

## Références (suite)

- [Dean et al., 1995]  
Dean J.R., Barnabas I.J., Fowlis I.A. : Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soils : a comparison between Soxhlet, Microwave and supercritical fluid extraction, *Analytical Proceedings Including analytical communications*, 32, pp. 305-308 (1995).
- [Fu et al., 1999]  
Fu H. et Matthews M.A., Separation processes for recovering alloy steels from grinding sludge : supercritical carbon dioxide extraction and aqueous cleaning, *Sep. Sci. and Technol.*, 34, 1411-1427 (1999).
- [Gallot et al., 1993]  
Gallot S. and Thomas O., Fast and easy interpretation of a set of absorption spectra : theory and qualitative applications for UV examination of waters and wastewaters. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 976-983 (1993).
- [Jourdan, 2001]  
Jourdan B., Caractérisation et étude de faisabilité du traitement des boues de rectification en vue de leur valorisation, Thèse de Doctorat de l'Université d'Aix-Marseille I, 193 p. (2001).
- [Lee et al., 1988]  
Lee H.K., Wright G.J. and Swallow W.H., A qualitative UV spectroscopic method as an initial guide to source of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Envir. Poll.*, 49, 167-175 (1988).
- [Ribeyron, 1999]  
Ribeyron J., Techniques de traitement des boues de rectification en interne. Recueil de Conférences : Boues d'usage, le point sur les filières, St-Etienne (France), CETIM (2 juin 1999).
- [Thomas et al., 1993]  
Thomas O., Theraulaz F., Domeizel M. and Massiani C., UV spectral deconvolution : a valuable tool for waste water quality determination. *Envir. Technol.*, 14, 1187-1192 (1993).
- [Thomas et al., 1996]  
Thomas O., Theraulaz F., Agnel C. and Suryani S., Advanced UV examination of wastewater. *Envir. Technol.*, 17, 251-261 (1996).
- [Touraud et al., 1998]  
Touraud E., Crone M. and Thomas O., Rapid diagnostic of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soils with the use of ultraviolet detection. *Field Anal. Chem. and Technol.*, 2, 221-229 (1998).
- [USEPA, 1998]  
N-hexane extractable material (HEM) for sludge, sediment and solid samples, Method 9071B, U.S. Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste. SW-846 (revised 1998).
- [Vaillant et al., 1999]  
Vaillant S., Pouet M.F. and Thomas O., Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater. *Talanta*, 50, 729-736 (1999).

# ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES PHYSIQUES ET MÉCANIQUES D'UN DÉCHET STABILISÉ SOUMIS AU VIEILLISSEMENT

Jérémie Domas et Guillaume Pepin\*

\*Ineris - Direction des risques chroniques

**Sur la demande des auteurs la direction de cette revue a décidé de republier le présent texte déjà présenté sur *Déchets Sciences et Techniques* n°27 car il ne figurait pas au précédent sommaire. De plus, la date indiquée au bas de chaque page pouvait laisser penser qu'il s'agissait d'un texte ancien.**

**L'étude des caractéristiques physiques et mécaniques est essentielle pour l'évaluation du comportement à long terme d'un déchet stabilisé. Elle peut être réalisée en particulier en utilisant des essais mécaniques classiques (Rc et Rt) qui doivent être couplés à des essais de vieillissement accéléré (H/D, G/D). Afin de vérifier la pertinence de cette approche, deux phases successives de vieillissement, l'une naturelle, la seconde artificiellement accélérée ont été conduites. Au cours de la phase accélérée, l'évolution de la masse du déchet, le rayon de pore moyen, la porosité et la densité sèche apparente ont été mesurés parallèlement à la réalisation d'essais mécaniques classiques. Cette étude apporte des informations quant à l'influence du vieillissement sur l'évolution des caractéristiques physiques et mécaniques de la matrice d'un déchet stabilisé.**

Les techniques de stabilisation/solidification des déchets (résumées sous l'appellation « stabilisation ») se sont développées en France avec les échéances réglementaires des 30/03/95 et 30/03/98, fixées par les arrêtés du 18 décembre 1992 modifiés. En parallèle, les publications scientifiques sur le sujet se sont multipliées, comme lors des congrès de Nancy en 1995 [1] et Lyon en 1999 [3], ou encore lors des congrès réguliers de WASCON (waste materials in construction) en 1991 [4], 1994 [5], 1997 [6] et 2000 [7].

**The physical and mechanical features study is essential for assessment of stabilized waste long term behaviour. Particularly, this could be carried out using classical mechanical tests (Rc, Rt), which have to be coupled with accelerated aging tests (H/S, G/D). In order to check the relevance of these tools, two successive stages of aging have been effected, the first one natural, the second one artificially accelerated. During the accelerated aging, the evolution of the following parameters was measured : weigh of the samples, mean pore radius, porosity and wet apparent density. Classical mechanical tests (Rc et Rt measurements) were performed in parallel. This study gives data on the influence of aging on the evolution of physical and chemical characteristics of the stabilized waste matrix.**

La stabilisation des déchets permet d'améliorer la rétention physico-chimique des polluants, afin de limiter leur solubilité et par conséquent leur rejet dans l'environnement. Ce mode de traitement a également pour but d'améliorer les propriétés mécaniques du déchet, en vue de faciliter sa manipulation et son stockage, et d'obtenir un état aussi pérenne que possible [4]. Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux résultant de la mise en œuvre de techniques de stabilisation des déchets peuvent être caractérisées au moyen de divers outils, comme par exemple les essais de résistance à la trac-

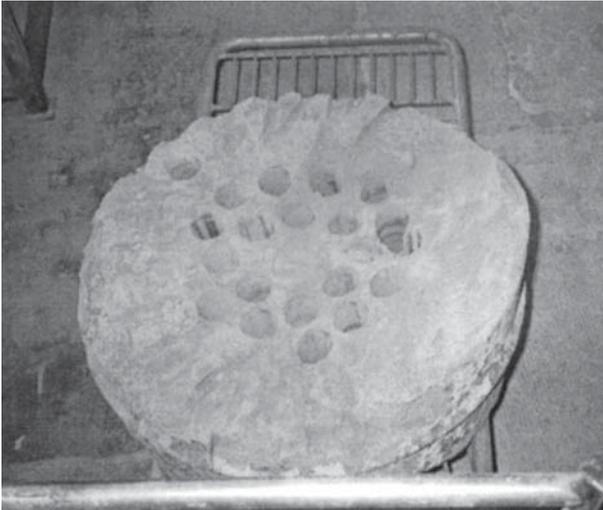


Photo 1 : Carottage du fût de déchet stabilisé

tion par fendage et de résistance à la compression. Le problème se pose toutefois de la pertinence de ces outils pour la caractérisation de l'évolution à long terme des matériaux stabilisés. Pour vérifier cette pertinence, il est nécessaire de mettre en œuvre des essais de simulation du vieillissement permettant d'accélérer l'évolution qui interviendrait naturellement en conditions environnementales. Dans le contexte du stockage des déchets, les essais de type gel/dégel et humidification/séchage constituent une bonne approche de cette simulation.

Le présent travail a donc consisté à coupler la mise en œuvre d'un processus de vieillissement naturel puis accéléré, et l'application d'outils de caractérisation physique, chimique et mécanique pour définir ceux qui sont les plus pertinents dans une perspective d'évaluation du comportement à long terme d'un déchet stabilisé. Il s'appuie en partie sur les travaux pilotés par l'Ademe relatifs à la procédure d'évaluation approfondie (PEA) des procédés des stabilisation par liants minéraux [2].

## MATÉRIEL ET MÉTHODES PLAN D'EXPÉRIENCE

Un déchet stabilisé d'une masse d'environ 200 kg a été soumis à deux phases successives de vieillissement (naturel, puis artificiel accéléré), afin d'étudier l'évolution des paramètres physiques et mécaniques. Sous l'effet du vieillissement, les propriétés physico-chimiques des déchets stabilisés évoluent, du fait de phénomènes naturels comme la carbonatation, l'altération météorique, ou encore des phénomènes de dissolution-néof ormation des minéraux présents dans le déchet stabilisé.

### Composition initiale du déchet stabilisé étudié

Avant maturation, le déchet stabilisé étudié était constitué à base d'un mélange de résidu d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères (Refiom, 400 kg), de cendres

volantes issues de la combustion de charbon en lit fluidisé (300 kg), de chaux vive (100 kg) et d'eau (326 kg).

La composition est généralement exprimée en % de la matière sèche : 50 % Refiom, 37,5 % cendres volantes et 12,5 % chaux vive. La teneur en eau du matériau ainsi fabriqué était de 40,75 %.

### Phase de vieillissement naturel

Le mélange a été préparé en juin 1997 et coulé dans des fûts de 200 litres, stockés à l'air libre et exposés aux variations climatiques jusqu'en juin 1999. Ils ont été confiés à l'Ineris à cette période pour étude.

L'échantillonnage a été réalisé par carottage de blocs cylindriques. Afin d'évaluer l'évolution différentielle des propriétés du fût de déchet stabilisé après vieillissement naturel, le bloc a été divisé en trois parties : haute (H), milieu (M) et basse (B). La majeure partie des résultats fournis dans cet article sont des résultats moyens sur l'ensemble du bloc (moyenne sur trois éprouvettes issues des trois parties H, M et B du fût).

La photo 1 montre la surface du bloc après carottage. Les carottes ainsi obtenues à partir des fûts de déchet stabilisé « mûré » avaient pour dimensions 40 mm de diamètre, pour 80 mm de hauteur.

### Caractéristiques chimiques et minéralogiques du déchet stabilisé après vieillissement naturel

Afin de caractériser le déchet stabilisé et son évolution dans le temps, plusieurs types d'essais ont été réalisés dans les laboratoires de l'Ineris et de l'École des mines de Douai.

- *Analyse multi-élémentaire* : réalisée par fusion alcaline ou digestion acide ; dosage par ICP optique (AES) et spectrométrie d'absorption atomique (à four graphite ou à vapeur froide) en fonction des éléments à déterminer.

- *Analyse minéralogique par diffraction X* : réalisée à l'aide d'un diffractomètre PW1730 Ray generator Philips, en utilisant une radiation du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Les diagrammes ont été indexés à l'aide du logiciel Diffrac Plus, associé à la base de données JCPDS.

Le tableau 1 fournit quelques caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du déchet stabilisé, après stockage

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques

Déchet stabilisé (50 % Refiom – 37,5 % CV charbon – 12,5 % chaux)	
Teneur en MS (%) (selon ISO 11465)	78,7
Composition minéralogique (diffraction des RX)	Quartz (SiO <sub>2</sub> ), sylvite (KCl), halite (NaCl), calcite (CaCO <sub>3</sub> ), gehlenite (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> ) bayérite (Al(OH) <sub>3</sub> ), Al métal (Al) ettringite ((CaO) <sub>3</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .(CaSO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>31</sub> )
Teneurs en micropolluants après attaque acide (en mg/kg de MS)*	As 20 ; Cd 50 ; Cr 185 CN <sup>-</sup> totaux 0,1 ; Hg 0,4 Ni 64 ; Pb 1400 ; Zn 3700

\* 0,1 % = 1000 mg/kg

des fûts pendant deux ans, soumis aux conditions climatiques.

**Caractéristiques physiques et mécaniques**

Des essais de caractérisation physique et mécanique ont également été réalisés sur le déchet stabilisé, à la fin de la période de vieillissement naturel.

- *Résistance à la compression* : conditions fixées par la norme Afnor NF P 18-406.

- *Résistance à la traction par fendage* : conditions fixées par la norme Afnor NF P 18-408.

- *Porosité* : basée sur l'injection d'un liquide non mouillant (mercure, angle de contact avec le solide  $\alpha > 90^\circ$ ) dans la porosité sous une pression croissante (jusqu'à 200 MPa). Les résultats peuvent être exprimés à la fois par rapport à un rayon de pore moyen (en Å), mais également en pourcentage de porosité associé à ce rayon de pore moyen ( $R_p$ ), pour des pores de rayon compris entre 37 Å et 75  $\mu$  m. Il est important de souligner que la technique de détermination du rayon de pore moyen et de la porosité associée à

téristiques structurales du matériau sous l'action du temps et de différentes contraintes du scénario.

La mise en œuvre des phases de vieillissement artificiel se déroule selon deux types de protocole :

- *cycles de gel/dégel (G/D)* : un cycle complet comprend la mise des échantillons dans une enceinte frigorifique à -20 °C pendant 24 heures, puis dans un réfrigérateur à +4 °C pendant 6 heures, et enfin le stockage à +20 °C pendant 18 heures, afin de faire une observation visuelle de leur état et de les peser.

- *cycles d'humidification/séchage (H/S)* : un cycle complet comprend l'immersion des échantillons dans de l'eau déminéralisée à température ambiante pendant 24 heures, puis le séchage dans une étuve à +50 °C pendant 6 heures, et enfin le stockage à +20 °C pendant 18 heures, afin de faire une observation visuelle de leur état et de les peser.

**RÉSULTATS**

**Suivi du vieillissement**

Suite aux essais des deux types de vieillissement accéléré (G/D ou H/S), les propriétés physiques et mécaniques ont été mesurées : perte de masse, porosité et rayon de pore moyen associé, résistances  $R_c$  et  $R_t$ .

La comparaison des résultats a été faite entre les données initiales, après 12 cycles ou 6 semaines, et après 24 cycles ou 12 semaines.

**Évolution des caractéristiques physiques et mécaniques après vieillissement artificiel accéléré par alternance de cycles gel/dégel et humidification/séchage**

**Perte de masse des éprouvettes**

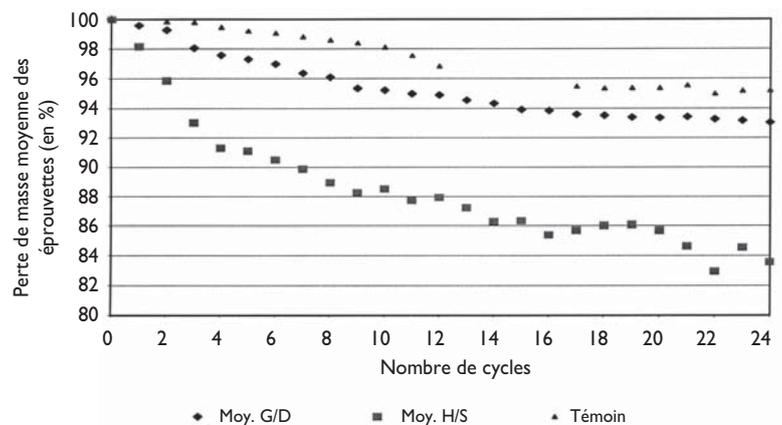
Ce paramètre est l'évolution (en %) de la perte de masse après chaque cycle de vieillissement par rapport à la masse initiale de l'éprouvette. L'évolution des masses mesurées au

Tableau 2 : Caractéristiques géotechniques et mécaniques moyennes du fût	
Déchet stabilisé (50 % Refiom – 37,5 % CV charbon)	
12,5 % chaux)	
Résistance à la compression $R_c$ (MPa)	8,8 ± 3
Résistance à la traction Par fendage $R_t$ (MPa)	1,1 ± 0,3
Porosité (%)	38
Rayon de pore moyen $R_p$ (Å)	142

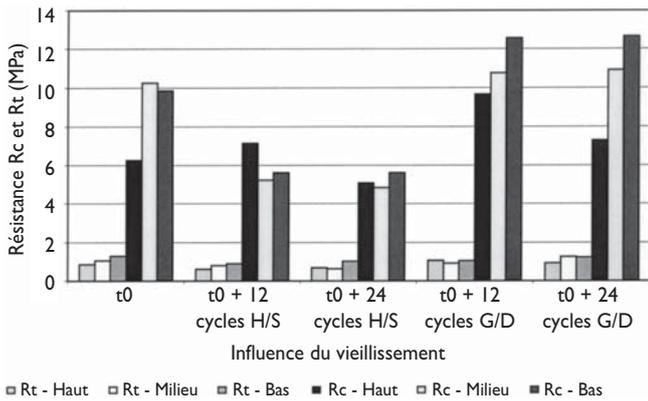
ce rayon de pore implique que la macroporosité de l'échantillon n'est pas prise en compte. En effet, au delà de 75  $\mu$  m, ces pores se remplissent dès la pression atmosphérique. Le tableau 2 fournit quelques caractéristiques intrinsèques sur les propriétés géotechniques et mécaniques du déchet stabilisé étudié après la phase de vieillissement naturel. Les valeurs fournies correspondent à la moyenne de trois mesures réalisées sur trois éprouvettes des différents niveaux (H, M et B) échantillonnés sur le fût.

**PHASE DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCÉLÉRÉ**

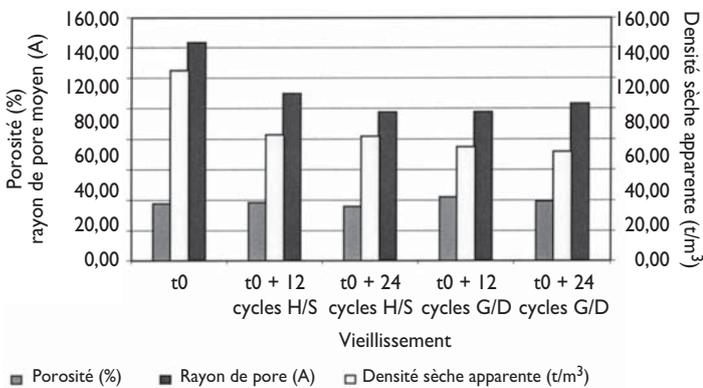
Deux types d'essai de vieillissement artificiel ont été réalisés dans le cadre de cette étude. Ils ont pour objectifs la vérification du maintien des performances de la stabilisation sur le long terme. Cette phase doit permettre d'évaluer l'évolution des caractéristiques



**Figure 1 : Évolution des pertes de masse moyennes (en % de la masse initiale) des éprouvettes témoins, et des éprouvettes ayant subi les cycles de vieillissement accéléré (G/D et H/S)**



**Figure 2 : Résistances à la traction par fendage et à la compression d'éprouvettes avant (t0) et après les cycles G/D et H/S du vieillissement accéléré (t0 + 12 cycles et t0 + 24 cycles) sur les trois niveaux (H, M et B) du fût**



**Figure 3 : Évolution moyenne (H, M et B) de la porosité (%), du rayon de pore moyen (Å), et de la densité sèche apparente (t/m³) avant (t0) et après les phases de vieillissement accéléré H/S et G/D (t0 + 12 cycles et t0 + 24 cycles)**

cours des 24 cycles est donnée sur la figure 1. Les valeurs présentées sur cette figure sont les moyennes d'au moins neuf résultats sur des éprouvettes issues des différents niveaux du fût de déchet stabilisé.

**Résistance mécanique**

L'évolution aux vieillissements G/D et H/S des résistances Rc et Rt est donnée sur la figure 2.

**Rayon de pore, porosité associée et densité sèche apparente**

La figure 3 représente l'évolution de la porosité (en %), du rayon de pore moyen (en Å) et de la densité sèche apparente avant et après les traitements H/S et G/D.

**DISCUSSION**

Étant donné la nature et la composition du déchet stabilisé initial, l'évolution des paramètres physiques et mécaniques

suis dans le temps en fonction du vieillissement devrait conduire intuitivement à :

- une perte de masse graduelle, une diminution des résistances à la compression Rc et à la traction par fendage Rt,
  - une modification du rayon de pore moyen et de la porosité associée à ce rayon de pore, du fait de la solubilisation des éléments constitutifs du matériau.
- En réalité, les paramètres physiques et mécaniques suivis dans le temps ont conduit aux observations suivantes :
- Perte de masse graduelle, et apparition de fissures en surface des éprouvettes,
  - Diminution du rayon de pore moyen, reliée à une stabilité de la porosité associée,
  - Diminution de la densité sèche apparente,
  - Diminution des résistances Rc et Rt.

Les deux modes de vieillissement accéléré H/S et G/D n'ont visiblement pas le même impact sur les éprouvettes de déchet stabilisé : le traitement H/S a une influence macroscopique sur les éprouvettes beaucoup plus importante que le traitement G/D : les fissures en surface sont beaucoup plus nombreuses et la perte de masse est également plus importante.

Ceci peut être relié à deux phénomènes :

- la plus forte solubilisation des éléments lors des phases d'humidification,
- le fait que le vieillissement G/D soit réalisé sur un matériau non saturé en eau, donc sur lequel le gel va avoir une importance beaucoup plus réduite que s'il était réalisé sur le matériau saturé.

Le rayon de pore moyen (Rp exprimé en Å) diminue sensiblement, en particulier après les 12 premiers cycles de vieillissement (G/D ou H/S) ; en revanche, la différence entre le vieillissement après 12 et 24 cycles est nettement moins significative. Par ailleurs, la porosité associée à ce rayon de pore moyen reste stable (environ 38 à 40 %), quel que soit le mode de vieillissement et sur toute la durée des 24 cycles.

Ceci peut être relié à la technique de mesure des deux paramètres. En effet, la porosimétrie au mercure fournit la microporosité comprise entre 37 Å et 75 µ m. Elle ne donne pas d'idée de la macroporosité (pores supérieurs à 75 µ m, fissures...). On peut penser que le vieillissement a conduit à l'ouverture des pores les plus larges, soit par dilatation sous l'effet des variations de température, soit par une circulation préférentielle du lixiviant dans ces pores de plus en plus larges, s'interconnectant jusqu'à créer de véritables fissures dans les éprouvettes stabilisées. Ceci pourrait expliquer que malgré l'augmentation de la macroporosité, le rayon de pore moyen mesuré par cette technique diminue, et que la porosité associée reste stable avec le vieillissement.

Ainsi, indépendamment, ces deux paramètres ne semblent pas pertinents pour suivre l'évolution réelle du vieillissement du matériau. Par contre, en les couplant et en les complétant

avec les résultats de l'évolution de la perte de masse, et l'observation macroscopique des éprouvettes, une meilleure interprétation du comportement au niveau microstructural peut être réalisée.

Quant aux valeurs des résistances à la compression  $R_c$  et à la traction par fendage  $R_t$ , elles diminuent plus significativement pour les éprouvettes ayant subi un vieillissement accéléré par cycles H/S, que pour les éprouvettes ayant subi les cycles G/D. Ceci est à relier avec l'observation du plus grand nombre de fissures lors du vieillissement par H/S. Cependant, cette diminution est moins flagrante entre 12 et 24 cycles de vieillissement. Les variations observées restent liées aux incertitudes dues à l'hétérogénéité des éprouvettes, et à la méthode de mesure de  $R_c$  et  $R_t$  (au total, environ 30 % de variation).

## CONCLUSION

Les essais de vieillissement accéléré par alternance de cycles gel-dégel (G/D) ou humidification-séchage (H/S) ont montré que les caractéristiques les plus affectées par le vieillissement sont la perte de masse de l'éprouvette, le rayon de pore moyen associé à la porosité et la densité sèche apparente.

Les résistances à la compression ( $R_c$ ) et à la traction par fendage ( $R_t$ ) sont affectées significativement par le vieillissement par H/S mais peu par l'alternance G/D.

La répétition de cycles de humidification/séchage génère dans la masse du matériau des phénomènes complexes couplés de solubilisation-migration-précipitation-évaporation, qui modifient de façon hétérogène le comportement physico-chimique et structural des éprouvettes [8].

En revanche, une question encore en suspens est la pertinence des essais de vieillissement par cycles G/D sur un matériau relativement sec. Les mêmes essais réalisés après saturation en eau, ou au moins humidification partielle (teneur en eau « naturelle ») seraient sans doute beaucoup plus révélateurs et pourraient permettre de comparer les déchets entre eux.

### \* Jérémie Domas - Guillaume Pepin

Ineris - Direction des risques chroniques, unité déchets et sites pollués, Parc technologique Alata - BP n° 2, 60550 Verneuil-en-Halatte

## Bibliographie

[1] *Procédés de solidification et de stabilisation des déchets*, JM Cases and F Thomas Editor, Actes du congrès international de Nancy, 28/11 au 01/12 1995, 535 p

[2] *Les techniques de stabilisation des déchets industriels spéciaux*, Ademe Editions, Collection Connaître pour agir, avril 1996, réf. 1923, 105 p

[3] *Vers la définition d'objectifs de stabilisation des déchets industriels par la prise en compte de l'impact potentiel sur la santé et l'environnement : STAB & ENV 99*, Actes et posters du congrès international de Lyon, 1999, 502 + 264 p

[4] *Waste materials in construction - WASCON 91*, Edited by Goumans, Van der Sloot and Aalbers - Elsevier, Actes du congrès international 10-14/11 1991, Studies in environmental Science 48, 672 p

[5] *Waste materials in construction - WASCON 94*, Actes du congrès international 01-03/06 1994, Maastricht, The Netherlands

[6] *Waste Materials in Construction - Putting Theory into Practice - WASCON 1997*, Edited by Goumans, Senden and van der Sloot, Proceedings of the International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials, Houthem St. Gerlach, The Netherlands, 4-6 June 1997

[7] *Waste Materials in Construction - WASCON 2000*, Edited by Woolley, Goumans and Wainwright, Proceedings of the International Conference on the Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, Harrogate, UK, 31 May, 1-2 June 2000

[8] *Évaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc en BTP*, Caroline Gervais, Thèse de doctorat de l'Insa de Lyon, 12/04/1999, 213 p

## DÉCHETS SCIENCES & TECHNIQUES, REVUE FRANCOPHONE D'ÉCOLOGIE INDUSTRIELLE

SAP - 7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble - Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09 - Mél : [dst@pro-environnement.com](mailto:dst@pro-environnement.com)

**Service abonnement** : Joséphine Sambito/SAP (téléphoner du lundi au vendredi de 9 H à 12 H et de 13 H à 17H).

N° de commission paritaire : 76929 - N° ISSN : 0753-3454. Dépôt légal : 806 décembre 2002 - Imprimerie Louis Jean/Gap - Photocomposition SAP

**Principaux associés** : Groupe Reed Exposition France.