

APPLICATION D'UNE MÉTHODOLOGIE D'ÉVALUATION DES PROCÉDÉS DE STABILISATION/SOLIDIFICATION À BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES

Christelle Sing*, Frédéric Perié**, Pierre Moszkowicz*

Laepsi Insa - Groupement de recherches de Lacq, Elf Aquitaine

L'évolution de la législation en matière de stockage de déchets ultimes a induit de nombreuses études de laboratoire sur la stabilisation et la solidification de ces déchets. Ainsi beaucoup de procédés ont vu le jour, notamment des procédés de stabilisation/solidification à base de liant hydraulique qui sont exploités à l'échelle industrielle. Leur développement doit nécessairement s'accompagner d'une phase d'évaluation. Dans ce contexte, l'Ademe a chargé Polden-Insavalor d'établir une procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification utilisant des liants hydrauliques.

L'étude présentée consiste à évaluer, par des tests inspirés de cette procédure, un procédé de traitement par liant hydraulique appliqué à deux déchets industriels, un catalyseur usé et un charbon actif. Dans un premier temps, elle a permis de proposer des modifications théoriques et pratiques à la procédure de l'Ademe notamment les étapes concernant la capacité d'absorption en eau des déchets traités, leur sensibilité aux agents extérieurs et l'étude de leur comportement à la lixiviation à moyen terme.

Dans un second temps, au-delà de l'analyse critique, l'étude propose une méthodologie simple et concrète d'évaluation de la stabilisation d'un déchet en quatre parties. La première fournit une méthode d'établissement du bilan matière du traitement. Il est ainsi possible de vérifier si les éléments chimiques des réactifs se retrouvent intégralement dans le déchet traité et de conclure quant à l'absence de transfert de pollution au cours du traitement. La deuxième étape concerne la solidification, il s'agit de déterminer la capacité d'absorption en eau du déchet traité et le taux d'hydratation du liant renseignant sur l'évolution de la résistance mécanique du déchet traité. La troisième consiste à caractériser l'efficacité du procédé à stabiliser les éléments considérés. Elle est évaluée par un test rapide de solubilisation en fonction du pH, pratiqué sur le déchet à traiter et sur le déchet traité. La dernière étape concerne la stabilisation physique. Après des lixiviations successives du déchet traité, la dynamique d'extraction et la fraction extraite permettent pour chaque élément d'évaluer leur rétention physique au sein de la matrice liante. Une meilleure évaluation du comportement d'un déchet stabilisé/solidifié dans le temps permet d'envisager les conditions de l'amélioration des procédés de stabilisa-

tion/solidification. Dans le cas du catalyseur usé, nous avons ainsi mis au point un procédé au cours duquel la stabilisation chimique du polluant par intégration dans les hydrates du liant est avérée. En ce qui concerne le charbon actif, nous avons démontré qu'un traitement par liant hydraulique n'autorise qu'une rétention physique des polluants. La méthodologie proposée peut également constituer une base d'étude de la réutilisation des déchets auxquels les procédés de stabilisation/solidification donnent naissance.

The evolution of the legislation concerning hazardous waste landfilling has induced many laboratory studies on the stabilization and the solidification of these waste. Thus a lot of processes have been developed, many are based on stabilization/solidification by hydraulic binders and are exploited by manufacturers. The development of these processes requires a phase of evaluation. In this context, Ademe has asked Polden-Insavalor to define a protocol of evaluation of stabilization/solidification processes using hydraulic binders. One treatment process based on hydraulic binder has been developed, applied on two industrial wastes, a used catalyst and an activated charcoal and tested. This study is devoted to the evaluation of this process, by tests inspired of the Ademe's protocol. First, we propose theoretical and practical modifications to the Ademe's protocol especially the points considering the water absorption capability of treated waste, their sensitivity to external agents and the study of their average-term behavior during leaching. Second, over the critical analysis, the study proposes a concrete and simple methodology of evaluation of the stabilization of a waste in four steps. The first provides a method to realize a material balance of the treatment. It is thus possible to verify if chemical elements of reagents are fully found in the treated waste and to conclude as for the absence of pollution transfer during the treatment. The second step is about the solidification, it concerns the determination the water absorption capability of the treated waste and the hydration rate of the binder informing on the evolution of the mechanical resistance of the treated waste. The third consists in characterizing the effi-

ciency of the process to stabilize chemical elements. It is evaluated by a rapid test determining the waste solubility level versus pH, before and after treatment. The last step concerns the physical stabilization. After successive operation of treated waste leaching, the dynamics of extraction and the extracted fraction allow for each element to evaluate their physical retention within the binder.

A best evaluation of the long-term behavior of a stabilized/solidified waste allows to envisage on the one hand conditions of the improvement of stabilization/solidification processes and on the other hand the possible future for stabilized materials.

INTRODUCTION

L'évolution de la législation en matière de stockage de déchets ultimes a induit de nombreuses études de laboratoire sur la stabilisation et la solidification de ces déchets^[1,2]. Ainsi beaucoup de procédés ont vu le jour, notamment des procédés de stabilisation/solidification à base de liant hydraulique qui sont exploités à l'échelle industrielle^[3,4,5,6]. Leur développement s'accompagne nécessairement d'une phase d'évaluation. Celle-ci est destinée à envisager d'une part les conditions de l'amélioration de ces procédés et d'autre part les devenir possibles des matériaux stabilisés. Dans ce contexte, l'Ademe a chargé Polden-Insavalor d'établir une procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification utilisant des liants hydrauliques^[7,8,9]. L'étude présentée dans cet article consiste à évaluer, par des tests inspirés de cette procédure, un procédé de traitement par liant hydraulique appliqué à deux déchets industriels. Deux axes de travail sont mis en avant : l'analyse critique des tests existants par une application industrielle et l'élaboration d'une méthodologie d'évaluation de la stabilisation d'un déchet.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Deux déchets industriels, solides et poreux, ont été utilisés. Le premier est un catalyseur usé contenant du vanadium et des sulfates alcalins sur un support en silice. Il se présente sous forme d'anneaux extrudés de taille centimétrique. Le second est un charbon actif en grains de 2 à 5 mm, supportant des oxydes ferriques, pollué par des composés iodés. Après avoir mené une caractérisation physico-chimique de ces deux déchets bruts, un procédé à base de ciment CPJ 45 a été mis au point pour les stabiliser et les solidifier^[10]. Le tableau I présente les proportions des réactifs employés au cours du traitement.

Tableau I : Proportions des réactifs du traitement

	Catalyseur usé	Charbon actif
Déchet	47 %	36 %
Ciment CPJ 45	20 %	36 %
Eau	33 %	28 %

L'évaluation du procédé de traitement consiste à vérifier d'une part que le déchet est effectivement stabilisé et solidifié, et d'autre part que le traitement n'entraîne aucun transfert de pollution dans une phase autre que le déchet traité. Autrement dit, il s'agit d'effectuer un bilan matière du procédé avant de mener une caractérisation physico-chimique du déchet traité^[8].

La méthodologie d'évaluation procède donc selon les étapes suivantes.

Analyse élémentaire

Elle permet d'établir le bilan matière par comparaison des analyses élémentaires du déchet brut et traité. A partir d'un échantillon homogène, une première opération de séchage à 103 °C permet de déterminer la siccité du déchet traité. Le déchet séché est ensuite broyé très finement au moyen d'un broyeur à mortier pour obtenir une poudre. Une fusion alcaline de celle-ci avec du tétraborate de lithium (fondant) aboutit à la réalisation d'un verre alcalin. Celui-ci est ensuite dissous dans de l'acide chlorhydrique. La solution obtenue est analysée par un spectromètre d'émission atomique à plasma inductif, l'iode est dosé par une électrode spécifique. Dans le cas du charbon actif, la teneur en carbone est déterminée par un catharomètre après combustion à 950 °C (détection du CO₂ formé).

Quatre échantillons de solide sont préparés et analysés pour chacun des déchets bruts et traités.

Résistance en compression

Il s'agit de déterminer la résistance mécanique du déchet solidifié. Des échantillons parallélépipédiques de dimension 4 cm x 4 cm x 8 cm sont prélevés par tronçonnage au cœur des blocs de déchets solidifiés. Ils sont soumis à un essai de rupture par compression. La machine d'essais est constituée d'une presse dont la cellule possède une capacité de 100 kN et la traverse avance à raison de 2 mm/min. La vitesse d'acquisition des données est de l'ordre de 9 points par seconde. La mesure est réalisée sur la largeur de l'éprouvette. Les faces des échantillons en contact avec les plateaux n'ont pas été rectifiées (correction du parallélisme). La charge maximale enregistrée au cours de l'essai est retenue comme charge de rupture. La résistance en compression correspondante R_c (exprimée en MPa) est calculée par le quotient suivant : $R_c = P/S$ où P représente la charge maximale en kN et S la surface exposée à la charge en cm².

Capacité d'absorption en eau

Le principe repose sur la mise en contact du déchet traité avec de l'eau pour déterminer la capacité du déchet à l'emmagasiner au sein de sa structure. Des échantillons cubiques de côté 4 cm de déchet traité sont immergés dans de l'eau déminéralisée avec un rapport massique liquide/solide de 20, pendant deux semaines. La détermination de la capacité d'absorption en eau CAE_T s'appuie sur la différence de masse des échantillons avant et après contact avec l'eau, en

tenant compte de la perte de masse par solubilisation et par délitescence.

$$CEA_t = \frac{m_t - [m_o (1 - FS_t/100) - G_t]}{m_o (1 - FS_t/100) - G_t} \times 100$$

m_t , m_o , FS_t et G_t représentent respectivement la masse de l'échantillon au temps t , la masse de l'échantillon au temps initial, la fraction solubilisée en % massique et la masse de la fraction délitée au temps t .

Solubilisation en fonction du pH

La comparaison de la solubilisation des éléments constitutifs du déchet avant traitement à leur solubilisation après traitement dans le même type de solution permet d'évaluer l'effet de stabilisation du procédé de traitement. Cette comparaison s'établit sur les niveaux de solubilisation par élément et sur les variations de la solubilisation en fonction du contexte chimique de la solution avec laquelle le déchet entre en contact, notamment en fonction du pH.

Les courbes de solubilité des éléments constitutifs du déchet, traité ou brut, en fonction du pH sont obtenues par mise en contact du déchet avec différentes solutions telles que le pH à l'équilibre varie sur une large gamme de valeurs. Pour augmenter la surface de contact déchet-solution et atteindre l'équilibre plus rapidement, le déchet est broyé très finement à l'aide d'un broyeur à mortier. Le broyage est effectué jusqu'à obtenir des particules de taille inférieure à 500 μm .

Un titrage par la soude et/ou l'acide chlorhydrique du déchet ainsi broyé permet de déterminer en première approximation l'alcalinité et/ou l'acidité croissante des solutions à employer pour obtenir des mélanges solutions-déchet de pH résultant variant dans la gamme souhaitée.

Les solutions utilisées pour déterminer la solubilité en fonction du pH sont des solutions de soude ou/et d'acide chlorhydrique, conformément à l'essai de titrage. Des échantillons de 15 g de déchet broyé sont mélangés avec 150 ml de solution chacun. Ces mélanges sont agités pendant 24 heures afin d'atteindre l'équilibre. L'influence du temps de contact et de la granulométrie du déchet sur les fractions solubilisées a été étudiée et a montré que les mélanges atteignent effectivement un état d'équilibre dans les conditions précitées. Après filtration de ces mélanges sur des filtres de porosité 0,45 μm , le pH résultant est mesuré ainsi que la solubilité de la plupart des éléments présents dans le déchet brut soit leur solubilité dans une solution (de soude ou d'acide chlorhydrique) de pH à l'équilibre variant dans la gamme souhaitée. L'analyse des filtrats est réalisée par spectrométrie d'émission atomique, spectrométrie d'absorption atomique, et électrode spécifique.

Comportement en lixiviation

La mise en solution est le moyen le plus susceptible de mobiliser les polluants contenus dans le déchet brut ou traité. Les lixiviations consistent à pratiquer des mises en contact déchet-solution dans différentes conditions : solutions de diverses compositions, durées variables,...

Deux solutions sont utilisées : l'eau déminéralisée et une solution désignée par l'expression milieu alcalin artificiel. L'eau déminéralisée, « neutre », est censée laisser le solidifiant imposer son contexte chimique à la solution de lixiviation. Le milieu alcalin artificiel par contre est censé représenter le lixiviat d'un site de stockage recevant exclusivement des déchets traités par des liants hydrauliques. La composition retenue correspond à celle d'un lixiviat de ciment CPA-CEM I, soit une solution contenant 1 g/l de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,24 g/l de NaOH et 0,45 g/l de KOH. Ce choix s'inspire de la procédure d'évaluation approfondie de l'Ademe.

Les lixiviations sont pratiquées sur des échantillons parallélépipédiques ($4 \times 4 \times 8 \text{ cm}^3$) de déchet traité, dans des récipients fermés et agités mécaniquement, avec un rapport massique solution de lixiviation/déchet de 10. Leur durée atteint douze semaines au cours desquelles les solutions sont renouvelées onze fois (après 4 h, 8 h, 1 j, 2 j, 3 j, 6 j, 12 j, 19 j, 33 j, 54 j et 82 j). A l'issue de chacune des onze séquences, une opération de filtration sur des filtres de porosité 0,45 μm est réalisée. Le pH est mesuré pour chaque filtrat considéré. Une fraction de ces filtrats est déshydratée à $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Le résidu sec obtenu est pesé. Ainsi est déduite la fraction solubilisée totale, c'est-à-dire tout élément confondu, par opposition à la fraction solubilisée par élément. Celle-ci est déterminée par analyse du filtrat par un spectromètre d'émission atomique, un spectromètre d'absorption atomique ou une électrode spécifique selon les éléments.

RÉSULTATS

Bilan matière

(Les résultats de la siccité des deux déchets traités sont présentés dans le tableau 2 et commentés ultérieurement.) A partir des résultats des analyses élémentaires du déchet brut, du ciment et du déchet traité, trois valeurs sont déterminées :

- D, la proportion de déchet brut dans le déchet traité est calculée à partir du rapport des teneurs des éléments provenant uniquement du déchet brut ;
- C, la proportion de ciment dans le déchet traité est calculée à partir du rapport des teneurs des éléments provenant uniquement du ciment ;
- E, la teneur (valeur expérimentale) des éléments provenant à la fois du déchet brut et du ciment est comparée à la valeur calculée T (« théorique ») à partir de la composition du déchet brut et du ciment et des proportions précédemment déterminées de déchet brut et de ciment dans le déchet traité.

Pour les deux déchets étudiés, quel que soit l'élément considéré, les valeurs de D sont identiques, aux incertitudes d'analyse près. De même, les valeurs de C sont identiques. Par ailleurs, le rapport D/C est conforme au rapport des proportions de déchet et de ciment employés au cours du traitement (cf. tableau I). Ces résultats permettent de dédui-

re que les éléments considérés se retrouvent intégralement dans le déchet traité. La concordance entre les valeurs de E et de T confirme les proportions de déchet brut et de ciment dans le déchet traité et surtout démontre la présence de l'intégralité du déchet brut dans ce dernier.

Le bilan matière du traitement des deux déchets étudiés montre que les éléments chimiques des deux réactifs de traitement, déchet et ciment, se retrouvent intégralement dans le déchet traité. Le procédé de traitement n'aboutit donc pas à un transfert de pollution.

Solidification

La solidification des deux déchets traités est essentiellement évaluée par deux critères : la résistance mécanique et le caractère massif.

Résistance mécanique

Les résultats de la résistance en compression à six mois de cure (dans des boîtes fermées et étanches) figurent dans le tableau 2.

Tableau 2 : Résistance et siccité des déchets traités

	Catalyseur usé	Charbon actif
Résistance (± 1 Mpa)	6 MPa	13 MPa
Siccité (± 2 %)	81 %	77 %

D'une part, les résistances obtenues sont très au-delà du seuil réglementaire d'acceptation d'un déchet en centre de stockage (1 MPa). Elles sont d'ailleurs relativement fortes compte tenu des faibles teneurs en ciment et des forts rapports déchet/ciment, notamment dans le cas du catalyseur usé traité (20 % de ciment et rapport déchet/ciment de 2,3).

D'autre part, les valeurs de siccité des déchets traités à six mois de cure permettent de déduire les taux d'hydratation du ciment à cette date. Dans le cas du catalyseur usé traité, une siccité de 81 % indique que le déchet humide contient 19 % d'eau libre, soit, par rapport à la teneur en eau incorporée pour le traitement, 14 % d'eau liée. Le rapport eau liée sur ciment anhydre est donc voisin de 0,70. Cette valeur anormalement élevée semble indiquer que d'autres hydrates que ceux formés à partir du ciment se sont développés. Cette hypothèse permet d'expliquer les valeurs élevées de la résistance en compression. Par ailleurs, l'observation et l'analyse de l'interface catalyseur/ciment, au sein du catalyseur usé traité, à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un analyseur X par spectrométrie à dispersion d'énergie corrobore cette hypothèse. En effet, des composés de structure différentes des deux réactifs, ciment et déchet, sont présents à l'interface (il semble que des hydrates soient formés à partir des éléments du catalyseur). Dans le cas du charbon actif traité, la siccité de 77 % indique que le taux d'humidité est de 23 % à six mois de cure donc la teneur en eau liée à cette date correspond à 5 %. Le rapport eau liée sur ciment anhydre voisin de 0,14 est équivalent aux valeurs rencontrées dans les bétons classiques, mélange de ciment et de granulats inertes chimiquement. Les taux d'hydratation du ciment et les résistances en com-

pression générées attestent du caractère solide et résistant des deux déchets traités.

Caractère massif

La capacité d'absorption en eau du déchet traité fournit des indications relatives au volume de vide accessible à l'eau au sein de la structure du déchet traité. Elle renseigne donc sur son caractère massif.

Tableau 3 : Capacité d'absorption en eau des déchets traités

	Catalyseur usé	Charbon actif
FS (% massique)	5,1 \pm 0,1	0,8 \pm 0,1
G (g)	0,047	0,016
CAE (% massique)	26 \pm 3	20 \pm 1
CAE (% volumique)	36 \pm 4	27 \pm 2

Une étude de la cinétique de l'absorption d'eau au cours du test montre que le phénomène est très rapide. La quantité d'eau absorbée n'évolue quasiment plus au-delà de 3 à 4 jours. La fraction volumique des déchets traités accessible à l'eau est élevée, elle atteste de la présence de nombreux vides dans leur structure.

Il est à noter également que la solubilisation et la délitescence des déchets traités se produisent essentiellement pendant les 3 à 4 premiers jours. Ce dernier phénomène quasiment insignifiant atteste d'une très faible dégradation mécanique du déchet traité après immersion dans une phase aqueuse. Le procédé de traitement employé aboutit à une solidification des deux déchets bruts étudiés. Toutefois, les déchets traités restent « poreux ». En cas de contact avec l'eau, la surface d'échange déchet/eau demeure importante. Au-delà de l'opération de solidification, le traitement doit donc assurer une stabilisation des polluants contenus dans les déchets bruts.

Stabilisation

Deux phénomènes peuvent être englobés dans cette appellation : la stabilisation à proprement parler, c'est-à-dire la transformation chimique d'une espèce en une forme moins soluble, et la rétention physique, soit le piégeage d'un élément au sein de la structure du déchet traité⁽¹¹⁾. Le test de solubilisation en fonction du pH pratiqué sur le déchet traité broyé permet d'évaluer la stabilisation chimique alors que les lixiviations pratiquées sur le déchet traité solide conduisent à mettre en évidence la stabilisation physique.

Stabilisation chimique

Avant d'évaluer l'effet de stabilisation chimique du traitement, il est à noter que le pH au sein du déchet traité est extrêmement élevé initialement (milieu très basique).

Pour chaque élément polluant, les courbes de solubilisation en fonction du pH du déchet brut et du déchet traité sont superposées. Dans la gamme de pH correspondant à des milieux basiques, neutres et faiblement acides, quatre cas de figure se présentent selon l'élément considéré (X).

- Cas I : l'élément est sous une forme plus soluble au sein

du déchet traité qu'en celui du déchet brut ;

- Cas II : la solubilité relative de l'élément est identique au sein du déchet traité et du déchet brut ;
- Cas III : l'élément est sous une forme moins soluble au sein du déchet traité qu'en celui du déchet brut.

Dans ce dernier cas, la diminution relative du niveau de solubilisation de l'élément peut être expliquée par deux phénomènes.

– Cas IIIa : l'élément se solubilise au cours du test puis précipite en présence d'autres éléments passés en solution, il n'est pas réellement stabilisé chimiquement au sein du déchet traité ;

– Cas IIIb : l'élément est retenu dans la matrice ciment par piégeage mécanique, précipitation, adsorption ou intégration, seule une destruction de la matrice ciment par diminution drastique du pH permet de libérer l'élément en solution, ce dernier est stabilisé chimiquement au sein du déchet traité. Dans le cas du catalyseur usé, les éléments alcalins et le fer présentent le comportement décrit par le cas II. La différence des niveaux de solubilisation s'explique par la « dilution » du déchet brut dans le déchet traité. Le soufre est sous une forme dont la solubilité en fonction du pH est moindre après traitement selon le cas IIIa. Il ne semble pas réellement stabilisé chimiquement dans le déchet traité. En ce qui concerne le vanadium, son comportement est parfaitement décrit par le cas IIIb. Cet élément est stabilisé chimiquement. Conformément aux données bibliographiques, il semble intégré dans des hydrates du ciment.

Dans le cas du charbon actif, le traitement entraîne une augmentation de la solubilité relative des éléments alcalins (cas I). Le traitement n'apporte pas de modification à la solubilité relative du fer, il est déjà stable chimiquement. En effet, cet élément n'est soluble que pour des pH très bas, soit des conditions telles que la matrice ciment du déchet traité est complètement détruite. L'iode présente une solubilité relative équivalente avant ou après traitement (cas II). Il n'est pas stabilisé chimiquement.

Tableau 4 : pH et fraction solubilisée totale après 12 semaines de lixiviation à l'eau déminéralisée

	Catalyseur usé	Charbon actif
pH (lixiviation à l'eau déminéralisée)	11,6 ± 0,2	11,9 ± 0,2
pH (lixiviation au milieu alcalin artificiel)	12,8 ± 0,2	12,8 ± 0,2
Fraction solubilisée totale en % massique (lixiviation à l'eau déminéralisée)	5,3 ± 0,2	2,1 ± 0,2

Stabilisation physique

Les lixiviations, quelle que soit la solution employée, aboutissent rapidement à une stabilisation du pH des lixiviats. La valeur de celui-ci dépend de la nature du déchet lorsque la solution est l'eau déminéralisée, elle dépend de la solution de lixiviation lorsqu'il s'agit du milieu alcalin artificiel.

La fraction solubilisée totale dans l'eau déminéralisée est liée globalement à la capacité d'absorption en eau du déchet traité. Les résultats pour les déchets étudiés sont présentés dans le tableau 4.

L'étude de la solubilisation dans l'eau déminéralisée par élément au cours du temps montre essentiellement deux comportements. Soit la solubilisation est liée au pH du milieu, soit elle dépend de la taille et de la structure du réseau poreux. Dans ce dernier cas figurent les éléments les plus fortement solubilisés à l'issue des douze semaines de test. Ce résultat confirme donc la corrélation entre la fraction solubilisée totale dans l'eau déminéralisée et la capacité d'absorption en eau du déchet traité.

Tableau 5 : Fractions solubilisées cumulées après 12 semaines de lixiviation à l'eau déminéralisée

Élément	Catalyseur usé		Charbon actif		Élément
	FSI2	courbe	FSI2	courbe	
K	30 à 50 %	B	1‰	A	Fe
Na	60 à 80 %	A	80 à 90 %	A	I
S	30 %	B	95 %	A	K
V	7 %	A	50 à 60 %	B	Na

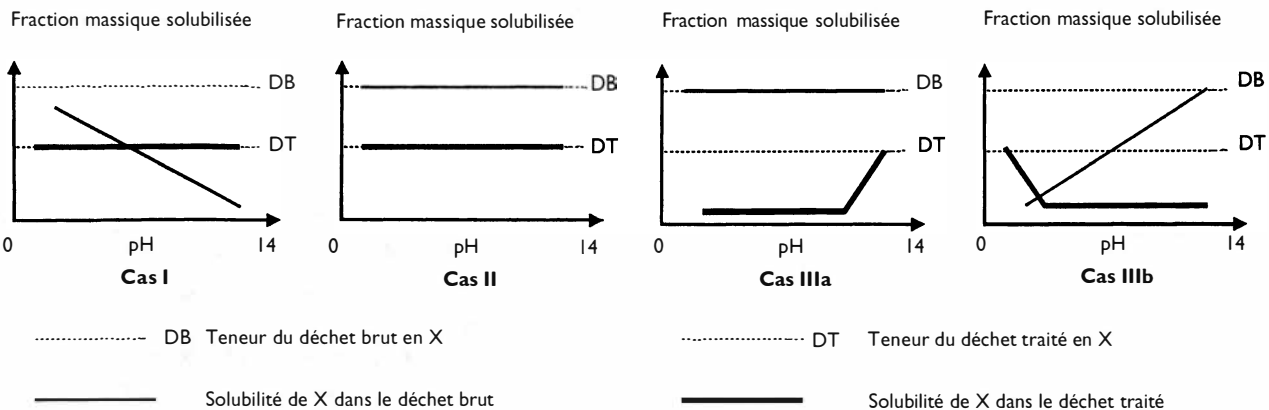


Figure 1 : Comparaison de la solubilisation relative d'un élément X au sein du déchet brut et du déchet traité - 4 cas de figure



Figure 2 : Fraction cumulée d'un élément solubilisé par lixiviation à l'eau déminéralisée du déchet traité

Selon les éléments, les courbes de solubilisation dans l'eau déminéralisée en fonction du temps présentent deux aspects (courbes A et B sur la figure 2).

La courbe A présente un palier, la solubilisation est quasi-nulle à la fin du test. La courbe B, par contre, décrit le comportement d'un élément dont la solubilisation perdure à la fin du test.

Le tableau 5 regroupe les résultats des fractions solubilisées après les douze semaines de lixiviation (FS12) et l'allure de la courbe par élément pour les deux déchets étudiés.

Catalyseur usé traité

Après douze semaines de lixiviation à l'eau déminéralisée :

- au-delà de la grande fraction de potassium et de soufre déjà en solution, la solubilisation continue, ces éléments ne sont pas stabilisés physiquement ;

- la majeure partie du sodium est solubilisée dans les premières semaines du test d'où une faible solubilisation à la fin du test, le sodium n'est pas stabilisé physiquement ;

- une faible fraction de vanadium est en solution et le phénomène de solubilisation est devenu quasi-inexistant, ce résultat confirme la stabilisation chimique du vanadium.

L'étude de la solubilisation dans le milieu alcalin artificiel montre que la teneur en éléments solubilisés présents initialement dans le milieu et son pH élevé conduisent à une diminution de la solubilisation pour le soufre et le vanadium. L'hypothèse d'un stockage dans une alvéole spécifique aux déchets traités par liant hydraulique semble donc améliorer les effets de stabilisation des éléments.

Charbon actif traité

Après douze semaines de lixiviation à l'eau déminéralisée :

- une infime fraction de fer est en solution et le phénomène de solubilisation est quasi-inexistant, ce résultat confirme la « stabilité chimique » du fer ;

- la majeure partie de l'iode et du potassium est solubilisée dans les premières semaines du test d'où finalement une solubilisation quasi-nulle, l'iode et le potassium ne sont pas stabilisés physiquement ;

- au-delà de la grande fraction de sodium déjà en solution, la solubilisation continue, cet élément n'est pas stabilisé physiquement.

Les tests de lixiviation à moyen terme ont confirmé les conclusions du test de solubilisation en fonction du pH concernant la stabilisation chimique. Ils ont également montré qu'il n'existait pas de stabilisation physique des éléments des deux déchets étudiés.

DISCUSSION

Analyse critique des tests existants

Les tests discutés sont issus de la procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification utilisant des liants hydrauliques proposée par l'Ademe, procédure dont s'inspire les tests présentés dans cette étude.

Étape 3.2 : Capacité d'absorption en eau dynamique

- Le rythme de changement des solutions pendant la première journée (10 min, 15 min, 15 min, 20 min, 30 min, 30min, 1 h, 2 h, 4 h, 15 h) est irréalisable. Compte tenu du temps de filtration et de renouvellement de la solution et de leur variation, chaque séquence doit être espacée de 30 minutes minimum pour obtenir des durées d'immersion reproductibles ;

- La formule de calcul de la CAE proposée ne s'applique qu'aux déchets pour lesquels la perte de masse par solubilisation ou/et par délitescence pendant l'immersion est négligeable. L'objectif du test étant de renseigner sur la surface d'échange entre le déchet et l'eau, la masse d'eau absorbée doit être rapportée à la masse du déchet à l'issue du test. La formule employée au cours de notre étude s'applique aux déchets de solubilisation et délitescence aussi bien faibles que fortes. L'expression « Capacité d'absorption en eau » ne semble pas suffisamment précise par rapport à l'objectif du test du même nom et conduit à diverses interprétations.

Étape 5 : Sensibilité des « déchets stabilisés » aux agents extérieurs

- L'étude de la sensibilité du déchet à traiter au contexte chimique imposé par la matrice consiste à mettre en présence le déchet à traiter et les éléments solubles du liant hydraté et solidifié (test de lixiviation du déchet par des lixiviats de la matrice de traitement) alors que lors du traitement le

déchet est en présence de la quasi-totalité des éléments du liant anhydre en cours d'hydratation. Ce test ne reproduit pas les conditions au cours du traitement. Il ne permet notamment pas de prévoir l'intégration ou l'adsorption d'un élément dans la matrice liante. Il donne cependant des indications sur la stabilisation d'un élément par précipitation avec des éléments du liant ;

– Sur un plan pratique, la préparation d'un lixiviat de la matrice liante nécessite beaucoup d'opérations : broyage de la matrice résistante (liant solidifié sans déchet), lixiviation puis filtration de la solution obtenue (filtration sous vide de plus en plus ardue du fait de la solidification progressive du liant). De plus, la solution est à la limite de la saturation en certains éléments, elle se conserve donc très mal. Pour obtenir une qualité de solution reproductible, il est nécessaire d'effectuer cette préparation avant chaque lixiviation du déchet.

– Enfin, entre les lixiviations successives du déchet à traiter ou du déchet traité, il est particulièrement difficile de récupérer la totalité du solide broyé très finement. Compte tenu de la faible taille de l'échantillon préconisé (25 g), cette difficulté induit des incertitudes supplémentaires sur les résultats des fractions extraites par lixiviation pour chaque élément du déchet.

Étape 6 : Étude du comportement à la lixiviation à moyen terme

– Il ne s'agit pas ici d'entrer dans le débat de la validité de la transposition par un changement d'échelle simple des résultats de lixiviation obtenus sur un échantillon de laboratoire pendant une courte durée à ceux qui seraient obtenus sur un solidifié de taille industrielle pendant une longue durée. Il est par contre important de préciser que l'objectif du test et la formule de changement d'échelle proposée nécessitent de pouvoir évaluer la surface de transfert de matière d'un échantillon de déchet traité. Celle-ci n'est pas assimilable à la surface de l'échantillon dans le cas d'une matrice poreuse (cas des matrices à base de liants hydrauliques) ou/et dans le cas de déchets poreux.

De manière générale, les procédures de tests de lixiviation mentionnent la nécessité d'acidifier les solutions obtenues pour les conserver. Il semble important de rappeler que la méthode de conservation des solutions dépend des analyses envisagées.

Méthodologie d'évaluation de la stabilisation d'un déchet

A l'issue de l'étude et compte tenu de l'analyse critique des tests pratiqués, la méthodologie d'évaluation proposée se découpe en quatre parties.

Bilan matière du traitement

Il requiert les résultats d'analyse élémentaire du déchet à traiter, du liant et des éventuels additifs, et du déchet traité. Les opérations à effectuer sur ces résultats consistent à :

– calculer D pour chaque élément du déchet à traiter et comparer les valeurs obtenues ;

– calculer C pour chaque élément du liant et des additifs et comparer les valeurs obtenues ;

– comparer le rapport D/C au rapport des proportions de déchet et de liant introduits dans le mélange pendant le traitement ;

– comparer la valeur E à la valeur calculée T pour chaque élément commun au déchet à traiter et au liant.

Résistance mécanique et caractère massif du déchet traité

La résistance à la compression du déchet traité est comparée au seuil d'acceptation d'un déchet en centre de stockage et aux résistances d'un béton classique.

La siccité (S %) permet de déduire le taux d'hydratation du liant à une date donnée :

$$\frac{\text{Eauliée}}{\text{Ciment}} = \frac{E - (100 - S)}{C}$$

E et C désignent les pourcentages d'eau et de liant introduits dans le mélange pendant le traitement.

L'évolution du taux d'hydratation du liant renseigne sur l'augmentation progressive de la résistance mécanique du déchet traité.

La détermination de la capacité d'absorption en eau par la formule proposée permet de connaître le volume d'eau qui peut effectivement occuper le déchet. La cinétique du phénomène d'absorption est plus particulièrement intéressante pour les éléments non stabilisés chimiquement ou physiquement.

Stabilisation chimique d'éléments du déchet au sein de la matrice liante

Elle est évaluée par le test de solubilisation en fonction du pH, pratiqué sur le déchet à traiter puis sur le déchet traité. Ce test présente des avantages par rapport à l'étude de la sensibilité du déchet aux agents extérieurs proposée par l'Ademe :

– une seule séquence de lixiviation par échantillon de déchet est nécessaire ;

– les résultats ne s'interprètent pas en terme de dynamique d'extraction mais bien en efficacité du procédé de traitement à stabiliser l'élément considéré.

Stabilisation physique d'éléments du déchet au sein de la matrice liante

Après des lixiviations successives, la dynamique d'extraction et la fraction extraite permettent pour chaque élément d'évaluer leur rétention physique au sein de la matrice liante. La comparaison entre les résultats obtenus par lixiviation des déchets dans l'eau déminéralisée et dans le milieu alcalin artificiel met en évidence l'effet d'un milieu aqueux concentré sur cette rétention.

CONCLUSION

Deux déchets industriels, un catalyseur usé et un charbon actif, ont subi un traitement de stabilisation/solidification par un liant hydraulique. Le procédé de traitement appliqué

a été évalué sur la base de la procédure d'évaluation approfondie des procédés de stabilisation/solidification établie par l'Ademe.

L'étude présentée dans cet article a permis de proposer des modifications théoriques et pratiques à cette procédure notamment les étapes concernant la capacité d'absorption en eau des déchets traités, leur sensibilité aux agents extérieurs et l'étude de leur comportement à la lixiviation à moyen terme.

Au-delà de l'analyse critique, cet article propose une méthodologie, simple et concrète, d'évaluation de la stabilisation d'un déchet. Celle-ci se divise en quatre parties : le bilan matière du traitement, le caractère massif du déchet traité, la stabilisation chimique et la stabilisation physique d'éléments du déchet au sein de la matrice liante.

Une meilleure évaluation du comportement d'un déchet stabilisé/solidifié dans le temps permet d'envisager les conditions de l'amélioration des procédés de stabilisation/solidification. Dans le cas du catalyseur usé, nous avons ainsi mis au point un procédé au cours duquel la stabilisation chimique du polluant par intégration dans les hydrates du liant est avérée. En ce qui concerne le charbon actif, nous avons démontré qu'un traitement par liant hydraulique n'autorise qu'une rétention physique des polluants. La méthodologie proposée peut également constituer une base d'étude de la réutilisation des déchets auxquels les procédés de stabilisation/solidification donnent naissance.

* **Christelle Sing, Pierre Moszkowicz**

Laepsi Insa - 20 avenue Albert Einstein - 69621 Villeurbanne cedex

** **Frédéric Perié,**

Groupement de recherches de Lacq - Elf Aquitaine - BP 34 - 64170 Lacq

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés grâce à l'appui financier et technique du Groupement de Recherches de Lacq - Elf Aquitaine et l'Ademe.

Bibliographie

- Arrêtés du 18 février 1994. Journal officiel de la République Française, 26 avril 1994, NOR : Env9430072A et 3A, p. 6117-24.
- Freeman H.M., Harris E.F. (Eds). *Solidification/Stabilization of Organics and Inorganics*. In : Hazardous waste remediation - Innovative treatment technologies. Pennsylvania (USA), 1995. p. 261-274.
- Wruss W., *Entsorgung und Bindung von Schadstoffen durch Verfestigung mit Zement. Zement und Beton*, 1993, N° 1, p. 7-10.
- Bouchelaghem A., Cojan J.Y., Evers G., Bottero J.Y., *Solidification/Stabilisation des déchets industriels spéciaux - Application aux Refiom. TSM - L'eau*, 1992, N° 10, p. 471-476.
- Eyraud P., Tenière C., *Stabilisation/solidification d'un déchet poreux par un liant hydraulique, Influence de la granulométrie sur la qualité du produit solidifié - Test industriel*. In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, 1997. p. 213-217.
- Kavanagh M., Cheeseman C.R., Perry R., *Cement solidification of natural zeolites loaded with heavy metals*. In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, 1997. p. 126-132.
- Mehu J., *Évaluation environnementale des procédés de stabilisation des déchets : les interactions entre réglementation, normalisation et recherche*. In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, 1997. p. 21-26.
- Mayeux, V. *Évaluation des procédés de stabilisation : la démarche française*. In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, 1997. p. 429-435.
- Van Der Sloot H.A., *Environmental efficiency of immobilization techniques for wastes in relation to utilization and disposal*. In : Actes du congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets ; Grenoble ; Société Alpine de Publications, 1997. p. 327-337.
- Sing-Tenièrre C., *Étude des procédés de stabilisation/solidification des déchets solides poreux à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux*. Thèse : Doctorat ès Sciences : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998. 228 p.
- London C., Navarro A., *Les déchets*. Lamy environnement. Paris : Lamy SA, 1997, pagination multiple.

Déchets et Design
Les ambassadeurs du futur



Gérard Bertolini

Rapprocher déchet et design peut paraître singulier. Pourtant, le déchet intervient comme mécanisme de rappel ; au-delà, il interpelle les designers, et plus largement les créateurs. De plus en plus, ils devront avoir une démarche prospective, anticipatrice, préventive, remettre en cause la conception des produits pour mieux tenir compte de l'après-usage et des préoccupations environnementales, qui constituent des valeurs d'avenir.

Et puis, une fois n'est pas assez. Réemploi, réutilisation, recyclage, boucles et cascades, les produits doivent devenir des re-produits, les créateurs des re-créateurs.

Enfin, le produit doit être efficace dans sa mission, ainsi que dans sa démission. Pour les déchets ultimes (à réduire autant que possible), leur concours peut là encore être précieux.

Pour libérer l'avenir, le design doit investir le champ du déchet nous dit Gérard Bertolini, économiste, directeur de recherche au CNRS et spéculateur sur l'avenir des déchets.

Format 15,5*24 - 204 pages - 179 F TTC franco de port
(169,67 F HT - TVA 5,5 % : 9,33 F)

SAP - 7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble
Tél. 04 76 43 28 64 - Fax 04 76 56 94 09