

# PROCÉDURE D'ÉVALUATION APPROFONDIE DES PROCÉDÉS DE SOLIDIFICATION- STABILISATION DES DÉCHETS ULTIMES PROGRAMME P.E.A.

L. Châtelet-Sniclaro, H. Billard  
Direction Recherche et Développement Sita - Cered

A partir du 30 mars 1995, les déchets de la catégorie A ont été stabilisés avant leur stockage sur site de classe I. Depuis le 1<sup>er</sup> avril 1998, des traitements similaires sont appliqués aux déchets de la catégorie B. Le terme « procédés de stabilisation » représente différentes techniques (liants hydrauliques, vitrification, liants organiques) qui ont pour but commun de réduire le plus possible le transfert de la fraction polluante contenue dans le déchet ultime vers le milieu qui l'accueille. Afin de mieux comprendre ces procédés et d'étudier leurs performances réelles, l'Ademe a mis au point une procédure d'évaluation par catégorie de procédés. Pour ce qui concerne les liants hydrauliques, l'Ademe a établi un cahier des charges précis et a demandé de réaliser l'étude correspondante sur site industriel. La société France Déchets a accepté dès 1996 de participer au programme P.E.A. dont la réalisation a commencé en janvier 1997 avec le soutien financier et un suivi de la part de l'Ademe.

Cette étude veut être un examen de la stabilisation par liants minéraux afin d'évaluer dans un premier temps l'efficacité et l'intérêt du traitement (définir les domaines de validité des procédés à base de liants hydrauliques, évaluation des performances à long terme...). Dans un second temps, une mise au point d'un outil de contrôle est envisagée (identification des paramètres à contrôler, définition de critères pertinents pour la mise en œuvre d'un plan assurance qualité).

Dans le cas de liants hydrauliques, procédé développé par Inertec et utilisé par France Déchets pour stabiliser les déchets ultimes entrant sur ses sites de classe I, l'étude P.E.A. comporte sept étapes : 1. carte d'identité du procédé, 2. constitution d'un lot d'échantillons représentatifs, 3. étude des propriétés physiques et mécaniques à court, moyen et long terme, 4. caractérisation analytique des solidifiats, 5. sensibilité des solidifiats aux agents extérieurs, 6. étude expérimentale du comportement à la lixiviation à moyen terme, 7. étude de l'influence du vieillissement des solidifiats sur leurs propriétés.

## LA DÉMARCHE ADOPTÉE

La démarche adoptée pour le programme « P.E.A. » consiste à réaliser des « mélanges » déchet-liants hydrauliques sur des unités de stabilisation et à leur faire subir différents tests.

Les cinq déchets qui ont été choisis pour l'étude illustrent les gisements visés par grande famille de déchets de la catégorie A soit les « grands types » de déchets ayant une composition comportant les principaux polluants identifiés comme tels par les différents acteurs du programme. De plus, il s'agit de déchets dont l'approvisionnement est significatif sur les sites de France Déchets. Chaque campagne de stabilisation a été réalisée sur le site qui réceptionne le déchet habituellement et les formules mises en œuvre à l'échelle industrielle sont représentatives du procédé de stabilisation adopté par France Déchets.

### Carte d'identité du procédé

Cette partie de la procédure est informative et a donc été réalisée par Inertec

### Constitution d'un lot d'échantillons représentatif

L'organisation suivante a été adoptée par l'ensemble des partenaires impliqués dans ce programme :

- prévision des essais de fabrication des échantillons en fonction des livraisons en présence d'un observateur mandaté par l'Ademe,
- prélèvement du déchet brut en amont du malaxeur,
- fabrication de plots d'environ 1 m<sup>3</sup> pour y effectuer des carottages, une centaine d'éprouvettes moulées et de mini-blocs avec le déchet stabilisé,
- maturation des plots à l'air libre (conditions similaires à ce que subit le déchet stabilisé lorsqu'il est coulé sur l'alvéole de stockage d'un site),
- transport de tous les échantillons (blocs, éprouvettes) jusqu'au Cered (27) où ils sont stockés avant de subir les différents essais laboratoire prévus par le cahier des charges.

### Étude des propriétés physiques et mécaniques à court, moyen et long terme

Les propriétés physiques des solidifiats entrent pour une large part dans la qualité de la rétention chimique des polluants lors d'une stabilisation par liants minéraux. Cette étape était donc destinée à l'étude de trois paramètres (Rc, Rt et CAEd : capacité absorption en eau dynamique) sur des éprouvettes fabriquées dans les mêmes conditions similaires mais ayant

des temps de maturation différents : to (temps de cure soit de l'ordre de 28 jours), to + 6 mois et to + 12 mois (éprouvettes moulées et carottées).

Certains essais sont réalisés à la fois sur des éprouvettes témoins et sur des éprouvettes qui ont subi des traitements préalables (CAEd, cycles gel/dégel et humidification/séchage) afin de contrôler les modifications possibles des propriétés physiques des mélanges déchet-liants.

### Caractérisation analytique des solidifiâts

Cette étape consiste en une analyse chimique sur différents solides (déchets bruts, réactifs) afin de pouvoir réaliser des bilans matière entre le déchet brut et le déchet stabilisé. Il s'agit d'évaluer l'apport éventuel de polluants par les déchets bruts et les différents réactifs utilisés (solides et liquides) soit un dosage des majeurs, des traces (métaux en particulier) et de quelques anions (S, Cl, Ct, etc.).

### Sensibilité des solidifiâts aux agents extérieurs

La stabilisation par liants minéraux entraîne une rétention des polluants suivant deux types de mécanismes :

- Chimique comme par exemple le piégeage de polluants dans les composés formés lors de l'hydratation des liants hydrauliques, le changement de spéciation des espèces polluantes vers une forme peu soluble (transformation des espèces métalliques en hydroxydes peu solubles).
- Physique : encapsulation des particules de déchet dans la matrice cimentaire. Cette cinquième étape a donc pour objectifs :
  - d'étudier la sensibilité des déchets à traiter au contexte chimique imposé par la matrice afin d'évaluer l'impact des conditions chimiques imposées par la matrice sur la solubilité des polluants contenus dans le solidifiât,
  - d'attester de la nature de la rétention des polluants (en quantifiant l'amélioration de celle-ci) et de la réalité de la stabilisation chimique apportée par le procédé,
  - d'étudier la sensibilité des solidifiâts aux agents extérieurs, afin d'évaluer l'impact des conditions chimiques imposées par le milieu extérieur sur la solubilité des polluants contenus dans le solidifiât.

Afin de découpler la rétention chimique de celle physique et de maximaliser la surface de contact solide/solution de lixiviation, cette étape met en jeu des essais réalisés sur des matériaux broyés à 300 µm. Les solides testés sont soit le déchet brut (DB) soit le déchet stabilisé (DSS), ces derniers

étant lixiviés pendant 24h, 48h et 96h dans différentes solutions. Les lixiviats ainsi obtenus sont analysés (pH, pEh, C, fraction soluble, anions, cations).

### Étude expérimentale du comportement à la lixiviation à moyen terme

Le test est réalisé avec des cubes découpés à sec et de 4 cm de côté afin de pouvoir prédire le comportement à long terme des solidifiâts industriels à partir des résultats obtenus en laboratoire : 56 jours pour un cube de 4 cm « équivaut » à 1 m<sup>3</sup> exposé aux mêmes conditions pendant 96 ans. Il s'agit d'un test inspiré de ce qui est réalisé à l'étranger (États-Unis et Canada notamment) en tant que lixiviation à moyen terme sur des éprouvettes de quelques centaines de grammes et de surface de l'ordre de 150 à 300 cm<sup>2</sup> pendant une durée qui va de entre 64 et 90 jours mais qui se limite en terme de prédiction du comportement à long terme à la transposition des résultats de laboratoire sur la base d'un changement d'échelle simple. Il s'agit de réaliser une lixiviation d'une durée de 8 semaines avec 11 cycles de renouvellement. Le rythme de changement des solutions est imposé par les temps de contact échantillon/solution à savoir : 3 heures, 5 heures, 16 heures, 24 heures, 2 jours, 3 jours, 4 jours, 1 semaine, 2 semaines, 3 semaines (durée totale de 8 semaines soit 56 jours). Deux solutions de lixiviation sont testées : eau déminéralisée et milieu alcalin artificiel. Les lixiviats sont analysés comme dans l'étape 5.

### Étude de l'influence du vieillissement des solidifiâts sur leurs propriétés

Cette étape a pour but d'évaluer l'évolution des caractéristiques structurales des déchets solidifiés et stabilisés lorsque ces derniers sont soumis à des contraintes envisageables dans le cas du scénario « mise en stockage ». Les éprouvettes après avoir été soumises à différents scénarios doivent subir les tests définis dans l'étape 3 : Rc, Rt et CAEd. Les essais mécaniques ont donc été menés sur trois types d'éprouvettes :
 

- des éprouvettes moulées lors de la fabrication des échantillons et conservées toute la durée de leur vieillissement dans leur moule maintenu fermé donc dans des conditions qui ne les ont pas altérées,
- des éprouvettes carottées dans les plots d'environ 1 m<sup>3</sup> stockés sur le Cered depuis leur fabrication. Tous les plots ont volontairement été stockés dans les mêmes conditions, ils ont subi les variations climatiques les plus diverses (pluie, gel, fortes chaleurs...),
- des éprouvettes moulées âgées de près de sept mois et soumises à deux types de contraintes (cycles gel/dégel et humidification/séchage), ces dernières illustrant des alternances climatiques extrêmes.

### LES RÉSULTATS OBTENUS

Dans cette partie, seuls quelques exemples les plus significatifs seront présentés afin d'illustrer les principales conclusions obtenues à l'issue de deux années d'essais au laboratoire du Cered.

### Les propriétés mécaniques

Suivant les « mélanges » ciment-déchet, les valeurs de Rc et Rt sont différentes mais les éprouvettes ont toute une très

**Tableau 1 : récapitulatif des analyses de l'étape 5 pour un déchet**

Solution de lixiviation	Déchet broyé à 300 µm			Étape		
	DB (to)	DSS (to)	DSS (to + 6)	24 h	48 h	96 h
Eau déminéralisée	X					
Solution Sm	X					
Solution alcaline	X	X	X	3	3	3
Solution à pH 5	X	X	X	3	3	3
Solution à pH 10	X	X	X	3	3	3
Eau déminéralisée	X	X	X	3	3	3
			<b>Total</b>	<b>42 analyses</b>		

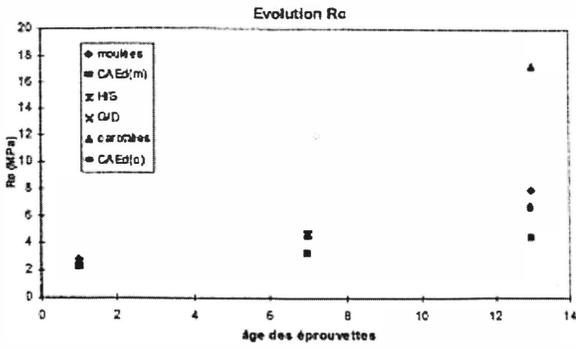


Figure 1 : Évolution de Re pour le déchet 1 pour les différents états de l'éprouvette

bonne tenue mécanique. Les éprouvettes carottées ont des résistances très proches des valeurs obtenues sur les moulées échéance t0 + 12 mois. Les déchets stabilisés conservent leurs propriétés mécaniques même si ces derniers subissent des contraintes extérieures que ce soit au laboratoire (cycles gel/dégel et humidification/séchage) ou lorsque les plots ont été exposés aux intempéries.

La maturation des éprouvettes contribue également à améliorer la capacité de rétention des déchets stabilisés. En effet, on constate une « fermeture » de la porosité accessible à l'eau, ce qui limite les échanges entre l'eau et les polluants (essentiellement pour ceux dont le mécanisme d'extraction prépondérant est de type diffusionnel).

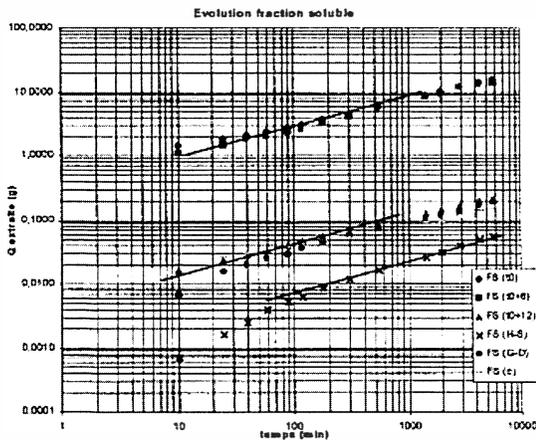


Figure 2 : Évolution de FS pour le déchet 3 pour les différents états de l'éprouvette

La libération des espèces les plus solubles peut être le plus souvent modélisée selon un mécanisme de type diffusionnel (sur un graphique log (FS) en fonction de log (t) droite de pente Y.) mais ce dernier n'est parfois applicable que pour des temps de lixiviation relativement courts. Au-delà interviennent des phénomènes plus complexes qui modifient les cinétiques d'extraction en particulier des problèmes de saturation de la solution de lixiviation. En ce qui concerne l'absorption de l'eau (étude de la CAE), il apparaît que le solide absorbe très rapidement la quantité d'eau maximum (remplissage de la porosité ouverte). Les échanges ultérieurs ont une cinétique nettement plus lente : contribution à l'hydratation des phases cimentaires, remplissage des vides intra granulaires...

### Les propriétés de rétention des polluants

La stabilisation par liants hydrauliques permet la rétention des métaux en les immobilisant sous des formes peu solubles et limite l'extraction des sels. Ces phénomènes apparaissent pérennes même lorsque le déchet stabilisé est broyé à 300 µm et dans des conditions de lixiviation les plus extrêmes (milieu acide par exemple). Le caractère massif du déchet n'est donc pas le seul phénomène responsable de la « non-libération » des polluants dans la solution de lixiviation (simple encapsulation du déchet dans la matrice cimentaire) et une rétention « chimique » intervient dans les performances du procédé de stabilisation.

Les essais de lixiviation à moyen terme de l'étude « REA. » mettent en évidence que la stabilisation-solidification des déchets reste efficace même lors d'une exposition prolongée à l'eau.

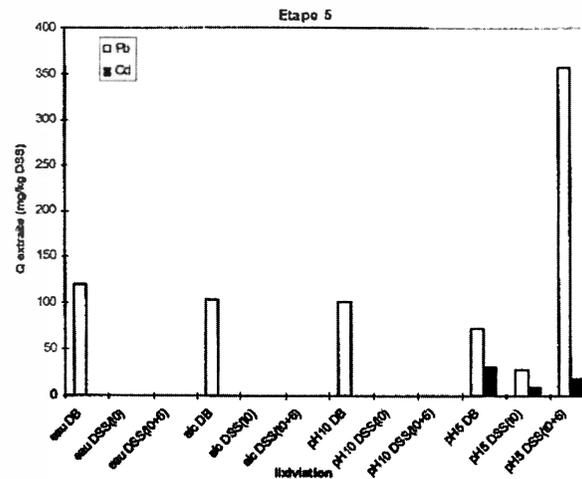


Figure 3 : Quantités de Pb et Cd extraites au cours des lixiviations de l'étape 5 (rapporté en mg/kg de déchet stabilisé) - déchet 3

NB : alc = sol. AJcaline - t0 + 6 = échéance t0 + 6 mois

### CONCLUSION

L'étude « P.E.A. » menée par France Déchets montre l'efficacité du procédé de solidificationstabilisation à base de liants hydrauliques en terme d'amélioration des propriétés physiques et de rétention des polluants par rapport au déchet brut compte tenu des essais laboratoire mis en œuvre. Il reste que les essais sont des simulations à court et moyen terme. Ces résultats sont en accord avec les premières observations menées au Cered dans le cadre d'un programme de suivi sur site du comportement à long terme de déchets stabilisés.

France Déchets ayant été la première société à accepter de mettre en œuvre la procédure d'évaluation en collaboration avec l'Ademe, il s'agit maintenant de valider cette dernière avec d'autres expériences, En effet, l'étude P.E.A. a pour objectif important de définir « des critères pertinents pour la mise en œuvre d'un plan assurance qualité, support d'un contrôle réglementaire et administratif efficace ». Cette seconde approche de la procédure reste à mener en collaboration avec l'ensemble des acteurs publics et privés du programme.