

REMOBILISATION DE MÉTAUX LOURDS À PARTIR DE DÉCHETS SOLIDES VITRIFIÉS NOUVELLES TECHNIQUES D'ÉVALUATION

Mikael Motelica-Heino*, Arnaud Gauthier**, Jean-Hugues Thomassin**, Olivier F.X. Donard*, Philippe Le Coustumer**

Laboratoire de chimie bio-inorganique et environnement - Laboratoire des matériaux et géologie environnementale, Esip

De nouvelles techniques pour l'étude de la remobilisation de polluants métalliques à partir de déchets solides sont présentées. La méthodologie employée repose sur l'utilisation conjointe de tests de lixiviation dynamique avec détection en ligne par ICP-MS et de la microscopie électronique à transmission.

New techniques for the investigation of the diffusion of metallic pollutants from solid wastes are presented. The methodology is based on the use of dynamic leaching tests with on line detection by ICP-MS and transmission electronic microscopy.

INTRODUCTION

La gestion des déchets est un enjeu important pour la société et les industries dans un contexte réglementaire évolutif qui impose le retraitement et le recyclage des déchets, à terme, seuls les déchets ultimes pouvant être stockés. Le cas de déchets contenant des métaux lourds est particulièrement préoccupant. En effet contrairement aux composés organiques, les métaux ne s'éliminent pas par combustion ; ils changent de forme chimique et sont toujours susceptibles de remobilisation dans l'environnement par des mécanismes de transformation naturelle. En particulier les résidus d'incinération d'ordures ménagères ou industrielles (mâchefers, cendres) concentrent des éléments toxiques comme les métaux lourds (plomb, chrome, étain, zinc etc.) contenus dans les ordures incinérées^[1, 2]. Ils sont donc considérés comme des déchets ultimes. Les déchets nucléaires constituent un cas extrême où les éléments toxiques sont les radionucléides qui peuvent avoir de très longues durées de vie. Différentes stratégies de stabilisation comme la vitrification dans des torches à plasma^[3] ont été envisagées afin de permettre le stockage de ces déchets ultimes ou éventuellement leur revalorisation^[4]. Les techniques d'inertage employées pour les déchets ménagers ou industriels peuvent être également utilisées pour le nucléaire et réciproquement. Les déchets ultimes présentent un danger pour les ressources en eau et la santé de l'homme. Leur gestion à long terme représente un enjeu majeur pour la protection de l'environnement. Ainsi le comportement à long terme des déchets

ultimes et le risque de diffusion vers le milieu des éléments toxiques qu'ils contiennent au contact des agents exogènes doivent être évalués^[5, 6].

Les tests de caractérisation des déchets sont basés sur l'étude du comportement de lixiviation de ces matériaux. Ces tests de lixiviation reproduisent différents environnements agressifs afin de simuler la remobilisation des éléments toxiques à partir de la matrice solide^[7]. Parmi la gamme des tests pouvant être utilisés, on peut distinguer d'une part les tests dynamiques où le passage en solution des éléments est suivi en fonction du temps et d'autre part les tests à l'équilibre (ou test « statiques ») où les phénomènes de transfert sont étudiés en fonction des paramètres de contrôle du processus de lixiviation^[8]. Les cinétiques de relargage des métaux à l'état de traces à partir de déchets solides sont peu ou mal connues car les études reposent généralement sur des tests de lixiviation statique. Or en test dynamique les phénomènes mis en jeu (dissolution de la matrice, relargage ou diffusion des éléments, modification de l'interface) sont amplifiés par rapport aux tests statiques.

Dans cet article nous présentons une méthodologie intégrée d'évaluation du risque de remobilisation des métaux à partir de déchets solides basée sur l'étude conjointe des phénomènes de passage en solution des métaux et d'altération de la matrice solide. Il s'agit d'étudier en temps réel le processus de diffusion des métaux et de comprendre les conséquences des changements des propriétés de la matrice sur les phénomènes de transferts de ces métaux. Un protocole de lixiviation dynamique avec détection en ligne multi-élémentaire par ICP-MS (spectromètre de masse à plasma inductif couplé) a été mis au point pour suivre le processus de diffusion des métaux et des éléments de matrice en temps réel à partir de déchets solides. La matrice altérée est ensuite analysée par les techniques d'analyse du solide comme la microscopie électronique à transmission (TEM-X-EDS) pour suivre les évolutions physico-chimiques de la matrice et la microchimie des métaux traces à l'interface solide-liquide. La validation de ces méthodes a été réalisée sur un matériau vitrifié de référence pour le stockage des déchets nucléaires.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Échantillon

Un matériau vitrifié de référence pour le stockage des déchets nucléaires a été sélectionné. Il s'agit d'un verre boro-silico-sodique dopé en métaux lourds. La composition chimique de ce matériau pour les éléments majeurs, mineurs et traces est présentée dans le tableau I. L'échantillon a été préparé sous forme d'une fine poudre (diamètre < 100 μm) par broyage pour le test de lixiviation.

Tableau I : Composition chimique du verre de référence

Composition	%	Composition	%	Composition	%
SiO ₂	45,5	B ₂ O ₃	14,0	Na ₂ O	9,86
Al ₂ O ₃	4,91	CaO	4,04	Fe ₂ O ₃	2,91
ZrO ₂	2,65	ZnO	2,50	Li ₂ O	1,98
Cr ₂ O ₃	0,50	NiO	0,74	P ₂ O ₅	0,28
SrO	0,33	Y ₂ O ₃	0,20	MoO ₃	1,70
MnO ₂	0,72	CoO	0,12	Ag ₂ O	0,03
CdO	0,03	SnO ₂	0,02	Sb ₂ O ₃	0,01
TeO ₂	0,23	Cs ₂ O	1,42	BaO	0,60
La ₂ O ₃	0,90	Ce ₂ O ₃	0,93	Nd ₂ O ₃	1,59
UO ₂	0,52	ThO ₂	0,33		

Test de lixiviation dynamique du matériau

Le schéma de principe du dispositif de lixiviation dynamique avec détection en ligne par ICP-MS est présenté en figure 1. Le dispositif de lixiviation comprend une cellule en Téflon dans laquelle est placé le matériau à tester. La cellule est placée dans une étuve thermostatée à 90 °C (+/- 1 °C).

La solution altérante est du phosphate de potassium 8.5 e-1 g/l (K₂HPO₄ ultra pur, Merck). Ce réactif a été retenu pour étudier l'influence d'un milieu phosphaté sur la remobilisation des métaux contenus dans la matrice vitreuse. La cellule est alimentée par un flux continu de solution altérante à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 1 l/min à partir d'un réservoir. En sortie de cellule la solution altérante est filtrée (filtre 0,45 μm en Téflon, Millipore) et acheminée vers l'ICP-MS par une autre pompe au même débit. La cellule est placée dans une étuve thermostatée à 90 °C (+/- 1 °C). Le système de détection est basé sur un ICP-MS (Perkin Elmer Elan 6000). Cet instrument peut réaliser des analyses multi-élémentaires simultanées avec d'excellentes limites de détection (ng/l en solution). Les isotopes suivants ont été analysés : Li 7, B 10, Na 23, Si 30, P 31, Ca 44, Sr 88, Zr 90, La 139, Ce 140, Nd 143, Th 232 et U 238. L'ICP-MS réalise une acquisition multi-élémentaire toute les 3 s pendant toute la durée de l'expérience. Le test de lixiviation s'est déroulé sur 66 780s (soit 18 heures et 33 min).

Caractérisation physico-chimique du matériau altéré

L'échantillon altéré a été préparé par ultra-microtomie. Un fragment du matériau présentant une surface altérée est incorporé dans une résine thermodurcissable. Le bloc ainsi obtenu est découpé à l'aide d'un microtome à couteau diamant. Les coupes ont une épaisseur comprise entre 20 et 100 μm . Un microscope électronique à transmission Philips CMI2 twin a été utilisé pour étudier les variations texturale et structurale à très petite échelle (de l'ordre du nanomètre). Il est équipé d'un détecteur X-EDS (dispersion d'énergie de photons X) qui permet l'analyse chimique *in situ* avec une résolution spatiale de 20 à 50 nm.

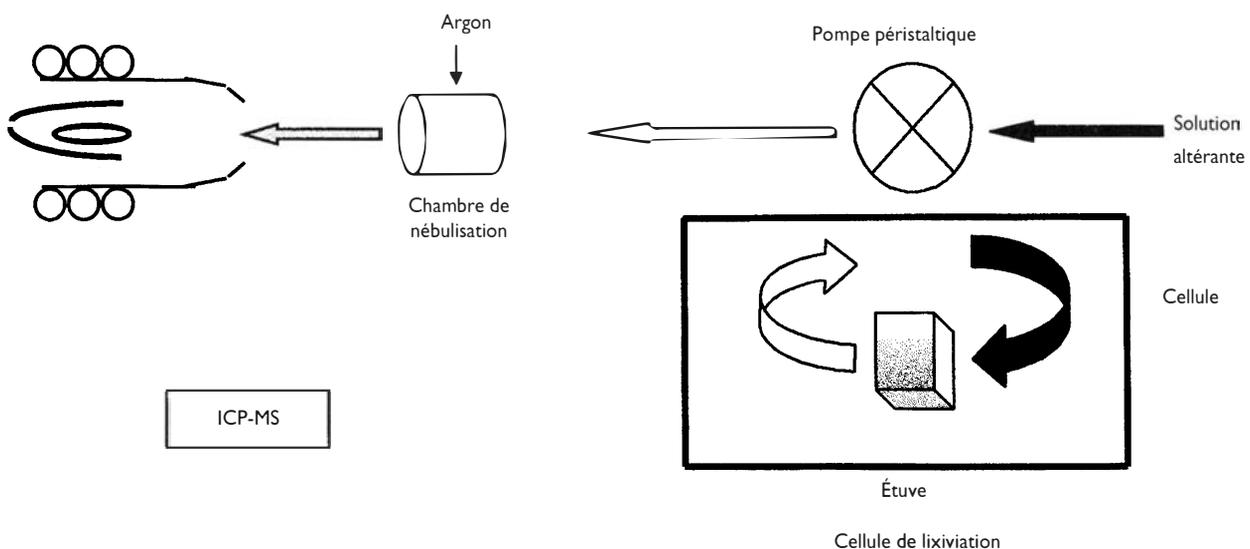


Figure 1 : Cellule de lixiviation dynamique avec détection en ligne par ICP-MS

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Profils de diffusion temporels multi-élémentaires

Le dispositif expérimental permet de suivre en temps réel la concentration des éléments majeurs, mineurs et traces dans la solution d'altération avec une échelle de temps très fine et des limites de détection très basses. En figure 2 sont

présentés les profils de relargage en fonction du temps de quelques éléments de matrice, Si et B. La concentration dans la solution des éléments de matrice varie linéairement en fonction du temps. En figure 3 sont présentés les profils de relargage pour quelques lanthanides : La, Nd et Ce. Ces éléments ont été sélectionnés car les lanthanides peuvent servir d'analogues géochimiques aux actinides^[9,10]. Pour ces éléments la concentration croît jusqu'à un sommet vers

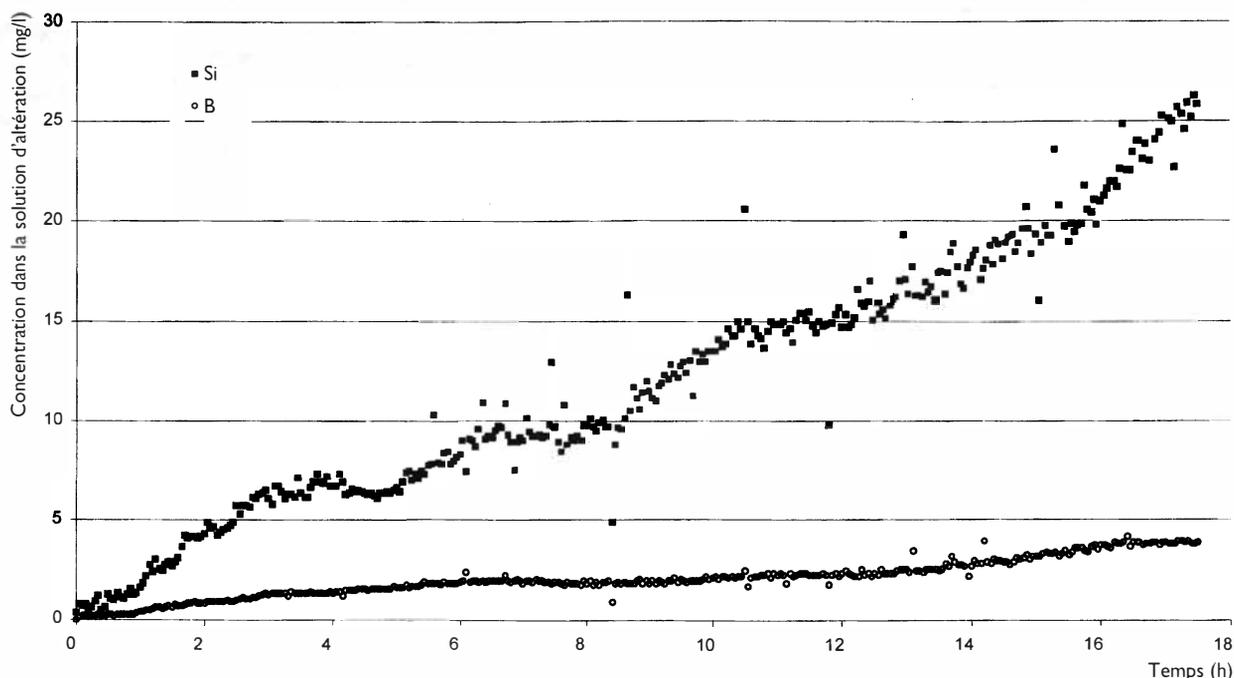


Figure 2 : Remobilisation en fonction du temps des éléments de matrice

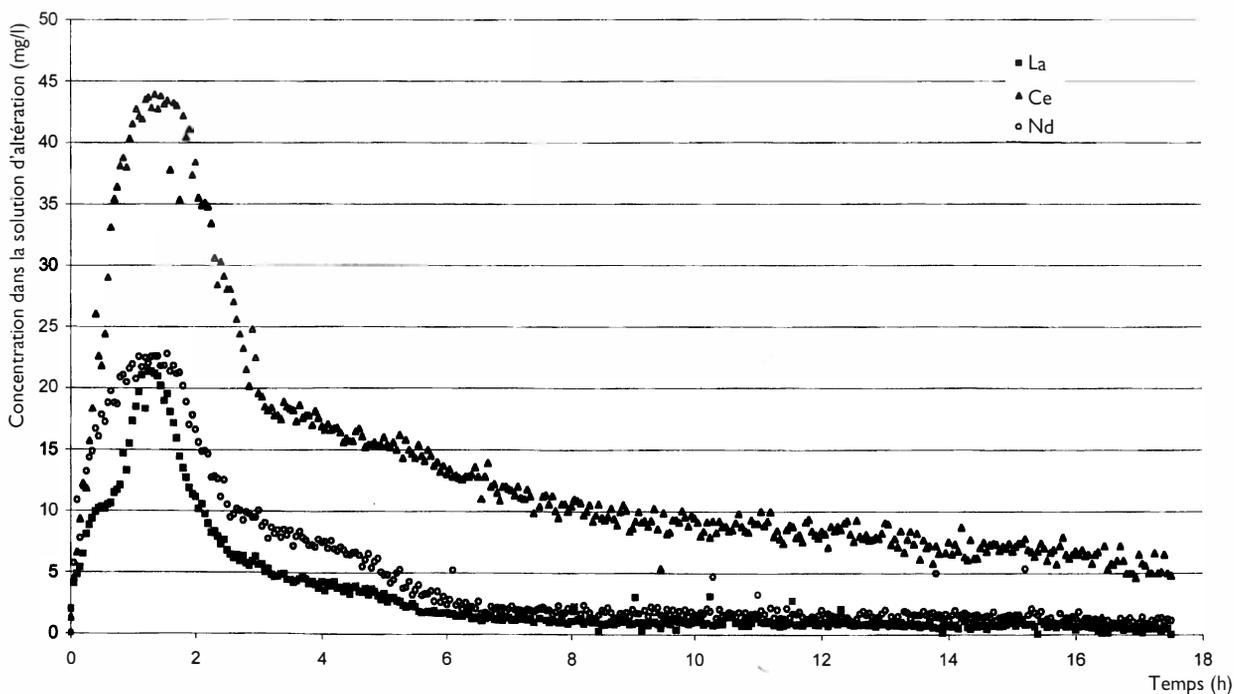


Figure 3 : Remobilisation en fonction du temps des lanthanides

6000 secondes et décroît ensuite. On peut constater que les cinétiques de remobilisation sont très différents pour les éléments de la matrice et les métaux lourds. Pour les lanthanides on remarque un pic de diffusion suivi d'une stabilisation à un niveau résiduel. En revanche à l'échelle de temps de l'expérience on ne remarque pas de stabilisation pour le passage en solution des éléments de matrice.

Cartographie physico-chimique de l'interface

Les analyses TEM-X-EDS permettent de mettre en évidence les modifications texturale, structurale et chimique du matériau au cours du processus d'altération à l'échelle nanométrique. En figure 4 un fond clair contrasté du matériau altéré après lixiviation révèle l'existence d'une fine pellicule à l'interface résine-vitrifiat. Cette bande est isotrope et a une épaisseur constante d'environ 10 nm. Sa structure est amorphe (diffraction électronique à aire séparée typique d'un matériau vitreux) et des études préalables ont montré

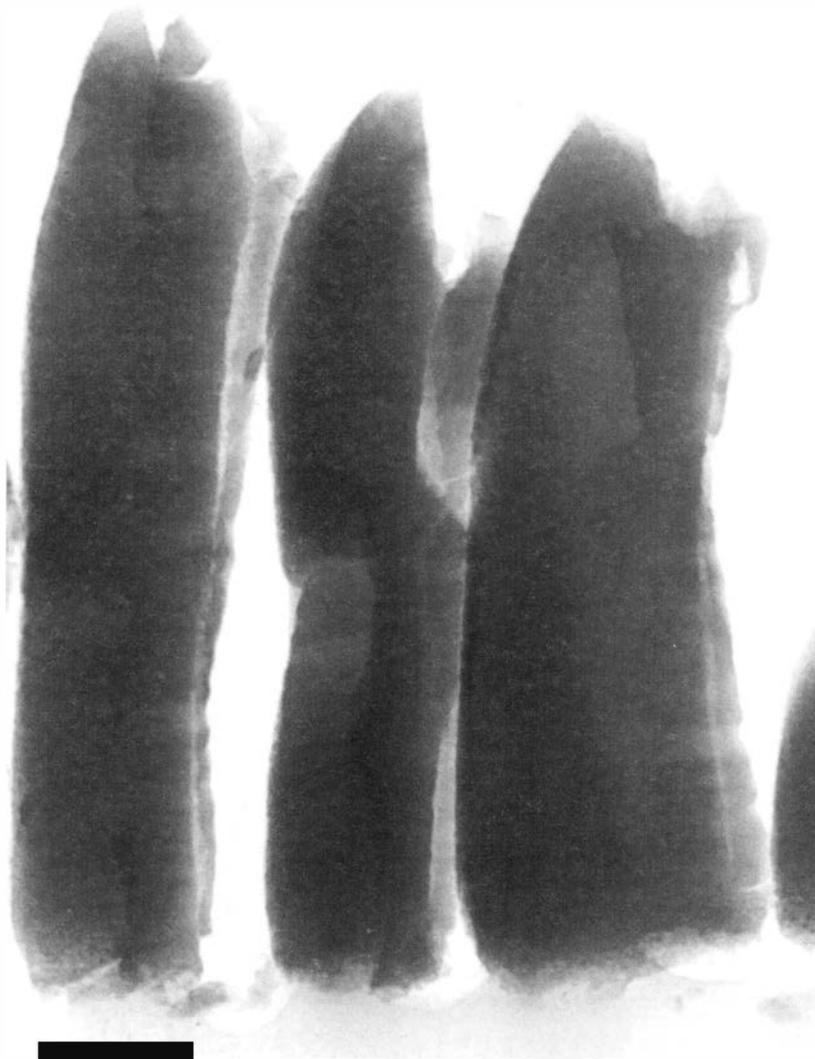


Figure 4 : Visualisation de la pellicule d'altération par TEM (le trait représenté 50 nm)

Tableau 2 : Micro-chimie de la matrice saine et altérée par TEM-XEDS

%	Si	Al	Fe	Zr	Ca	Ni	P
Matrice altérée	25,9	6,92	2,10	3,35	0,94	0,63	6,5
Matrice saine	34,6	4,88	1,42	2,14	1,02	0,61	1,22

que la nature de cette couche altérée est de type allophane 111. L'analyse X-EDS pour la matrice saine et de la pellicule d'altération est présentée dans le tableau 2. Les résultats mettent en évidence une composition chimique différente entre la surface et le cœur de la matrice vitreuse. L'interphase est appauvrie en Si et Ca par rapport à la matrice saine. Elle est enrichie en Al, Zr et P par rapport au cœur du matériau. Les autres éléments à plus faible teneur comme les lanthanides n'ont pas pu être détectés. Ainsi la composition chimique de la couche d'altération présente en surface est différente de celle du cœur du verre, démontrant ainsi la présence d'un interphase de nature silico-alumineuse qui s'est développée au contact du verre et de la solution d'altération.

Le développement de cette interphase peut expliquer l'arrêt du relargage des lanthanides dans la solution d'altération dès les premières heures de lixiviation. Cette interphase semble donc piéger préférentiellement des éléments lourds tels que le lanthane et le néodyme. Elle joue donc un rôle de barrière de diffusion sélective. Cette observation est fondamentale pour le développement de tout modèle de diffusion dans la mesure où la sélectivité d'une telle barrière était à ce jour que suspectée voire totalement inconnue.

Vers une méthodologie intégrée

La méthodologie développée permet d'estimer les risques de remobilisation des éléments toxiques comme les métaux lourds à partir de déchets solides. L'étude conjointe des solutions de lixiviation et de la matrice solide altérée permet de mieux comprendre le comportement des métaux lourds lorsque la matrice est altérée. Les cinétiques de relargage des métaux sont peu ou mal connues car les études reposent généralement sur des tests de lixiviation statiques. Les tests de lixiviation dynamique reproduisent sur de courtes échelles de temps la phénoménologie des processus d'altération de la matrice à l'interface solide-liquide. Ils permettent donc d'appréhender avec une plus grande exactitude le risque de passage en solution de ces éléments aux

interfaces. Grâce au protocole de lixiviation dynamique proposé on peut mesurer en temps réel la teneur en métaux mobilisables sous lessivage continu à partir de matrices solides. De plus l'utilisation de l'ICP-MS comme détecteur permet d'accéder aux cinétiques de relargage des éléments traces. L'étude *in situ* des métaux lourds présentés dans la matrice solide avant et après lessivage à l'aide des techniques d'analyse du solide permet de préciser le comportement de lixiviation de ces métaux. Pour le matériau vitrifié, le piégeage de ces éléments à l'interface de la matrice solide a pu être mis en évidence. Les résultats de ces expériences ont ainsi permis de développer un nouveau modèle de diffusion^[1].

CONCLUSION

L'approche méthodologique proposée ici a pour objectif l'estimation du risque de remobilisation des éléments toxiques, métaux lourds ou actinides, dans l'environnement à partir de déchets solides. Elle peut donc s'appliquer aux déchets solides ménagers, industriels ou nucléaires. L'étude

conjointe des solutions de lixiviation et de la matrice solide altérée permet de dresser un bilan précis du comportement des métaux incorporés dans la matrice des déchets au contact des agents exogènes et de mieux cerner les conséquences des changements des propriétés de la matrice sur les processus de remobilisation des métaux. Pour la matrice vitreuse étudiée, les tests proposés ont permis de mettre en évidence un comportement de lixiviation spécifique pour les éléments de matrice et les lanthanides ainsi que le développement d'une barrière de diffusion piégeant sélectivement les éléments lourds.

* **Mickael Motelica-Heino, Olivier F.X. Donard,**

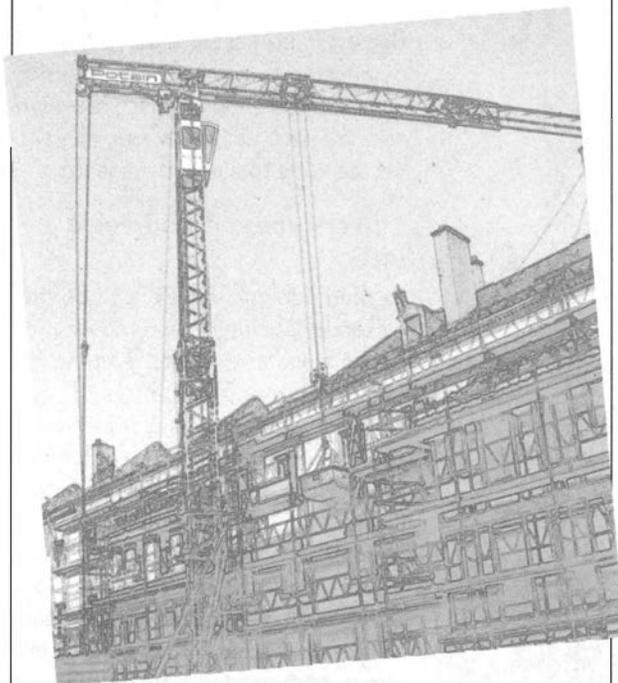
Laboratoire de chimie bio-inorganique et environnement - EP CNRS 132 - Hélioparc Pau Pyrénées - 2, avenue du Président Pierre Angot - 64053 Pau cedex 9

** **Arnaud Gauthier, Jean-Hugues Thomassin, Philippe Le Coustumer,**

Laboratoire des matériaux et géologie environnementale - UMR CNRS 6532 - Espi - 40, avenue Recteur Pineau - 86022 Poitiers

Déconstruction sélective

Étude scientifique de la déconstruction sélective d'un immeuble à Mulhouse



Format 15*24, 104 pages. Prix : 132 F TTC (125,12 F HT, TVA 5,5 % : 6,88 F), franco de port.

Société Alpine de Publications
7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble
Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09

Bibliographie

- [1] Clozel B., *Caractérisation minéralogique et cristallographique de vitrifiats* - 1995 - Congrès Procédés de solidification et de stabilisation des déchets, Nancy, 28 nov-1 déc., p. 53-57.
- [2] Motelica-Heino M., Le Coustumer P., Thomassin J.H., Gauthier A., Donard O. - 1998, *Macro and Microchemistry of Trace Metals in Vitrified Domestic Wastes by Laser Ablation ICP-MS and Scanning Electron Microprobe X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy* - Talanta 46, p. 407-422.
- [3] Meunier R. - 1995 - *L'arc électrique pour le traitement de Refiom toxiques* - Congrès Procédés de solidification et de stabilisation des déchets, Nancy, 28 nov-1 déc., p. 138-142.
- [4] Adam P., Dony A., Vincot Y. - 1996 - *Valorisation des mâchefers d'incinération de déchets en techniques routières, évaluation de leur comportement en condition réelle d'utilisation* - Déchets, Sciences et Techniques n° 4, p. 11-14
- [5] Colombel P. - 1996 - *Étude du comportement à long terme de vitrifiats de Refiom* - Thèse de doctorat, Univ. Poitiers.
- [6] Gauthier A., Colombel P., Thomassin J.H., Godon N., Le Coustumer P., Vernaz E. - *Behaviour of waste materials in several environmental conditions : experimental data* - EUG 8, 9-13 Avril 1995, Strasbourg, France, in Terra Abstract, 1, 7, p. 251.
- [7] Mehu J., Barna R., Moszkowicz P. - 1993 - *Évaluation des déchets solidifiés. Quel crédit accorder aux différentes procédures de lixiviation ?* - Environnement & Techniques/Info-déchets, 125.
- [8] Van der Sloot, H.A. - 1996 - *Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching test and field verification* - Waste Management, 16, 1-3, p. 65-81.
- [9] Choppin G.R. - 1983 - *Comparison of the solution chemistry of the actinides and lanthanides* - Journal of Less-Common Metals, 93, p. 323-330.
- [10] Boust D. - 1986 - *Les terres rares au cours de la diagenèse des sédiments abyssaux ; analogies avec un transurannique : l'americium* - Thèse de doctorat, Univ. Caen.
- [11] Gauthier A. et al. (en préparation)