

Modélisation et évaluation des performances du procédé de Stabilisation/Solidification (S/S) du Cr (VI) par le test TCLP

K. Moussaceb¹, Ch. Belebchouche¹, A. Ait-Mokhtar²

¹ Université A/MIRA Bejaia- Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés -Route Targa-Ouzemour- Bejaia- 6000 –Algérie.

² Université de La Rochelle –LaSIE –Avenue Michel Crépeau -17042 La Rochelle Cedex 1.

Abstract- Cet article porte sur l'étude de relargage du Cr(VI) stabilisé/solidifié par le liant hydraulique, type ciment CEM-IIA 42.5 de Ain Elkebira – Algérie, dans un milieu acide à 28 jours de cure. Trois mortiers ont été préparés avec des pourcentages massique différents du Cr₂O₃ à savoir 0.6%, 0.96% et 1.2%. La caractérisation par la diffraction des rayons X indique que le chrome accélère le processus d'hydratation des mortiers par rapport à échantillon témoin. Dans l'intervalle étudié [0.6%-1.2%], l'augmentation du pourcentage du Cr₂O₃ dans les matrices cimentaires induit l'augmentation des résistances mécaniques des mortiers. La lixiviation du Cr(VI) au cours du test Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) et l'efficacité du processus de stabilisation/solidification dépendent de la concentration initiale du Cr(VI) et le temps de lixiviation. L'utilisation de la diffraction des rayons X a permis l'identification des phases cristallines contenant du chrome à savoir CaCrO₄.2H₂O et Ca₂Cr(OH)₇.3H₂O. Cette étude est complétée par la modélisation des données expérimentales qui ont révélé que le processus de lixiviation est beaucoup plus qu'un phénomène de surface dans le cas du chrome (dissolution ou précipitation).

Keywords: Lixiviation, TCLP, XRD, Modélisation, Dégénération, Déchet ultime (Cr₂O₃).

I. INTRODUCTION

La protection de la santé des personnes et de l'environnement devient de plus en plus un des soucis majeurs en ce début du siècle. L'activité industrielle de l'homme génère différents types de pollutions telles que les déchets solides ultimes. Le chrome, issu de la production d'aciers et d'autres alliages de l'électro-déposition de ce métal est l'un de ces déchets [1-2]. Parmi les nombreuses formes du chrome, le Cr(VI) semble être le plus dangereux en raison de sa toxicité, sa solubilité et ses caractéristiques de mobilité [2-4]. Etant donnée la complexité de la chimie du chrome, la plupart des méthodes (spectrophotométrie d'absorption atomique) utilisées pour sa détermination se sont révélées peu efficaces pour des raisons de limites de détection [5-6]. La stabilisation/solidification (S/S) des déchets dangereux par des liants hydrauliques est l'une des voies les plus prometteuses actuellement pour diminuer le caractère polluant

des déchets ultimes [7]. Cependant, les déchets ultimes tels que les produits organiques, les sels et les métaux lourds peuvent ne pas se prêter à ce type de traitement [8]. L'utilisation de la diffraction aux rayons X (DRX) pour la caractérisation des produits de la S/S se révèle efficace pour la détermination des phases cristallisées [6, 9]. Les résultats de la DRX peuvent être révélateurs des mécanismes et des réactions d'immobilisation se produisant dans un processus de S/S [9-10]. Le test TCLP est utilisé par US Environmental Protection Agency afin d'évaluer les performances du procédé de stabilisation/solidification dans le traitement des déchets ultimes [11]. Le modèle empirique de côte a été utilisé conjointement avec des critères statistiques pour évaluer l'efficacité du procédé de S/S et prévoir le relargage du Cr(VI) et la dégradation des matériaux synthétisés [12-19].

I. Matériaux et protocoles

a. Formulation des mortiers

Le processus de stabilisation/solidification des métaux lourds est évalué au sein de matrices cimentaires, mortiers, confectionnés à base de

Corresponding author: Belebchouche Cherif
Research field: Science de l'environnement
Adress: Univ de Bejaia Route Targa-Ouzemour 6000
E-mail: belebchouche_c@hotmail.fr

ciment Portland CEM-IIA 42.5. Les autres constituants utilisés dans les formulations élaborées sont : des déchets synthétiques composés de sable et de polluants minéraux Cr_2O_3 introduits sous forme de produits purs de laboratoire. Le gâchage est effectué avec de l'eau déminéralisée pour éviter toute éventuelle contamination par éléments traces. La teneur massique choisie en polluant (Cr_2O_3) est de 0.6%, 0.96% et 1.2% par rapport à la masse totale des constituants pour des niveaux de pollution considérés comme plausibles [20]. Les formulations des matériaux synthétisés élaborés sont données dans le tableau I.

Tableau I. Formulation des mortiers

	Sable	Ciment	Cr_2O_3	Eau
E (0%)	62.53	24.98	0.00	12.49
E(0.6%)	61.93	24.98	0.60	12.49
E(0.96%)	61.57	24.98	0.96	12.49
E(1.2%)	61.33	24.98	1.20	12.49

La carbonatation est un phénomène inévitable dans tout matériau à base de ciment exposé à l'air. Elle se traduit par la formation de la calcite par consommation des hydrates, principalement la portlandite. Ceci a pour conséquence la réduction de la porosité du matériau. Comme les faces exposées sont généralement les faces moulées, elles sont riches en pâtes de ciment, donc en produits carbonatables [21]. C'est pourquoi, les échantillons de mortier fabriqués sont protégés autant que possible de l'air ambiant. Nous avons utilisé un ratio E/C (eau/ciment) de 0.5 pour obtenir un matériau à porosité percolante non négligeable et favoriser ainsi la diffusion des espèces chimiques (Cr^{+3} , Cr^{6+} , Ca^{2+} , Cl^- , ...etc) vers la solution lixiviante.

Chaque matériau est préparé dans un malaxeur par gâchée de 3 kg conformément au protocole expérimental habituel inspiré de la norme CEN EN 196-1[20]. Le sable et le polluant sont préalablement mélangés, puis le ciment et l'eau déminéralisée sont ajoutés et l'ensemble est malaxé pendant quelques minutes. Après le malaxage, les mortiers sont versés dans des moules $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et $8 \times 8 \times 21 \text{ cm}^3$ et stockés à l'abri de l'air, dans des sacs hermétiques, à température ambiante ($20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant 28 jours .

b. Préparation des échantillons

Après une cure de 28 jours, les éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ont subi des essais mécaniques selon la norme NF EN 12390-3. Par contre celles de dimension $8 \times 8 \times 21 \text{ cm}^3$ sont découpées à la scie à sec afin d'extraire du cœur des échantillons de dimensions $3 \times 3 \times 3 \text{ cm}^3$ afin d'éviter le phénomène de carbonatation. Avant de lancer le test TCLP, les échantillons sont concassés jusqu'à obtention de morceaux de diamètre inférieur à 9.5 mm. La DRX et la spectrométrie infrarouge (IR) sont utilisés pour suivre l'évolution de ces échantillons durant au cours de l'essai de lixiviation.

c. Test de lixiviation TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

Le test TCLP vise à caractériser le comportement du déchet stabilisé/solidifié au cours du temps. Les matériaux S/S sont soumis au protocole standard TCLP excepté que dans cette étude la durée du test est étalée sur 50h [22]. Le lixiviant est une solution dans laquelle se trouve un mélange de 63.4 ml de la soude 1N et 5.7 ml d'acide acétique 1N, ajusté avec l'eau distillée jusqu'à 1L de solution. Le pH de la solution est de 4.93 ± 0.05 . Le rapport (L/S) liquide/surface est maintenu à $20 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. Les matériaux ont été mis en contact avec le lixiviant dans des récipients de 1L qui ont été fermés de façon étanche pour éviter d'une part l'admission d'air, et d'autre part l'évaporation de la solution. Par ailleurs, une agitation est assurée pendant toute la durée de l'essai. Au cours de l'essai de lixiviation, plusieurs échantillons ont été prélevés. Ils ont subi une filtration et ont été acidifiés à $\text{pH} = 2$ à l'aide d'acide nitrique à 68%. Ils sont ensuite conservés dans des flacons à l'abri de l'air et à température ambiante. Il est à noter qu'avant l'analyse par l'UV visible où les absorbances sont mesurées à la longueur d'onde de 540 nm [21], les échantillons ont été centrifugés dont le but de transformer les formes de chrome en chrome total.

II. Modélisation et simulation de la cinétique de relargage du Cr(VI)

Par combinaison des formes de fractions cumulées de trois équations développées dans le modèle de Cote [12, 19], l'expression semi empirique des fractions cumulées lixiviées (F.C.L) de déchet peut être dérivée de la forme générale suivante :

$$F.C.L(t) = k_1(1 - e^{-k_2t}) + K_3\sqrt{t} + K_4t \quad (1)$$

L'équation se compose de trois termes, le premier terme, représente la contribution des espèces dont la cinétique de relargage est contrôlée par des échanges d'espèces entre la surface des échantillons et la solution lixivante. Le second terme, est la solution des équations de la diffusion, représente la contribution des espèces dont le relargage est contrôlé par le transport diffusionnel pur. Le troisième terme, exprime le relargage des espèces contrôlées par une cinétique de dissolution du premier ordre. Notre étude prévisionnelle sera donc effectuée en utilisant le modèle empirique de Côte couplant diffusion, réaction chimique et interactions de surface. Les paramètres K_1 , K_2 , K_3 , K_4 ont été déterminés en utilisant la convergence du modèle de Cote par la méthode simplexe sur les données expérimentales des espèces chimiques relarguées. Pour l'étude de la validité du modèle de Côte, nous avons utilisé quatre critères statistiques à savoir : la variance résiduelle, le coefficient de corrélation, les tests de Student et de Fisher. R^2 est la proportion de la variance de y expliquée par les variables explicatives. Il est utilisé pour tester la qualité de l'ajustement de ($y=F.C.L$ expérimentale) par ($\hat{y}= F.C.L$ simulée) et exprimé par la relation suivante :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

La partie non expliquée par la régression appelée variance résiduelle (S_r^2) est donnée par :

$$S_r^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 \quad (3)$$

L'estimation de l'influence des coefficients de régression est réalisée par le test de Student (T), avec c_j : coefficients du modèle et $\sigma(c_j)$: variance de c_j :

$$T = \frac{|c_j|}{\sigma(c_j)} \quad (4)$$

Par contre la validité globale du modèle est réalisée par le test de Fisher (F) (m : représente le nombre de coefficients et n : nombre d'essais) qui est basée sur la statistique suivante :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 / (m-1)}{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2 / (n-m)} = \frac{R^2 / (m-1)}{(1-R^2) / (n-m)} \quad (5)$$

III. Résultats et discussion

a. Essais mécaniques

Les résultats des essais des résistances à la compression (Rc), et à la flexion (Rf) sont présentés dans le tableau 2

Tableau 2. Essais de résistances sur les mortiers

	Rc (MPa)	Ecart type	Rf (MPa)	Ecart type
E (0%)	35.62	0.09	6.34	0.08
E(0.6%)	28.36	0.04	6.47	0.08
E(0.96%)	38.22	0.04	6.69	0.09
E(1.2%)	42.32	0.06	7.20	0.04

Les résultats obtenus montrent que la valeur de la résistance en compression enregistrée pour le matériau E(Cr₂O₃) augmente au faire et à mesure que le pourcentage de chrome augmente, dans le matériau, du fait que ce dernier accélère l'hydratation du ciment. Le chrome peut se précipiter sous forme d'oxydes, sulfates et carbonates, comme il peut se substituer au calcium. Il donne naissance à de nouveaux composés qui accélèrent l'hydratation et la prise du ciment [20]. On peut conclure que la résistance mécanique d'un matériau se distingue par la nature du polluant qu'il contient [20,22].

b. Test de lixiviation TCLP

Les résultats des paramètres chimiques à savoir le pH, la conductivité, les concentrations cumulées et les fractions cumulées lixiviées des espèces chimiques suivies (Cr⁺⁶, Na⁺, Ca²⁺ et K⁺), sont présentés dans les tableaux III et IV.

D'après les résultats illustrés dans les tableaux III et IV, on enregistre d'une part à pH et t (temps) inférieurs respectivement à 5.44 et 18 heures (zone 1), une augmentation accentuée des concentrations cumulées du chrome, et d'autre part à pH et t (temps) supérieurs respectivement à 5.36 et 18 heures (zone 2), une variation très légère (stabilisation) des concentrations cumulées. Dans la zone 1 la solubilisation du chrome dépend fortement du pH, cela peut être attribué à la dissolution des phases cristallisées telle que la portlandite, qui joue un rôle de stabilisateur qui favorise le relargage des cations Ca²⁺ et K⁺ pour former des composés alcalines (NaOH, KOH), et celles qui contiennent le chrome. Les résultats présentés dans le tableau IV montrent que la quantité relarguée

de calcium semble être contrôlée par la dissolution des phases solides solubles contenant du calcium tel que le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ et CaCO_3 . Les quantités de potassium et de sodium relarguées sont dues à la dissolution de phases solubles telles que le NaOH , KOH , NaCl et KCl dans les trois matériaux synthétisés.

Tableau. 3. Matériaux synthétisés

	E 0.60%					
	1	2	3	4	5	6
pH	5.0	5.1	5.3	5.4	5.6	5.8
Cond (ms)	4.1	4.1	4.6	4.6	5.4	5
Temps cumulé (h)	2	4	18	26	42	50
Cr(VI) (µmol/l)	0.074	0.255	0.648	0.663	0.671	0.671
lixiviati Cr(VI) ₀ (µmol/l)	258500					
F.C.L	2.90 e-7	9.86 e-7	2.50 e-6	2.56 e-6	2.55 e-6	2.59 e-6
	E 0.96%					
	1	2	3	4	5	6
pH	5.1	5.2	5.4	5.5	5.6	6.5
Cond (ms)	4.3	4.3	5.2	4.9	6.1	5.7
Temps cumulé (h)	2	4	18	26	42	50
Cr(VI) (µmol/l)	0.139	0.366	1.097	1.101	1.103	1.101
lixiviati Cr(VI) ₀ (µmol/l)	411000					
F.C.L	3.40 e-7	8.82 e-7	2.67 e-6	2.68 e-6	2.68 e-6	2.68 e-6
	E 1.20%					
	1	2	3	4	5	6
pH	5.1	5.1	5.4	5.6	5.7	5.8
Cond (ms)	4.2	4.1	4.7	4.9	5.1	5.3
Temps cumulé (h)	2	4	18	26	42	50
Cr(VI) (µmol/l)	0.153	0.452	1.405	1.442	1.457	1.461
lixiviati Cr(VI) ₀ (µmol/l)	498000					
F.C.L	3.08 e-7	9.08 e-7	2.82 e-6	2.89 e-6	2.92 e-6	2.93 e-6

Tableau 4. Concentration du sodium, potassium et calcium au bout de 18 heures de relargage.

Échantillon	Na ⁺ en (mg/l)	Ca ²⁺ en (mg/l)	K ⁺ en (mg/l)
E(0.60%)	3715.0	1441.0	669.1
E(0.96%)	4618.0	1666.1	623.4
E(1.20%)	0806.0	1947.3	775.0

c. Analyse par diffraction des rayons X

Les résultats obtenus montrent la présence de l'étringite, de silicate du calcium C-S-H, de la calcite CaCO_3 et de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Deux autres phases cristallisées ont été détectées à savoir : $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui justifie la rétention du Cr(VI) dans le matériau S/S.

d. Analyse par infrarouge(IR)

Les résultats présentés dans la figure 1 montrent que les bandes caractéristiques du quartz du sable se situent à 456 cm^{-1} et 686 cm^{-1} puis à 1068 cm^{-1} . Aucune vibration correspondant à l'eau libre n'apparaît de façon nette sur les spectres IR, parce qu'elle peut être masquée dans les bandes très large dues à des vibrations plus importantes telle que la bande 3460 cm^{-1} du OH qui peut provenir de la silice (SiO_2) ou de C-S-H. Les bandes très larges 3460 et 1068 cm^{-1} du Si-O empêchent l'apparition d'autres bandes.

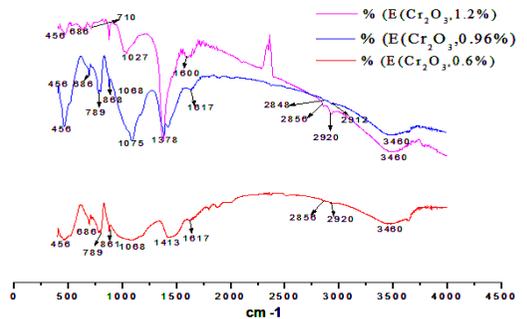


Fig. 1. Spectre infrarouge pour (Cr_2O_3 0.6, 0.96 et 1.2%).

e. Modélisation et simulation

La modélisation des données expérimentales, par le modèle de Côte a donné une grande similitude entre les valeurs expérimentales et simulées comme illustré en figure 2. Les tests de validité des modèles retenus et leurs paramètres sont enregistrés dans le tableau V.

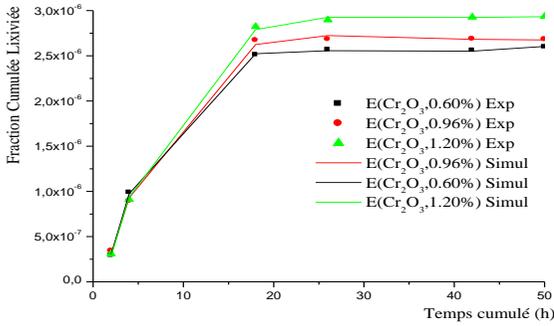


Fig. 2. Spectre infrarouge pour (Cr₂O₃ 0.6, 0.96 et 1.2%).

Tableau 5. Paramètres simules et tests statistiques du modèle propose.

E (Cr ₂ O ₃ , 0.6%)			
K₁	K₂	K₃	K₄
5.4325 e-6	0.15622	-9.227 e-7	7.3955 e-8
Test Student : T(n-m, α/2) = 4.514			
51.98	//	29.69	31.16
Test Fisher (Ftabulé=9.78)		11879	
Variance résiduelle	2.167 e-16	R²	0.999
E (Cr ₂ O ₃ , 0.96%)			
K₁	K₂	K₃	K₄
5.2565 e-6	0.13359	-7.2514 e-7	5.1065 e-8
Test Student : T(n-m, α/2)=4.514			
18.32	//	9.16	8.85
Test Fisher (Ftabulé=9.78)		1373	
Variance résiduelle	2.126 e-15	R²	0.999
E (Cr ₂ O ₃ , 1.2%)			
K₁	K₂	K₃	K₄
5.679 e-6	0.12961	-7.955 e-7	5.7839 e-8
Test Student : T(n-m, α/2)=4.514			
28.01	//	14.47	14.5
Test Fisher (Ftabulé=9.78)		3254	
Variance résiduelle	1.101 e-15	R²	0.999

Les paramètres enregistrés dans le tableau V ont révélé :

- 1/ Que le phénomène de surface (dissolution ou précipitation) l'emporte sur le processus ;
- 2/ Que le signe moins de K₃ qui signifie le retard dans la lixiviation et la valeur infiniment petite de la constante K₄ indique que les phénomènes de la diffusion et de la réaction chimique sont moins significatifs ;

Les tests statistiques des modèles retenus ont donné lieu en général à des variances résiduelles de l'ordre de zéro, à des valeurs des coefficients de détermination proches de l'unité, à des valeurs des tests de Fisher calculées beaucoup

plus grande que les valeurs des tests de Fisher tabulées, ce qui nous valide les modèles en entiers et à des valeurs des tests de Student qui indiquent que tous les coefficients des modèles sont retenus excepté ceux de K₃ qui sont rejetés par le retard dans la lixiviation. Le relargage de plomb (Cr VI) est régit par le phénomène de surface ce qui a été révélé par la méthode de simplexe et confirmé par les tests statistiques.

f. Dégradation des matériaux synthésisés

1. De point de vue concentration cumulée lixiviée

Pour illustrer la dégradation de point de vue concentration cumulée relarguée, par les matériaux dans le milieu d'étude, on a utilisé le critère de taux (pourcentage) lixivié qui est donné par l'expression mathématique illustrée dans la ligne 5 et 6 du tableau 6.

TABLE 6. Taux du CR VI lixiviés vers le lixiviat.

E (0.60%)	E (0.96%)	E (1.20%)
Concentration initiale du polluant (C ₀) en µmol/l		
258500	411000	498000
Concentration cumulée lixiviée (C _i) en µmol/l		
0.67	1.10	1.46
Taux lixivié en % = (C _i / C ₀)*100		
0.000259	0.000260	0.000293

D'après les valeurs des taux lixiviés, on n'enregistre aucune dégradation notable dans les trois matériaux.

2. De point de vue minéralogique et l'intensité des pics de la portlandite avant et après la lixiviation

Les spectres DRX de E(0.6, 0.96 et 1.2%) ont révélé que les intensités des pics avant et après (cœur) lixiviation sont de même ordre de grandeurs. Par contre, on enregistre une diminution des intensités des pics après lixiviation entre le cœur du matériau et la face exposée au milieu acide. Ce qui montre un léger lavage de la surface de contact due au phénomène de dissolution ou de précipitation.

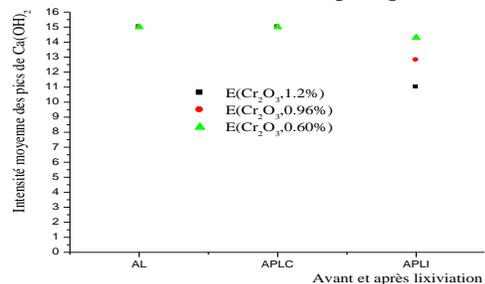


Fig. 3. Évolution des intensités des pics de la portlandite avant et après lixiviation des matériaux synthésisés.

D'après l'évolution des intensités moyennes des pics de la portlandite, figure 3, on enregistre une légère diminution entre les scannes AL (avant lixiviation) -APLC (après lixiviation cœur) et APLI (après lixiviation interface).

Conclusion

- L'analyse DRX montre la présence des nouvelles phases cristallisées, qui sont : $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Le test TCLP utilisé pour quantifier le caractère polluant du déchet incorporé dans les mortiers révèle que ce dernier est piégé à l'intérieur des phases formées par S/S.
- Les études menées en termes de dégradation des matériaux synthétisés n'ont donné aucun signe d'importance capitale dans la détérioration des matériaux.
- Les résultats simulés par le modèle de Côte et les tests statistiques ont révélé que le phénomène de surface l'emporte sur le phénomène de diffusion et celui de réaction chimique dans le cas du chrome.

References

- [1] US EPA, Natural attenuation of hexavalent chromium in groundwater and soils, *Environmental Protection Agency, Washington, DC, (1994)*
- [1R. James, The challenge of remediating chromium-contaminated soil, *Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 248A-251A.*
- [2] S.A. Katz, H. Salem, The biological and environmental chemistry of chromium, *VCH Publications, New York, (1994).*
- [3] R.J.J. Bartlett, Chromium cycling in soils and water: Links, gaps, and methods, *Environ. Health. Prospect. 92 (1991) 17-24.*
- [4] J.H. Jacobs, Treatment and stabilization of a hexavalent chromium containing waste material, *J. Environ. Prog. 11 (1992) 123-126.*
- [5] C. Vipulanandan, S. Wang, Remediation of hexavalent chromium contaminated soil, *Proceedings of in-situ Remediation of the Geoenvironment, ASCE, New York (1997), 363-373.*
- [6] US EPA, The Superfund Innovative Technology Evaluation Program: Technology Profiles, 4th ed. *Environmental Protection Agency, Washington, DC, (1991).*
- [7] US EPA, Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes, *Environmental Protection Agency, Washington, DC, (1989).*
- [8] C. Vipulanandan, S. Krishnan, Leachability and biodegradation of high concentrations of phenol and o-chlorophenol, *Hazard. Wastes. Hazard. Mater. 10 (1993) 27-47.*
- [9] K. Moussaceb, Ch. Belebchouche, A. Ait-Mokhtar, D. Merabet, Evaluation of the Impact of Ni, Cr and Pb Contained in Effluents of an Industrial Unit by the Process of Stabilization/Solidification Using Hydraulic Binders, *Int. J. Environ. Res. 7 (2013) 485-494.*
- [10] S. Wang, C. Vipulanandan, Solidification/Stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses, *Cem. Concr. Res. 30 (2000) 385-389.*
- [11] L.C. Pierre and W. Thomas, Constable, an evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching, *Nucl. Chem. Waste. Manag. 7 (1987) 129-139.*
- [12] J. Crank, two methods for the numerical solution of moving-boundary problems in diffusion and heat flow, *Q. J. Mechanics. Appl. Math. 10 (2) (1957) 220-231.*
- [13] H. W. Godbee, and D. S. Joy, Assessment of the loss of radioactive isotopes from waste solids to the environment. Part I: Background and theory (ORNL TM-4333, 1974).
- [14] Nathwani, J. S. and Phillips, C. R. Leachability of Ra-226 from Uranium Mill Tailings Consolidated with naturally occurring materials and/or cement. II: Analysis based on mass transport equation, *Water, Air and Soil Pollution 14 (1980) 389-402.*
- [15] Pescatore, C., Simonson, S. A., and Machiels, A. J., Predictive modelling of long-term leaching behaviors. *Presented at Waste Management 82, Tuscan, Arizona, March 8-11 (1982).*
- [16] R.E. Treybal, *Mass Transfer Operations (McGraw-Hill Book Company, New York, 2nd ed. 1968).*
- [17] J.D. Stone, An overview of factors affecting the leachability of nuclear waste forms, *Nucl. Chem. Waste. Manag. 2 (1981) 113-118.*
- [18] G. L. Richardson, The phantom dissolution leach model, *Nucl. Chem. Waste Manag. 2 (1981) 237-241.*
- [19] O. Omikrine, A. Ait-Mokhtar, A proposed methodology for quantitative investigation of carbonation in polymer-modified mortars, *Experimental Techniques, 33 (2009) 59-65.*
- [20] CFR, Appendix I, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), *Code of Federal Regulations 40, Part 268, Washington, DC, 1997.*
- [21] K. Moussaceb, A. Ait-Mokhtar, D. Merabet, Influence of leaching conditions on the release kinetics of lead, chromium and nickel from solidified/stabilized cementitious materials, *Environ. Technol. 3 (2012) 2681-2690.*