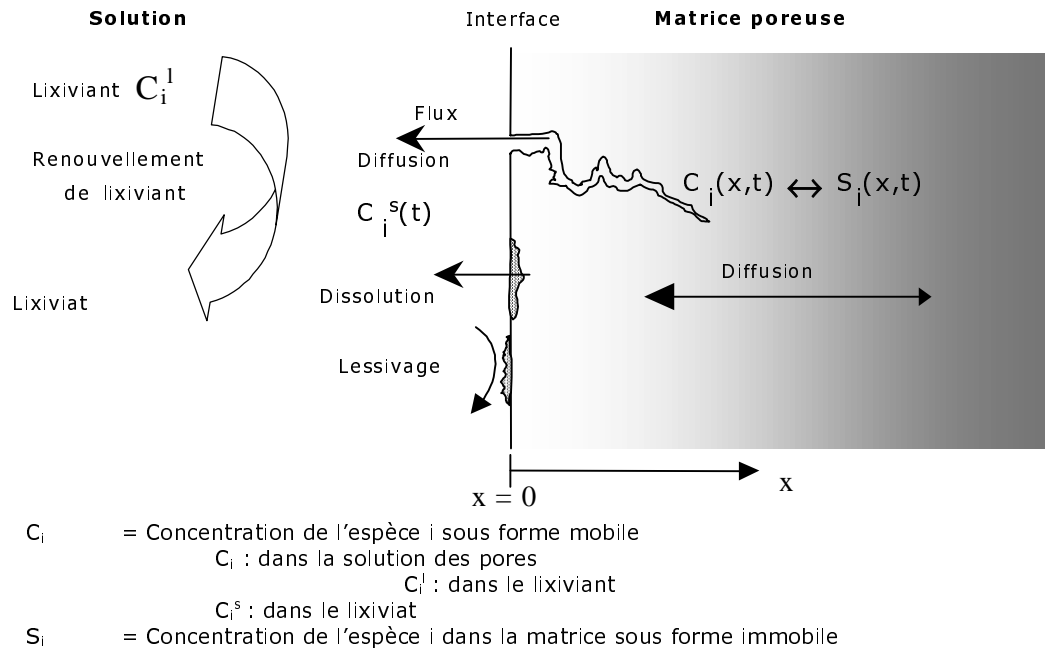


Figure 1 : Présentation schématique des mécanismes de transfert de matière [63,65]

Diffusion

Lorsque la matrice poreuse est en contact avec l'eau ou une solution agressive dans l'environnement, deux phénomènes principaux se produisent :

- Diffusion des espèces solubles dans la matrice vers la solution extérieure du fait des gradients de concentration
- Réaction chimique dans la matrice et dans la solution extérieure

La plupart des modèles publiés considèrent que le transfert de matière pendant la lixiviation suit principalement un mécanisme diffusionnel sans ou avec réaction chimique[66].

I.3.3.1 Diffusion sans réaction chimique

Les gradients de concentration entre l'eau interstitielle de la matrice poreuse et la solution de contact créent un transfert d'ions (phénomène de diffusion).

Un modèle simple et largement utilisé pour décrire le relargage d'espèces solubles mobiles contenues dans les déchets solidifiés en contact avec l'eau est le modèle diffusionnel pur (sans réaction chimique). Le transfert diffusif d'une espèce soluble mobile est régi par la deuxième loi de Fick:

$$\frac{\partial C_{(x,y,z,t)}}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

avec D_e = un coefficient de diffusion effectif [L^2/T]

$C_{(x, y, z, t)}$ = concentration d'une espèce dans la solution interstitielle de la matrice [M/L^3]

t = temps [T]

x, y, z = distance [L]

Deux principaux types de résolution du modèle sont proposés :

a) Modèle diffusionnel sans épuisement

Dans le cas du solide semi-infini et monodimensionnel et en considérant la concentration à l'interface solide-liquide nulle après le début de la lixiviation, la solution de l'équation de la diffusion s'écrit [67]:

$$C(x, t) = C_0 \cdot \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D \cdot t})$$

avec C_0 concentration initiale disponible de l'espèce dans la solution interstitielle de la matrice [M/L^3] et erf est la fonction erreur.

Le flux instantané par unité de surface est donné par $J(t) = Co\sqrt{D/\pi \cdot t}$ et la masse totale relarguée par $m(t) = 2Co\sqrt{D \cdot t/\pi}$. Sur une représentation $\log J/\log t$ les points obtenus sont alignés sur une droite de pente -0.5 .

La connaissance des valeurs expérimentales (t_{ex} et J_{ex}) permet d'obtenir facilement, par la lecture sur le diagramme $\log J/\log t$ (Figure 2), la valeur du produit $Co\sqrt{D}$:

$$\log[Co\sqrt{D}] = \log J_{ex} + \frac{1}{2} \log \pi + \frac{1}{2} \log t_{ex}$$

L'évaluation de Co par une méthode appropriée (par exemple "Availability Test [56]") permettrait alors la détermination de D (démarche proposée par GROOT et al. [65])

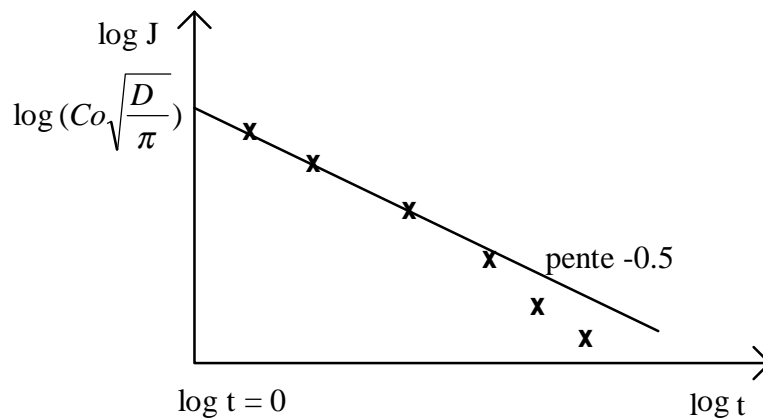


Figure 2 : Flux relargué par un milieu unidimensionnel semi-infini

b) Modèle diffusionnel avec épuisement

L'approche unidimensionnelle en milieu semi-infini ne permet pas de prendre en compte l'épuisement au cœur du solide. BARNA [14] a développé un modèle tridimensionnel avec une méthode d'identification des paramètres Co et D . Un logiciel élaboré à partir de ce modèle permet, par comparaison des résultats expérimentaux et des résultats simulés, d'accéder aux paramètres Co et D optimales. Ce modèle prend en compte l'épuisement de l'espèce et permet (à partir d'un seul test sur matériau monolithique) une identification simultanée des deux paramètres.

Le modèle a été utilisé aussi par ANDRAC et al. [68,69] en prenant en compte en plus « l'effet de surface » sur la diffusion de l'ion chlorure contenu dans un mortier de ciment. Deux coefficients de diffusion dans deux zones du matériau ont été considérés ; zone de surface et zone intérieure. Cela permet d'expliquer la différence rencontrée entre les données expérimentales et simulées durant le processus de lixiviation.

Le modèle diffusionnel pur, largement utilisé au niveau international dans l'interprétation des procédures de lixiviation [70,71,72,73], ne décrit correctement que le transport d'espèces sans interaction physico-chimique avec la matrice par exemple pour le cas des éléments solubles : Na^+ , K^+ , et Cl^- [66].

I.3.3.2 Diffusion avec réaction chimique

Pour les espèces dont la solubilité est sensible au contexte chimique, le relargage dépend des phénomènes physico-chimique dans la matrice. Un modèle diffusionnel avec réaction chimique doit être considéré.

Deux approches de modélisation sont rencontrées ;

- Modèle à front de solubilisation utilisé dans le cas du relargage d'une espèce peu soluble sans prendre en compte le couplage avec les autres espèces,
- Modèle couplé diffusion/réaction chimique prenant en compte plusieurs espèces.

a) Modèle à front de solubilisation

Le modèle est utilisé [74,75] dans le cas du relargage d'une espèce partiellement soluble. Deux zones peuvent être distinguées dans la matrice (Figure 3) : une zone où le solide est en équilibre avec l'eau des pores et une zone de dissolution totale. Ces deux zones sont séparées par un front de dissolution.

Le modèle est appliqué au cas d'une matrice à base de ciment Portland. Une seule espèce sous forme solide est considérée $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La solution analytique du problème à frontière mobile, dans le cas d'un milieu semi-infini, est donnée par CRANK [76] Cette solution s'écrit :

$$C(x, t) = A \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right]$$

où A est une constante qui se calcule en fonction de C_{sat} , S_0 et D

Le flux instantané par unité de surface est donné par $J(t) = A \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi \cdot t}}$

et la masse totale relarguée par $m(t) = 2A \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}}$

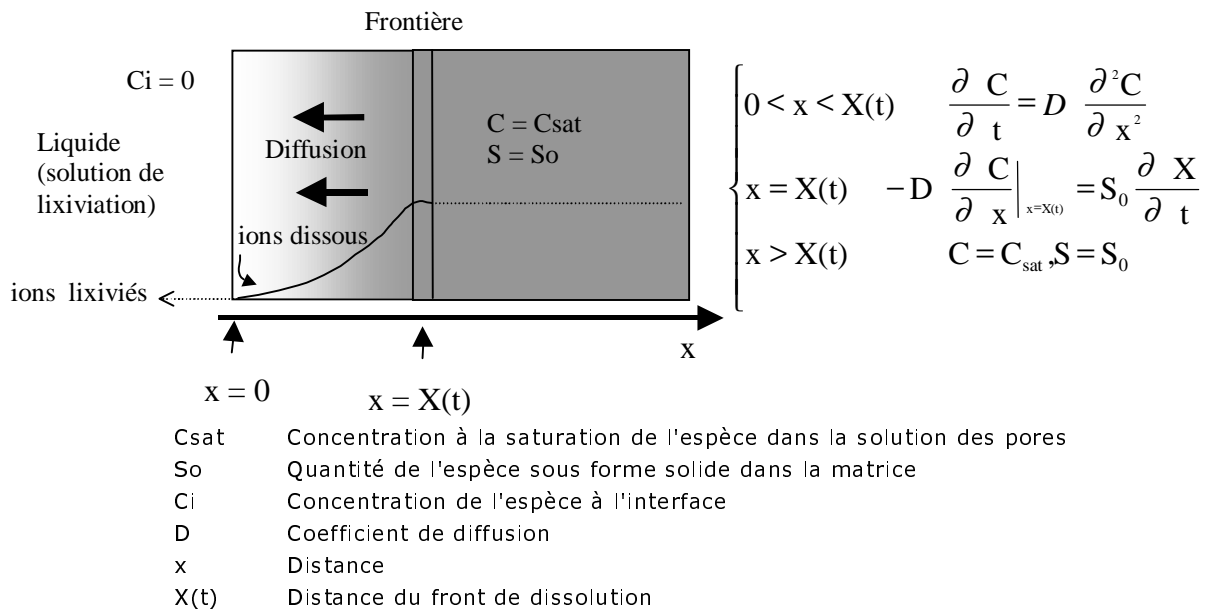


Figure 3: Modèle à front de solubilisation ou à front rentrant

b) Modèle couplé diffusion/réaction chimique

C'est un modèle qui prend en compte à la fois les phénomènes de transport par diffusion et ceux de dissolution/précipitation, adsorption, complexation etc.

Le modèle repose sur le principe de la conservation de la masse. Dans le cas où une espèce est initialement présente à l'équilibre sous deux formes, l'une immobile (S) et l'autre mobile (C), un terme de production/disparition est rajouté à l'équation de diffusion (la seconde loi de Fick) [67].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t}$$

Taux d'accumulation = Transport par diffusion + Terme de réduction/disparition
avec

- C Concentration de l'espèce sous forme mobile [M/L³]
- S Concentration de l'espèce sous forme immobile [M/L³]
- D Coefficient de diffusion [L²/T]

Selon la cinétique de réaction, deux cas sont possibles [77].

1. Réaction chimique instantanée

Si la réaction est rapide par rapport à la diffusion, l'équilibre local est considéré. C'est le cas par exemple de l'adsorption. L'équilibre est représenté par

l'isotherme d'adsorption linéaire $K_d = \frac{S}{C}$ et le terme de production/disparition $\frac{\partial S}{\partial t}$ s'écrit $K_d \frac{\partial C}{\partial t}$.

2. Réaction chimique lente

En revanche, si la réaction est lente par rapport à la diffusion, les cinétiques de production/disparition de la forme mobile doivent être prises en compte. Une équation cinétique souvent utilisée est

$$\frac{\partial S}{\partial t} = k [C - C_{\text{sat}}]$$

où C_{sat} Concentration à l'équilibre thermodynamique

k Constante cinétique [T^{-1}]

Nous présentons ci-dessous, d'une manière non exhaustive, quelques modèles rencontrés dans la littérature et leurs applications.

Des modèles qui couplent les phénomènes de dissolution/précipitation et transport par diffusion ont été développés par van der SLOOT [78], BATCHELOR [79], BARNA [14] et SANCHEZ [16]. Les modèles sont appliqués aux cas de milieux poreux contenant deux espèces partiellement solubles, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [14,16,79], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [78] (cas typique d'un déchet solidifié à base de ciment contenant du plomb et du zinc). Il est noté que ces modèles ne prennent pas en compte la précipitation de phases n'existant pas initialement dans le milieu. La composition du lixiviat n'est pas considérée (condition de concentration nulle à l'interface lixiviat/solide) dans la plupart des modèles [14,16,78].

La résolution du modèle nécessite la connaissance des concentrations à l'équilibre de précipitation/dissolution, C_{sat} . Ces concentrations ont été déterminées selon deux approches.

- La première est basée sur une modélisation simplifiée de l'équilibre local et de l'électroneutralité de la solution des pores [16,78,79].
- La deuxième approche est basée sur l'utilisation des courbes expérimentales de la solubilité obtenues à partir d'un test d'extraction à différentes valeurs de pH [16,80].

Un modèle couplé diffusion/interaction chimique avec présence d'ions spectateurs a été développé par TIRUTA-BARNA et al.[81]. Le modèle prend en compte les éléments majeurs contrôlant l'équilibre local de l'eau des pores dans la matrice et également dans le lixiviat appelés les ions « spectateurs ». Les ions spectateurs existant dans le lixiviant peuvent pénétrer dans la matrice et influencer l'équilibre local de la solution à l'intérieur de la matrice. Le modèle décrit le

relargage d'un hydroxyde métallique contenu dans une matrice à base de ciment en prenant en compte les ions Na^+ , K^+ et Cl^- . L'influence de ces ions sur le relargage du métal est observée.

La modélisation du relargage de métaux lourds contenus dans une matrice ciment soumise à une lixiviation acide a été développée par CHENG [82], HIESEVELD [74] et BISHOP [75]. Les mécanismes du relargage sont contrôlés par les ions hydrogène libres (H^+) dans la solution de lixiviation. H^+ diffuse dans la matrice et neutralise l'alcalinité. La diminution du pH favorise la mise en solution de certains métaux qui ensuite diffusent vers l'extérieur de la matrice. Le modèle prend en compte le transport par diffusion, l'ionisation d'acide faible (l'acide acétique) et la capacité de neutralisation acide qui peut être déterminée par un test simple de laboratoire.

LEAIST [83] et LAOT[84] ont développé également un modèle décrivant le relargage d'un ion métallique par dissolution d'un hydroxyde métallique contenu dans une matrice soumise à la lixiviation par de l'acide chlorhydrique (HCl).

Un modèle plus complexe qui prend en compte différents mécanismes de transfert de matière (diffusion, succion capillaire, diffusion de vapeur d'eau) et les réactions chimiques SCHMIDT-DOHL et ROSTASY [85] a été développé. Le modèle est appliqué à la corrosion des matériaux de construction minéraux.

I.3.3.3 Modélisation de l'eau des pores : Equilibre local

La solution interstitielle contenue dans le réseau poreux de la pâte de ciment, appelée eau des pores, est concentrée en de nombreuses espèces (force ionique importante). Sa mise en contact avec une solution aqueuse de pH quasi neutre et peu minéralisée va entraîner la formation de gradients de concentration entre la surface du matériau et son cœur. La composition de l'eau des pores joue donc un rôle essentiel, avant l'étape du transport diffusif, dans le processus de relargage.

Cette solution peut être considérée en équilibre thermodynamique avec les différentes phases solides, en particulier avec les phases du ciment lui donnant une forte basicité [86,87,88]. La solution est particulièrement chargée en alcalins (Na^+ , K^+), en hydroxyle (OH^-) et en calcium (Ca^{2+}) [89].

Dans la solution des pores, la diffusion provoque des variations locales de concentration et engendre des phénomènes de mobilisation (dissolution, désorption) ou d'immobilisation (précipitation, adsorption) des espèces contenues dans la matrice. Afin de mieux comprendre et pouvoir décrire ces phénomènes, il est nécessaire de connaître la spéciation chimique des contaminants contenus dans les phases cimentières.

Des modèles thermodynamiques et des bases de données très larges existent à l'heure actuelle pour décrire la chimie des équilibres en solution et avec des phases solides. Les modèles développés pour le calcul des équilibres chimiques peuvent être, en principe, couplés avec des modèles de transport afin de décrire le transfert des polluants dans des conditions variées (sols, nappes phréatiques etc.). Cependant, ces couplages nécessitent des moyens de calcul très puissants et ils ne sont pas toujours justifiés.

De nombreux logiciels de calcul des équilibres chimiques existent [90], par exemple *The Geochemist's Workbench*[®], *MINTEQA2*, *GEOCHEM-PC*, *SOILCHEM*, *REACT* etc. Pour décrire les équilibres chimiques dans la solution des pores de déchets stabilisés/solidifiés à base de ciment, le logiciel *SOLTEQ* [91] a été développé à partir du logiciel *MINTEQA2*, en ajoutant la chimie des C-S-H.

Les espèces considérées

Les déchets solidifiés/stabilisés ou déchets granulaires contiennent plusieurs contaminants étant peut-être des composés mineurs mais jouant un rôle important sur l'environnement. La mise au point de modèles de relargage des polluants doit prendre en compte la présence dans l'eau des pores de plusieurs espèces chimiques, sélectionnées d'après les trois critères suivants [92]:

- Espèces qui jouent un rôle important sur le pH (bases fortes)
- Espèces qui jouent un rôle important sur la force ionique (espèces majeures)
- Espèces polluantes

Les différentes études publiées sur la modélisation considèrent la dégradation d'une pâte de ciment par

- le relargage du calcium par la dissolution de la portlandite et la décalcification de C-S-H [89,93,94,95,96,97]
- la dissolution de C-S-H et d'autres phases cimentières (hydrogarnite, ettringite et hydrocalcite) [98]
- la solubilisation de KOH, NaOH, Ca(OH)₂ et CaSO₄ [86]

Le polluant le plus modélisé est le plomb [14,16,79,80,82] suivi par le cadmium [16,80,82], l'arsenic [16,82], le zinc [80], le chrome [80], le cuivre [80].

I.4 Conclusion

D'après la législation française, les résidus issus des procédés de traitement des déchets dits déchets ultimes sont classés en plusieurs catégories concernant leur élimination. Ils doivent être caractérisés par les tests réglementaires afin d'être jugés quant à leur admissibilité en centre de stockage. En plus de cela certains déchets doivent subir un traitement de stabilisation/solidification visant à les rendre stable physiquement et chimiquement avant leur mise en décharge. Les procédés de stabilisation/solidification des déchets à l'aide des liants hydrauliques ont été largement et continûment pratiqués.

Le principal risque de pollution engendré par les déchets stabilisés/solidifiés est le relargage des polluants lors de l'exposition au milieu naturel. Pour cette raison une étude approfondie des phénomènes déterminant le relargage est mise en œuvre grâce à la méthodologie d'évaluation environnementale. Elle fait appel aux études du comportement à la lixiviation à long terme à l'aide des tests de lixiviation de laboratoire et aux modèles mathématiques de prévision.

Les tests ont pour but d'identifier les paramètres contrôlant le relargage des polluants. Actuellement, de nombreux tests de lixiviation existent, ils sont classés en 3 catégories : « Caractérisation », « Conformité » et « Vérification sur site ». Le choix d'un test est dicté par l'objectif visé qui peut être réglementaire ou scientifique.

Les modèles de transfert de matière ont pour but de simuler le comportement à la lixiviation des espèces considérées en conditions réelles d'utilisation. Malgré la diversité des modèles mis au point, certaines questions demeurent par exemple sur le rôle des liants utilisés sur le relargage d'un polluant, la détermination de la quantité lixiviable d'une espèce, le choix des espèces à considérer et la meilleure prise en compte des paramètres d'un scénario quasi réel (la pluviométrie, la carbonatation, le lessivage de la surface du matériau, etc.)

Un effort de recherche important reste donc à faire pour

- **améliorer** les connaissances sur les **phénomènes physico-chimiques** contrôlant le relargage, notamment ceux influençant la solubilisation des espèces contenues dans un déchet et
- **développer** leur prise en compte lors de la **modélisation** des phénomènes de lixiviation

