

IMMOBILISATION DES DECHETS RICHES EN METAUX LOURDS DANS LA STRUCTURE DES MATERIAUX CIMENTAIRES : CAS DES DECHETS DE L'UNITE SANIAK

C. BELEBCHOUCHE¹, K. MOUSSACEB², A. HAMMOUDI³ & A. TAHAKOURT⁴

¹Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions LMDC, Université des frères Mentouri,
Constantine 1, 25000 Constantine, belebchouche_c@hotmail.fr

²Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés LTMGP, 06000 Bejaia,
karimmoussaceb@yahoo.fr

³Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés LTMGP, 06000 Bejaia,
abdelkader_hammoudi@hotmail.com

⁴Laboratoire de Génie de la Construction et Architecture LAGC, 06000 Bejaia,
abdelkader.tahakourt@univ-bejaia.dz

ABSTRACT

Cette étude, porte sur l'utilisation du ciment CEM I comme agent de fixation des métaux lourds contenus dans les déchets ultimes de l'unité SANIAK de l'industrie Algérienne. Pour ce faire, des pâtes cimentaires ont été utilisées avec différents rapports déchet/ciment. La résistance en compression des formulations étudiées a été évaluée à 7 jours ainsi qu'à 28 jours de cure. Les formulations étudiées ont été soumises au test de lixiviation sur monolithe (TLM) pour évaluer l'efficacité d'immobilisation des métaux lourds dans la structure des matériaux cimentaires. L'analyse DRX a été employée pour illustrer les nouvelles phases formées dans les matériaux dopés par le déchet. Les résultats obtenus pour le test TLM montrent l'efficacité d'immobilisation des métaux lourds par le ciment. L'analyse DRX montre la formation de nouvelles phases complexes dans les matériaux dopés par le déchet ce qui justifie la rétention des métaux lourds dans la structure des matériaux cimentaires.

Key Words: *Métaux Lourds, Ciment CEM I, Immobilisation, Test TLM, Analyse DRX.*

NOMENCLATURE

Symboles :

L Volume du lixiviant, cm³

S Surface du monolithe, m²

1. INTRODUCTION

L'activité industrielle dans différents domaines génère différents types de déchets, parmi ces déchets, les Déchets Ultimes Dangereux [1]. Un déchet ultime est un résidu qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux [2]. Cependant, ces déchets ne cessent pas à s'accroître en quantité et deviennent une source de danger pour la vie des êtres humains et l'environnement. Toutes ces menaces ont permis l'essor des techniques de traitement afin de restaurer un

environnement verdoyant, parmi ces techniques : le chaulage, la vitrification et l'immobilisation par les liants hydrauliques notamment le ciment Portland [3].

L'immobilisation des déchets ultimes par le ciment s'avère la plus utilisée dans le monde pour le traitement final des déchets dangereux en raison de leurs avantages : coût économique faible et la facilité de mise en œuvre. Le procédé d'immobilisation combine deux fonctions différentes [4]:

- La stabilisation, qui se traduit par une fixation chimique des polluants : consiste à rendre les polluants sous une forme stable, peu soluble et peu mobilisable par l'environnement ;
- Et la solidification, qui se traduit par la transformation du résidu traité (pulvérulent, pâteux, granuleux...etc.) en une matrice peu poreuse, peu perméable et de propriété mécanique relativement élevée (solide massif).

Les déchets immobilisés par le ciment peuvent représenter une source de pollution dans le milieu de stockage. La pollution provoquée par ces déchets immobilisés impose une durabilité sur des périodes longues jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés permettant une valorisation avantageuse dans le futur, car ces déchets stabilisés/solidifiés sont influencés non seulement par les chargements mécaniques mais aussi par l'environnement (gel-dégel, pluie acide, eaux salines et agressives ...etc.) [5], d'où, une caractérisation à la lixiviation est nécessaire pour prédire l'immobilisation de ces déchets traités à long terme.

Les déchets générés par l'unité SANIAK (Société de Fabrication d'Accessoires Industriels et Sanitaires) sont classés comme déchet industriel ultime et doivent être caractérisés en détail selon la réglementation en vigueur. Selon la norme en vigueur (normes Algériennes), si le déchet est classé comme dangereux, les propriétaires d'installations ne sont pas autorisés à l'éliminer ou de le mettre dans les décharges municipales de déchets solides, sauf s'ils sont immobilisés [2].

Dans cet article, nous allons effectuer, dans un premier temps, une caractérisation approfondie sur les déchets de l'unité SANIAK. Dans un deuxième temps, nous nous consacrons à l'étude de la faisabilité d'immobilisation de ces déchets par les liants hydrauliques (ciment Portland) afin de prédire la pérennité du confinement des métaux lourds toxiques à l'intérieur de la matrice cimentaire.

2. METHODES EXPERIMENTALES

Les formulations étudiées dans cette étude sont à base de ciment Portland CEM I et du déchet de l'unité SANIAK. Le rejet de l'unité SANIAK est obtenu dans la zone d'épuration sous forme des boues friables après filtration à haute pression des eaux d'argentage traitées par les acides et les alcalins. La composition chimique élémentaire du déchet a été déterminée par la mise en solution par attaque acide selon la norme NF X31-147 [6]. L'immobilisation du déchet de l'unité SANIAK a été effectuée par le ciment CEM I avec un rapport eau/ciment égal à 0.5, pour favoriser le relargage des éléments chimiques [7], et pour différents rapports déchet/ciment. Les formulations confectionnées dans cette étude sont présentées dans le tableau 1.

Formulation	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6
Ciment (g)	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Eau (g)	675	675	675	675	675	675
Déchet (g)	0	135	270	405	540	675
Rapport (déchet/ciment)	0%	10%	20%	30%	40%	50%

TABEAU 1. Formulations des pâtes de ciment

Les mélanges à base de ciment ont été moulés pour préparer des éprouvettes avec des dimensions de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ pour les essais mécaniques à 7 jours ainsi qu'à 28 jours et des éprouvettes de $8 \times 8 \times 21 \text{ cm}^3$ pour préparer des blocs monolithiques pour le test TLM. La résistance mécanique à la compression a été réalisée sur une presse de type 65-L11M2 selon la norme EN196-1[8]. Le test de lixiviation sur monolithe TLM a été utilisé pour évaluer la quantité disponible lixiviable des métaux lourds dangereux qui pourra être solubilisée et susceptible d'être relargués dans l'environnement lors du contact avec le lixiviant jusqu'à ce que son épuisement soit atteint.

Pour le test TLM [9], un bloc monolithique de dimensions connues est mis en contact avec une solution de lixiviation de volume fixe. Le lixiviant est renouvelé à des durées de contact choisies de manière à pouvoir déterminer l'intensité et la dynamique de relargage de certains éléments par l'analyse des lixiviats obtenus. A chaque renouvellement de la solution de lixiviation, le ratio Liquide/Surface (L/S) est maintenu constant sur le long du test, $L/S = 10 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. Les cubes monolithiques soumis à la lixiviation sont obtenus par tronçonnage à sec des éprouvettes de $8 \times 8 \times 21 \text{ cm}^3$ de manière à obtenir des cubes d'arêtes de 4 cm. L'expérience est réalisée à température ambiante ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) et à l'abri de la lumière. Le rythme de changement des solutions est imposée par les temps de contact matrice/solution de 6 h, 18 h, 1j, 2 j, 5 j, 7 j, 20 j et 28 jours, soit un total de 64 jours de lixiviation continue, cette durée est l'équivalent de 96 ans de lixiviation à l'échelle réelle. A la fin du test, on obtient huit solutions de lixiviation à caractériser pour calculer le pourcentage des métaux lourds relargués. Le lixiviant utilisé dans cette étude est l'eau déminéralisée.

Un diffractomètre de type X'Pert PRO PANalytical a été utilisé pour l'analyse des matériaux étudiés (sous forme de poudres fines $< 100 \mu\text{m}$) dont les conditions de mesures sont les suivantes : $2^\circ < 2\theta < 100^\circ$ et un pas de $0,017^\circ$. Les diffractogrammes sont traités avec le logiciel X'Pert HighScore pour la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé avant et après l'incorporation du déchet dans le mélange.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le déchet de l'unité SANIAK a été caractérisé par la mise en solution par attaque acide à l'état brut, afin de déterminer son potentiel polluant. Les résultats obtenus sur la matière brute sont consignés dans le tableau 2.

Elément	Concentration (mg/kg)	Norme [6] (mg/kg)	Elément	Concentration (mg/kg)	Norme [6] (mg/kg)
Ni ²⁺	345.1	50	Fe ²⁺	0.837	-
Pb ²⁺	145.6	50	Mg ²⁺	0.009	-
Cr ³⁺	59.17	50	Na ²⁺	1.758	-
Cu ²⁺	0.079	-	Ca ²⁺	632.5	-
Zn ²⁺	0.002	250	K ⁺	0.038	-
As ³⁺	0.052	10	Cr ^{VI+}	0.156	5
Hg ⁺	-	5	Ag ⁺	99.36	-

TABLEAU 2. Composition chimique élémentaire du déchet de l'unité SANIAK

Les résultats enregistrés dans le tableau 2 montrent que les concentrations moyennes des métaux lourds dangereux, à savoir: le nickel, le chrome et le plomb, sont très importantes et dépassent de très loin les normes exigées par la réglementation en vigueur [6]. A travers cette caractérisation chimique, on conclut que ce déchet est classé comme déchet dangereux, toxique et ultime. A cet effet, le déchet de l'unité SANIAK doit subir un traitement d'immobilisation par le ciment afin de diminuer son potentiel polluant. Une fois les formulations pâtes ont été confectionnées selon le protocole expérimental, les matériaux obtenus après une période de cure de 7 et 28 jours ont subi un tas de tests. Les résultats obtenus sont illustrés dans ce qui suit.

Les résistances à la compression des formulations confectionnées ont été déterminées à 7 jours ainsi qu'à 28 jours de cure. La figure 1 représente l'évolution de des résistances mécaniques des formulations confectionnées en fonction de la quantité du déchet.

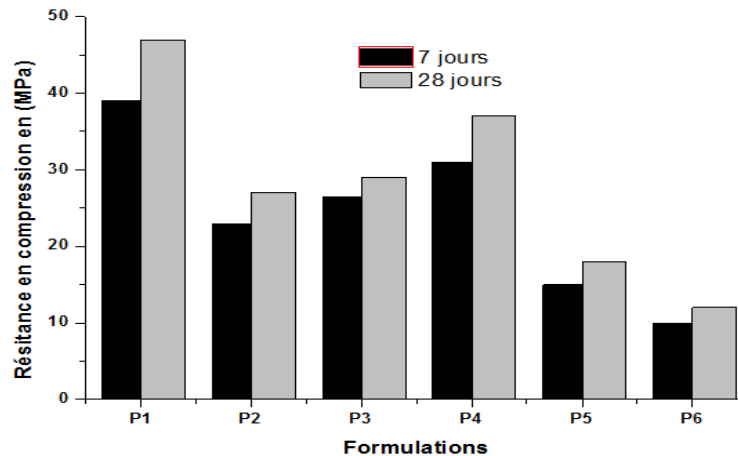


FIGURE 1. Evolution de la résistance mécanique des formulations confectionnées

Les résistances des éprouvettes des formulations confectionnées sont supérieures à celle recommandée par la norme XP X 31-211 [6] qui est égale à 1MPa. Il a été observé que le matériau témoin présente une résistance mécanique plus élevée par rapport aux formulations dopées par le déchet. En général, Il parut que la résistance des formulations étudiées augmente avec la quantité du déchet jusqu'à un point maximale, cette augmentation est due à la présence du nickel et du chrome en grande quantité dans le déchet qui accélère l'hydratation du C_3S dans les formulations dopés par le déchet [10-11]. Au-delà d'un pourcentage de 30%, on enregistre une chute de résistance en fonction de l'augmentation de la quantité du déchet et cela est dû l'excès de la quantité de déchet dans le matériau qui empêche la formation de la portlandite et le silicate de calcium hydraté C-S-H qui confèrent une meilleure résistance mécanique aux matériaux.

Le test de lixiviation sur monolithe TLM a été réalisé sur les matrices cimentaires âgées de 28 jours dont le but de suivre le pourcentage retenu des éléments polluants immobilisés par le ciment. Les résultats obtenus sont représentés dans tableau 3.

Désignation	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	P 6
Pb ²⁺ (%)	-	80.03	85.71	88.94	46.55	23.52
Cr ³⁺ (%)	-	84.42	90.70	95.32	61.44	42.15

Ni ²⁺ (%)	-	72.18	73.04	79.64	53.22	37.37
----------------------	---	-------	-------	-------	-------	-------

TABLEAU 3. Taux des métaux lourds retenus après le test TLM

Les résultats du tableau 3 montrent l'absence des métaux lourds dans la formulation témoin, ceci justifie l'inexistence des métaux lourds dans le ciment utilisé.

D'après les résultats du tableau 3, on observe que les concentrations en métaux lourds dans les formulations dopées par le déchet ont été diminuées par rapport aux concentrations des éléments relargués à partir du déchet brut. La formulation P 4 présente les meilleurs pourcentages en métaux lourds retenus, ils sont de l'ordre de 88.94%, 95.32% et 79.64% pour le Pb⁺², le Cr⁺³ et le Ni⁺² respectivement.

A cet effet, on conclut que le procédé d'immobilisation des métaux lourds par le ciment CEM I appliqué sur le déchet brut de l'unité SANIAK a permis de diminuer considérablement le caractère polluant et le relargage des métaux lourds toxiques vers le milieu environnant. Afin de mieux illustrer le mécanisme d'immobilisation des métaux lourds dans la structure des matériaux cimentaires, une analyse DRX a été réalisée sur la formulation témoin (P 1) et la meilleure formulation sélectionnée lors le test TLM (P 4). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 2.

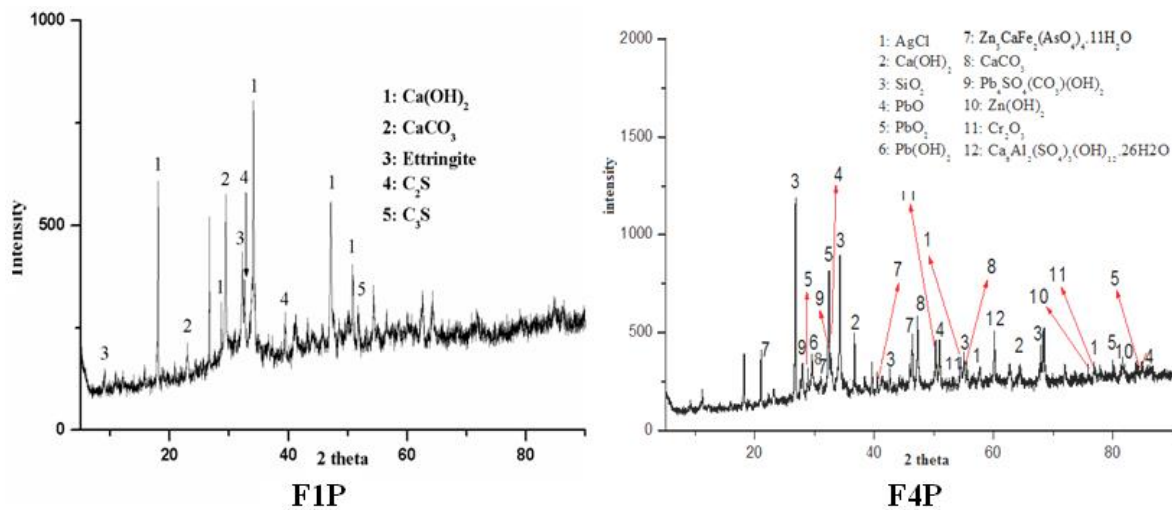


FIGURE 2. Analyse DRX du F1P et F4P

L'analyse DRX des échantillons sélectionnés montre la présence de la portlandite Ca(OH)₂, et l'ettringite qui sont le résultat de réactions d'hydratations. L'alite (C₃S) et la bélite (C₂S) ont été observés indiquant la présence des grains de ciment anhydre. Zn(OH)₂ et Pb(OH)₂ ont été détectés grâce à la solution basique présente pendant l'hydratation du ciment qui favorise la substitution du calcium avec le zinc et le plomb [12]. Aussi, elle montre la présence du Nickel, du Chrome, du Plomb et du Zinc sous formes complexes dans la structure des matériaux expliquant la formations de nouvelles phases complexes qui diffèrent à celles détectées dans la formulation témoin, ce changement des phases est dû à l'effet de l'hydratation du ciment. Ces conclusions obtenues reflètent l'efficacité du procédé utilisé dans le piégeage et l'immobilisation des métaux lourds à l'intérieure des formulations confectionnées, ce phénomène réduit considérablement le caractère polluant du déchet brut de l'unité SANIAK.

4. CONCLUSIONS

L'exploitation des résultats des tests appliqués sur le déchet et les matériaux obtenus par le procédé utilisé, nous permet de tirer les conclusions suivantes:

- La caractérisation du déchet par la mise en solution par attaque acide montre que le déchet de l'unité SANIAK contient des concentrations importantes de nickel, de chrome et de plomb. De ce fait, le déchet brut de l'unité SANIAK est classé comme un déchet ultime dangereux et doit subir un traitement d'immobilisation par ciment CEM I afin de réduire son caractère polluant ;
- La formulation témoin (sans l'ajout de déchet) a présenté de meilleures résistances mécaniques par rapport aux formulations dopées par le déchet. Cependant, les résistances des formulations dopées par le déchet restent supérieures à celle recommandée par la norme XP X 31-212 ;
- Les résultats obtenus en termes de quantités des métaux lourds retenus pendant 64 jours (test normalisé équivalent à 96 ans de relargage) par rapport au contenu total du déchet à l'état brut, démontrent l'efficacité du procédé adopté pour l'immobilisation des métaux lourds contenus dans le déchet de l'unité SANIAK par le ciment CEM I ;
- L'analyse des matériaux par DRX nous a permis d'identifier les principales phases du ciment hydraté (portlandite et ettringite), ainsi l'apparition des métaux lourds sous forme des phases complexes pour les matériaux dopés par le déchet, ceci justifie les résultats obtenus lors le test TLM.

REFERENCES

- [1] E. Koller, *Traitement des pollutions industrielles Eau. Air. Déchets. Sols. Boues*, 2^{ème} édition, Dunod, 2009.
- [2] Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement-Algérie, *Principaux textes législatifs et réglementaires*, 2014.
- [3] A. Bouchelaghem, and M.C. Magnié, Inertage et mise en forme des déchets industriels, *Les techniques de l'ingénieur*, Doc. J 3 968, 2001.
- [4] R. Barna, and D. Blanc, Stabilisation-solidification des déchets, *Les techniques de l'ingénieur*, Doc. G 2 080, 2011.
- [5] M. Alexander, A. Bertron, and N. De-Belie, *Performance of cement-based materials in aggressive aqueous environments*, RILEM TC 211-PAE Springer, 2013.
- [6] NF X31-211, *Caractérisation du déchet-Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification*, AFNOR, 2012.
- [7] R. Malviya and R. Chaudhary, Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 267-76, 2006.
- [8] NF EN196-1, *Méthodes d'essais des ciments: Partie 1: détermination des résistances mécaniques*, AFNOR, 2006.
- [9] NEN 7375:2004, *Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials: determination of leaching of inorganic components with the diffusion test 'the tank test' based on a translation of the Netherlands Normalisation Institute Standard*, Environment Agency, 2005.
- [10] M.A. Trezza, and A.N. Scian, Waste with chrome in the Portland cement clinker production, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 188-96, 2007.

- [11] E.E. Hekal, W.S. Hegazi, E.A. Kishar, and M.R. Mohamed, Solidification/stabilization of Ni(II) by various cement pastes, *Construction and Building Materials*, 25, 109-14, 2011.
- [12] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, and M. Mbonimpa, Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, *VertigO*, 7, Article numéro 2, 2006.