

Étude de la dégradation des matériaux cimentaires contenant des déchets ultimes toxiques et soumis à des environnements chimiquement agressifs – cas des milieux neutres (eau déminéralisée) et des milieux sulfatés

Belebchouche C¹, Moussaceb K², Hammoudi A², Ali-Boucetta T³

1. Département de Génie Civil, Faculté des Sciences de la Technologie, Université des Frères Mentouri – Constantine, 25000 Constantine, Algérie.
2. Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, 06000 Bejaia, Algérie.
3. Laboratoire Matériaux, Géo – Matériaux et Environnement, Université Badji Mokhtar – Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algérie.

RÉSUMÉ — Cette étude, porte sur l'étude de l'influence de la cinétique de relargage des espèces chimique sur la durabilité des matériaux stabilisés/solidifiés (S/S) par liant hydraulique soumis à des milieux chimiquement agressifs. Pour ce faire, deux types de formulations (pâte et mortier) ont été réalisés avec un rapport déchet/ciment (D/C) égal à 25%. Le déchet utilisé provient de l'unité de coutellerie de l'industrie Algérienne. Plusieurs techniques d'analyses et protocoles expérimentaux ont été utilisés, à savoir : la diffraction par rayon X (DRX), le test de lixiviation sur monolithe TLM, et le grattage pour évaluer: l'efficacité du traitement de stabilisation/solidification (S/S) par le ciment CEM-I, et la dégradation des matériaux confectionnés sous l'action des sulfates et de l'eau déminéralisée. Les résultats obtenus pour le test TLM pendant 64 jours de relargage montrent l'efficacité du procédé de S/S, par la réduction du potentiel polluant du déchet dans les deux milieux d'étude. Le couplage DRX-grattage a permis la zonation de la partie dégradée des matériaux étudiés, cette dégradation est attribuée à la dissolution et/ou à la précipitation des hydrates. La dégradation du mortier était moins importante par rapport à la pâte de ciment, ceci est dû à l'ajout du sable qui réduit la porosité du matériau. D'après les faibles taux lixiviés, on n'enregistre aucune dégradation notable dans les matériaux étudiés.

Mots clés: Déchet ultime, Stabilisation/Solidification, Lixiviation, Grattage, Dégradation.

I.Introduction

Dans les pays développés, les déchets solides ne cessent de croître en quantité, de devenir plus complexes, voire plus nocifs pour la vie des êtres humains et l'environnement. Cependant, il est indispensable que le choix des modes d'élimination ou de traitement repose sur la quantité et la qualité des déchets [1]. Les déchets solides ultimes générés par l'activité industriel sont considérés comme les déchets les plus dangereux en raison de leurs compositions chimiques toxiques (riches en métaux lourds) et leurs quantités très importantes [2].

La sévérité des normes d'acceptation des déchets ultimes en centre de stockage a permis l'essor des procédés physico-chimiques d'inertage, notamment par l'utilisation de la technique de stabilisation/solidification (S/S) par les liants hydrauliques (notamment le ciment). La facilité de mise en œuvre du procédé de S/S par liants hydrauliques, son faible coût et la résistance mécanique relativement élevée justifient le fait qu'il soit actuellement le plus utilisé parmi les différents procédés de stabilisation existants (chaulage, fixation physique, fixation chimique et vitrification) pour le confinement de déchets minéraux ultimes dangereux [3]. Les déchets stabilisés/solidifiés S/S par les liants hydrauliques peuvent représenter une source de pollution dans le milieu de stockage ou de

Corresponding author: BELEBCHOUCHE Cherif,
Research field: Procédés chimiques & environnement
Address: Ain roua 19019 Wilaya de Setif
E-mail: belebchouche_c@hotmail.fr

valorisation. La pollution provoquée par ces déchets S/S impose une durabilité sur des périodes longues, car ces déchets S/S sont influencés non seulement par les chargements mécaniques mais aussi par l'environnement (gel-dégel, pluie, eaux salines et agressives ...etc.) [4]. L'échelle du temps à prédire est de l'ordre de quelques centaines d'années. Ces échelles de temps nécessitent une connaissance approfondie des mécanismes physico-chimiques qui sont à l'origine de la dégradation de ces matériaux cimentaires contenant des déchets toxiques.

Le mécanisme de dégradation chimique des matériaux à base de ciment en contact avec une solution agressive consiste en une dissolution progressive des hydrates, la diffusion des différents constituants de ces matériaux (comme le calcium) vers le lixiviat et parfois, la précipitation d'espèces chimiques secondaires. Ces phénomènes entraînent des dégradations brutales des différentes propriétés des matériaux cimentaires, à savoir : une augmentation de la porosité, des éclatements visuels et une chute de la résistance mécanique.

Dans la présente enquête de recherche, nous étudions la possibilité de rétention des déchets ultimes toxiques de l'unité de coutellerie B.C.R. par le procédé de S/S par le ciment Portland et la dégradation des déchets S/S sous l'action des attaques externes (eaux déminéralisées et sulfatées) afin de prédire la pérennité du confinement des espèces toxiques, à savoir : (Ni^{2+} , Cr^{3+} et Pb^{2+}), pour les stocker d'une manière sécuritaire ou pour une réutilisation probable dans le futur.

II. Matériaux et méthodes

II.1. Matériaux et formulations

Les formulations réalisées dans cette étude sont à base de ciment CEM I de la cimenterie d'Ain El KEBIRA, du sable normalisé et des rejets industriels provenant de l'unité de coutellerie B.C.R. Le rejet de l'unité B.C.R. a été caractérisé par Belebchouche et al. [5], cette caractérisation a montré que ce dernier doit être stabilisé/solidifié dû à son potentiel polluant. Les résultats de cette caractérisation ont montré la présence du nickel, plomb et chrome en grande quantité, ces valeurs dépassent

largement de très loin les normes en vigueur (Voir tableau 1) [5].

Tableau 1. Composition chimique du déchet de B.C.R.

Element	Concentration	Norme NFX31-212
Ni^{2+}	355.2 mg/kg	50 mg/kg
Pb^{2+}	165.5 mg/kg	50 mg/kg
Cr^{3+}	61.26 mg/kg	50 mg/kg
$\text{Cr}^{\text{VI}+}$	-	5 mg/kg
Zn^{2+}	0.001 mg/kg	250 mg/kg

Deux types de formulations ont été utilisées (des mortiers et des pâtes) pour la S/S du déchet de l'unité B.C.R. La confection de ces formulations a été généralement basée sur la norme NF EN196-1. Un rapport Eau/Ciment égal à 0.5 est utilisé dans cette étude pour favoriser le relargage des éléments chimiques [5]. La teneur massique choisie en déchet est de 25%, par rapport à la masse totale du ciment pour des niveaux de pollution considérés comme plausibles [6]. Les formulations confectionnées dans cette étude sont consignées dans le tableau 2.

Tableau 2. Formulations étudiées

Elément	Mortier 25%	Pâte 25%
Sable (g)	1350	-
Ciment (g)	450	450
Eau (g)	225	225
Déchet (g)	112.5	112.5
Déchet/Ciment (%)	25%	25%

II.2. Analyse par diffraction des rayons X DRX

Un diffractomètre de type X'Pert PRO PANalytical a été utilisé pour l'analyse des matériaux étudiés (sous forme de poudres fines < 100 μm) dont les conditions de mesures sont les suivantes : $2^\circ < 2\theta < 100^\circ$ et un pas de 0,017°. Les diffractogrammes obtenus sont ensuite traités avec le logiciel X'Pert HighScore pour la détermination des phases cristallines (notamment la portlandite et l'ettringite) de l'échantillon analysé.

II.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme SAAF

Les concentrations des espèces suivies (notamment les métaux lourds) dans les lixiviats sont mesurées par la spectrophotométrie

d'absorption atomique à flamme (SAAF) sur un appareil de type Aurora Instruments AI 1200.

II.4. Test de Lixiviation sur Monolithe (TLM)

En ce qui concerne ce test, un bloc monolithique de dimensions 4×4×4 cm³ 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. Les lixiviants utilisés sont l'eau déminéralisée et une solution sulfatée de 5% de Na₂SO₄ [7]. A chaque renouvellement de la solution de lixiviation, le ratio Liquide/Surface est maintenu constant égale à 10 cm³/cm². Le rythme de changement des solutions est imposé 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. Les résultats du test TLM sont les quantités maximales extraites d'espèce chimique.

II.5. Evaluation de l'épaisseur dégradée des formulations étudiées

L'évaluation de la dégradation des blocs monolithes plongés dans les deux milieux d'étude pendant 18 mois de lixiviation a été effectuée à l'aide d'un système de grattage. La mise en place d'un système de grattage et l'utilisation de la technique de DRX sur les poudres récupérées après grattage vont conduire à l'évaluation de l'épaisseur (profondeur) dégradée des matériaux étudiés. L'épaisseur dégradée est définie comme étant le dernier point de la profondeur de grattage pour lequel la portlandite est présente en quantité équivalente au cœur sain non décalcifié [8]. Le principe consiste à gratter selon un pas fixe, par exemple tous les 900 μm en profondeur (de la face extérieure vers le cœur du bloc monolithe) à l'aide d'un dispositif muni par un vérin, une râpe circulaire diamantée et un palmer qui assure la bonne régularité dans les grattages. Après chaque cycle de grattage, la poudre est récupérée (environ 3 g) puis analysées par la

DRX, pour tracer les profils minéralogiques des matériaux dégradés, ceci permet de voir la dynamique de propagation des fronts de précipitation de l'ettringite et de dissolution de

la portlandite.

III. Résultats et discussions

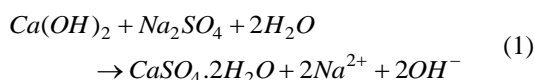
III.1. Résultats du test TLM

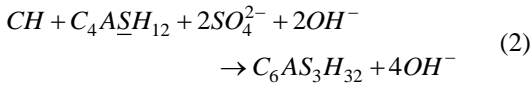
Pour l'évaluation de l'efficacité du traitement par S/S des déchets toxiques de l'unité B.C.R., nous avons opté pour le test TLM. Les résultats des flux totaux relargués des espèces toxiques suivies sont consignés dans le tableau 3.

Tableau 3. Flux totaux relargués des espèces toxiques pendant 64 jours de lixiviation

<i>Elément</i>	<i>Mortier 25%</i>	<i>Pâte 25%</i>
Milieu	neutre (eau déminéralisée)	
Ni ²⁺ (%)	2.37	4.68
Cr ³⁺ (%)	4.58	6.97
Pb ²⁺ (%)	9.24	13.12
Milieu	sulfaté (5% de Na₂SO₄)	
Ni ²⁺ (%)	7.72	14.36
Cr ³⁺ (%)	11.91	16.06
Pb ²⁺ (%)	16.42	22.59

D'après les résultats du tableau 3, on constate que les flux totaux relargués des espèces suivies dans le milieu sulfaté sont supérieurs à ceux du milieu neutre, ceci est dû à la force ionique élevée de la solution sulfatée par rapport à celle de l'eau déminéralisée. Lorsque les blocs sont en contact avec la solution sulfatée plusieurs phénomènes peuvent être produits, une partie de la portlandite se dissout suivie par la diffusion des sulfates vers l'intérieur de la matrice cimentaire. Les sulfates entrants réagissent avec les ions de la solution interstitielle et les phases de ciment hydraté. Ces réactions engendrent la précipitation des espèces secondaires à savoir : l'ettringite et/ou le gypse (équations 1 et 2) [8] et induisant l'apparition des pressions de cristallisation et des fissures. L'accroissement de la porosité augmente la surface réactive (solution-solide) et par conséquent la libération des polluants toxiques sera plus importante.





Les flux totaux relargués de la formulation pâte sont supérieurs à ceux relargués de la formulation mortier, cela est dû à l'ajout du sable normalisé qui ralentit la diffusion des sulfates à l'intérieur et qui réduit la porosité du matériau. Les faibles quantités, des espèces chimiques, lixiviés pendant 64 jours (qui est l'équivalent de 96 ans de relargage) consignés dans le tableau 3 démontrent l'efficacité du procédé de S/S du déchet de l'unité B.C.R par les liants hydrauliques.

En terme de stockage des déchets ultimes toxiques, le test TLM a été prolongé à 18 mois pour évaluer l'épaisseur dégradée et de déterminer le comportement à long terme afin d'évaluer la fiabilité du traitement de stabilisation/solidification vis-à-vis de la préservation de la santé des êtres humains, la faune et la flore.

III.2. Evaluation de la dégradation en termes d'intensités des pics de la portlandite et de l'ettringite

Cette méthode consiste à la mesure de l'intensité moyenne des pics de la portlandite et de l'ettringite à différentes profondeurs des blocs monolithes du test TLM. La zonation minéralogique a été réalisée sur les poudres récupérées après un grattage effectué sur les blocs monolithes à la fin du test TLM (Le grattage a été effectué de la face extérieure vers le cœur du bloc monolithique après leurs lixiviations, comme décrit dans § II.5).

Le couple grattage-analyse DRX nous a permis le traçage des profils minéralogiques de la dissolution de la portlandite et la précipitation de l'ettringite. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 1 et 2.

L'analyse par DRX effectuée sur les formulations M25% et P25%, après grattage, pour les deux milieux d'étude permet donc de mettre en évidence différentes zones à savoir :

Une zone où on observe l'absence totale des pics de la portlandite dans les deux milieux, puis ils commencent à apparaître en allant de la surface extérieure vers le cœur du bloc,

à un moment donné nous observons un palier vertical où l'intensité des pics de la portlandite restera inchangée quelque soit la profondeur de grattage. Cette zone est plus étalée dans le milieu sulfaté que dans le milieu neutre. L'absence des pics de la portlandite dans le milieu neutre est due à sa solubilité causée par le gradient de concentration [8]. Dans le milieu sulfaté, l'absence de la portlandite est causée par deux phénomènes : (i) la réaction de la portlandite avec les ions de sulfates provenant du Na_2SO_4 pour former l'ettringite et/ou le gypse [8] et (ii) à sa dissolution du au gradient de concentration [8]. Cette zone est définie comme l'épaisseur dégradée des blocs étudiés. Les épaisseurs dégradées sont consignées dans le tableau 4 ;

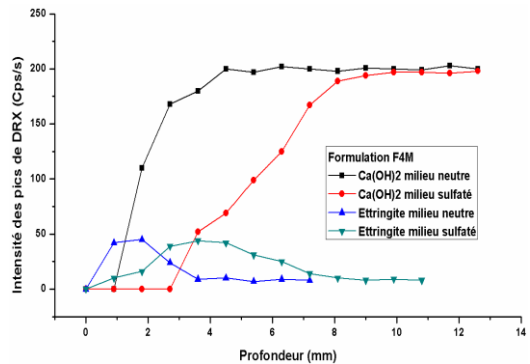


Fig. 1 Profils minéralogiques de la portlandite et de l'ettringite de la formulation mortier M25%.

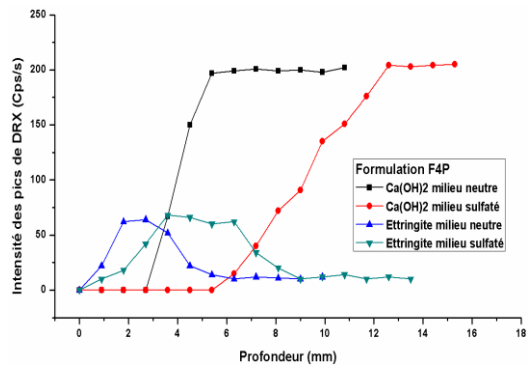


Fig. 2 Profils minéralogiques de la portlandite et de l'ettringite de la formulation pâte P25%.

- Une zone où l'intensité des pics de diffraction associée à l'ettringite est forte. Cette zone est très large pour le cas du

milieu sulfaté. Cette zone où précipite de façon importante l'ettringite est accompagnée avec la zone de disparition de la portlandite. La forte précipitation de l'ettringite est attribuée à la contribution de la portlandite, les monosulfoaluminates, des grains de ciment anhydre, et les sulfates à la formation de l'ettringite et/ou du gypse [8] ;

- Une zone où l'intensité de la portlandite est de même ordre d'amplitude, dans cette partie la portlandite est plus dominante et la quantité d'ettringite devient très faible. Cette zone correspond à la zone non dégradée du matériau.

Tableau 4. Epaisseur dégradée des formulations M25% et P25% sous l'action des sulfates et de l'eau déminéralisée.

Milieu	Mortier 25%	Pâte 25%
	Epaisseur dégradée en μm	
Neutre	~ 4500	~ 5400
Sulfaté	~ 9000	~ 12600
Facteur d'accélération	× 2 sur l'épaisseur dégradée	× 2.3 sur l'épaisseur dégradée

D'après les résultats consignés dans le tableau 4, on constate ce qui suit :

- La cinétique de dégradation des matériaux sous l'action des sulfates est plus rapide que dans le milieu neutre, cela est dû à l'effet de la précipitation de l'ettringite et/ou le gypse qui engendre l'accroissement de la porosité des matériaux et par conséquent la dissolution des hydrates et le relargage des espèces chimiques seront intenses ;

L'épaisseur dégradée du matériau P25% est supérieure à celle du matériau M25%, elle est d'ordre de 1.4 pour le milieu sulfaté et de 1.2 pour le milieu neutre, ceci est dû à la présence du sable normalisé dans le matériau mortier qui contribue à la diminution de la porosité du matériau et qui ralentit la diffusion des ions agressifs vers la structure du matériau.

IV. Conclusions

L'ensemble des expériences réalisées sur les formulations étudiées a été présenté dans cet article. L'exploitation des résultats des tests appliqués sur les matériaux obtenus par le procédé de stabilisation/solidification (S/S),

nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats obtenus en termes de quantités des métaux lourds lixiviés pendant 64 jours (test normalisé équivalent à 96 ans de relargage) par rapport au contenu total du déchet dans les deux milieux d'études (eau déminéralisé et solution sulfatée) démontrent l'efficacité du procédé adopté pour la S/S du déchet de l'unité B.C.R. par les liants hydrauliques. Ce faible taux peut être expliqué par le fait que les métaux lourds ont formé dans le matériau des phases de formes très complexes qui sont peu soluble et plus résistantes aux attaques agressives du scénario envisagé. D'après ces faibles taux lixiviés, on n'enregistre aucune dégradation notable dans les matériaux d'étude ;
- Les taux des métaux lourds relargués dans le milieu sulfaté sont supérieurs à ceux relargués dans le milieu neutre, ceci est dû à la force ionique élevée de la solution sulfatée par rapport à celle de l'eau déminéralisée. Les sulfates réagissent avec les différentes phases de ciment hydraté et engendrent la précipitation des espèces secondaires (l'ettringite et le gypse), ces derniers induisent l'apparition de pressions de cristallisation et de fissures dans les blocs. L'accroissement de la porosité augmente la surface réactive (solution-solide) et augmentant ainsi la libération des polluants toxiques ;
- La cinétique de dégradation des matériaux sous l'action des sulfates est plus rapide que dans le milieu neutre, cela est dû à l'effet de la précipitation de l'ettringite et/ou le gypse qui engendre l'augmentation de la porosité et la libération de métaux lourds toxiques.

Références

- [1] C. London, A. Navaroo, *Les déchets* (Lamy environnement, 1997).
- [2] R. L. Rozumová, O. Motyka, K. Čabanová, J. Seidlerová, Stabilization of waste bottom ash generated from hazardous waste incinerators, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 1-9.
- [3] J.R. Conner, *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes* (Van Nostrand Reinhold, 1990).
- [4] G. Camps, *Etude des interactions chemo-mécaniques pour la simulation du cycle de vie d'un élément de*

stockage en béton, Ph.D. Dissertation, Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2008.

- [5] Ch. Belebchouche, K. Moussaceb, A. Tahakourt, A. Aït-Mokhtar, Parameters controlling the release of hazardous waste (Ni^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+}) solidified/stabilized by cement-CEM I, *Mater. Struct.* 48 (2015) 2323-2338.
- [6] Ch. Belebchouche, K. Moussaceb, A. Aït-Mokhtar, Evaluation of the encapsulation of nickel, chromium and lead-rich wastes in cement matrices by TCLP test, *Eur. J. Environ. Civ. Eng.* 20 (2016) 711-724.
- [7] H. Rozière, A. Loukili, R. El-Hachem, F. Grondin, *Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks*, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1188-1198.
- [8] M. Alexander, A. Bertron, N. De-Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments* (RILEM TC 211-PAE Springer, 2013).