



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 99-0325/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**STABILISATION A BASE DE LIANTS HYDRAULIQUES DE MATERIAUX
OU DECHETS CONTAMINES PAR DES POLLUANTS ORGANIQUES**

décembre 2000

J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR

L'étude de la stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques de polluants organiques a visé les objectifs suivants :

- Améliorer l'état des connaissances concernant la faisabilité de la solidification/stabilisation des polluants organiques par des liants hydrauliques,
- Proposer une boîte à outils d'évaluation du comportement du matériau solide contenant les polluants organiques.
- La démarche expérimentale et de modélisation doit s'inscrire dans le cadre de "l'approche scénario" fondée par la norme ENV 12-920 et appliquée jusqu'à présent au cas des matériaux contenant des polluants non organiques. L'étude permettra ainsi la généralisation et la validation de cette approche au cas des polluants organiques.

Le présent document résume les principaux acquis de la première année du programme, sur la base du rapport final corrigé à la demande des tuteurs industriels. Il sera suivi d'une proposition de suite du programme, élaboré grâce aux conclusions de l'étude et des discussions lors de la réunion finale du programme.

Le rapport final est organisé en trois parties. Les annexes présentent les résultats expérimentaux du travail de recherche.

I/ État des connaissances

La première partie du rapport est consacrée à l'état des connaissances dans le domaine de la stabilisation/solidification des polluants organiques par des ciments. Dans la présentation, deux objectifs majeurs ont été poursuivis :

- ✓ L'acquis scientifique : dans les chapitres consacrés à l'interaction liants hydrauliques/composés organiques et, respectivement,
- ✓ L'acquis technologique, la caractérisation technico-économique et l'impact environnemental des procédés mis en œuvre.

Les références bibliographiques sur lesquelles s'appuient les deux études bibliographiques sont présentées dans un chapitre à part, à la fin du rapport.

I/ A. Interactions liants hydrauliques/composés organiques

Cette partie est organisée en cinq chapitres. Le premier chapitre présente les différents liants hydrauliques, leurs caractéristiques et leurs constituants majeurs. Les réactions physico-chimiques majeures composant l'hydratation des ciments ainsi que leurs cinétiques sont ensuite détaillées.

Un sous-chapitre est consacré à la présentation détaillée des différents types d'adjuvants et ajouts utilisés couramment dans la fabrication de bétons/mortiers industriels, voire avec des propriétés spéciales (bétons à haute densité, à prise retardée, etc.).

Parmi les adjuvants/ajouts ainsi utilisés, les différents composés organiques, comme par exemple, les tensioactifs ou les complexants ont une place de choix. Il apparaît que leur rôle lors de la prise est complexe et qu'il n'est pas toujours suffisamment bien expliqué.

Des études ont mis en évidence des transformations physico-chimiques de ces composés organiques lors de l'hydratation des liants, dans le contexte particulier de l'eau de gâchage et de la solution contenue dans le système poreux des matériaux solides. Certains de ces composés ont été suivis pendant la lixiviation des matériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des principales propriétés physico-chimiques des molécules organiques. Une classification structurale des composés organiques aboutit à l'identification des propriétés physico-chimiques leur permettant d'interférer lors du processus d'hydratation et/ou après avec le matériau solide.

Parmi les propriétés des composés organiques pouvant jouer un rôle significatif lors de la solidification/stabilisation à l'aide de liants hydrauliques et du transfert de la pollution par les matériaux ainsi obtenus, le rapport donne une place plus importante à :

- ✓ La volatilisation,
- ✓ La solubilisation dans l'eau et dans les solutions alcalines ou salines,
- ✓ Les phénomènes de partage entre les phases liquides aqueuses et organiques,
- ✓ Les réactions chimiques dans ces milieux particuliers : les substitutions, éliminations ou hydrolyses par attaque nucléophile, les oxydations ou les bioréactions.

Enfin, un tableau synthétique des propriétés relatives aux composés organiques destinés à la solidification/stabilisation par liants hydrauliques est proposé.

Le détail des propriétés physico-chimiques relevées précédemment est ensuite apporté pour les grandes classes de composés contenant la fonction hydroxyle (OH), carboxyle (COOH), nitrile (CN) et sulfonique (SO₃H).

Le chapitre suivant est destiné à la présentation des mécanismes de transfert de masse interphasique des polluants organiques solidifiés. En effet, la solidification à l'aide de liants hydrauliques (ciments) aboutit à des matériaux massifs (monolithiques) avec une porosité plus ou moins importante et la disposition de ces matériaux dans l'environnement pose le problème du transfert de pollution à partir d'une phase solide. Ainsi, l'étude consacre une part importante à la description des phénomènes physico-chimiques qui caractérisent la répartition solide/liquide des molécules organiques.

Après la description générale des isothermes d'adsorption/désorption l'étude montre la constitution des différentes caractéristiques structurales, tant au niveau des molécules organiques suivies, qu'au niveau de la structure de la surface minérale ou de(s) la phase(s) liquide(s) présente(s). Ainsi, des sous-chapitres sont consacrés à la présentation de l'effet du pH, de la charge surfacique du solide, du bilan hydrophobe/hydrophile ou de la réactivité de la molécule, etc.

En conclusion, le comportement des polluants se situant dans un système solide/liquide est le résultat d'un nombre important de facteurs et l'installation de l'état stationnaire (d'équilibre) se réalise dans le temps (cinétique). Il est généralement admis que le processus est contrôlé par la cinétique des phénomènes de transport de masse, plus lents que l'adsorption/désorption.

La description habituellement donnée au transfert de masse dans les systèmes poreux est une description diffusionnelle. Dans le coefficient de diffusion effectif identifiable expérimentalement pour les espèces organiques, il convient d'inclure la contribution du système poreux du matériau par les paramètres de porosité ouverte, de tortuosité et de constrictivité.

La prise en compte en même temps des phénomènes d'adsorption et de diffusion permettra l'élaboration de modèles de simulation du comportement à la lixiviation plus performants.

Enfin, un chapitre bibliographique a été consacré aux données portant sur l'utilisation et le rôle spécifique des argiles, ajouts courants aux liants hydrauliques lors de la solidification de déchets à contenu organique. Les nombreuses données de la littérature sont parfois contradictoires. Les différents auteurs cités concluent sur l'effet généralement bénéfique des argiles et des argiles modifiées dans l'amélioration des propriétés de rétention des pollutions organiques.

I/ B. Retour d'expérience industrielle

Les procédés de stabilisation/solidification de matériaux pollués par des composés organiques ont été développés de manière importante dans le courant des années 80 aux États-Unis. A contrario, ces technologies n'ont globalement émergé dans les pays européens qu'une dizaine d'années plus tard.

On peut distinguer deux catégories de procédés utilisés à échelle industrielle :

- Les procédés majoritairement employés pour des matériaux à fortes teneurs en composés organiques généralement classés non dangereux.
- Les procédés plutôt adaptés au traitement de matériaux à faibles teneurs en polluants organiques du type déchets dangereux ou sols pollués.

Toutefois, l'utilisation de ces procédés n'est pas exhaustive du type de déchet. Dans la première catégorie, on comptabilise les procédés à caractères pouzzolaniques et notamment les procédés à base de cendres volantes issues de la combustion du charbon. Aux États-Unis, ce sont les procédés qui traitent les plus gros volumes de déchets toutes compositions confondues. Dans cette catégorie, il faut également citer les procédés à base de chaux depuis longtemps utilisés pour la stabilisation des boues de station d'épuration, mais aussi plus récemment pour la stabilisation/solidification de déchets à hautes teneurs en huiles et goudrons.

Dans la seconde catégorie, il s'agit essentiellement de procédés utilisant des additifs avant l'ajout de liants hydrauliques. Ces procédés sont basés sur les propriétés de surface de ces additifs :

- Absorption ou désorption par un produit ayant des affinités étroites avec les composés organiques.
- Mise en solution et/ou émulsification des organiques dans une phase séparée micro-encapsulée.

Les additifs les plus employés sont le charbon actif, les argiles modifiées, les résines particulières, ou encore les silicates solubles ou les silicates à caractères pouzzolaniques. On notera aussi le développement d'une chaux prétraitée rendue hydrophobe.

Une douzaine de procédés ont été repérés dans la littérature, la moitié provenant d'Amérique du Nord, l'autre moitié d'Europe. Très peu d'informations concernant les procédés ont été rendues publiques par les industriels. Les résultats d'évaluations, quand ils existent, sont généralement partiels et peu probants.

L'expérience des États-Unis dans le domaine de la stabilisation/solidification des matériaux pollués par des composés organiques a permis de faire évoluer leur réglementation en matière d'évaluation de ce type de traitement vers plus de rigueur. Il est désormais exclu de traiter les composés organiques volatils (COV) par cette technologie, même s'il a été constaté qu'une fraction pouvait être fixée par certains additifs. L'évaluation des traitements n'utilise plus le classique test de lixiviation TCLP, mais un test TCA ("Total Constituent Analysis") sur la concentration totale.

Toutefois, malgré cette évolution, le statut des procédés de stabilisation/solidification aux États-Unis n'est pas assuré.

L'évaluation d'un certain nombre d'expérimentation a montré qu'il n'y avait pas de formule miracle et qu'il convenait de rechercher le meilleur procédé possible en fonction du problème à traiter.

D'autre part, il faut souligner que les phénomènes d'évaporation sont un des problèmes généralement non pris en compte dans ce type de traitement. Ces phénomènes peuvent être causés par les réactions exothermiques, la tension de vapeur des polluants considérés, les méthodes de malaxage, la porosité du produit obtenu.

Au final, l'évolution des techniques semble s'orienter plutôt vers les procédés adaptables au polluant considéré, comme les procédés utilisant les additifs aux liants hydrauliques.

L'étude bibliographique dans son ensemble, a montré la complexité de la problématique de la solidification/stabilisation des polluants organiques :

- la très grande variété structurale des composés organiques qui est à l'origine d'une très grande diversité de comportement,
- les propriétés physiques très diverses, comme par exemple la volatilisation, la solubilité et la miscibilité, l'affinité par rapport à certaines structures solides (adsorption/désorption, etc.) ou le partage entre différentes phases, etc.,
- les propriétés chimiques très variées, allant des molécules très stables jusqu'à des molécules très réactives,
- la bioréactivité de certaines molécules, etc.

Ces propriétés sont à relier avec les paramètres du milieu dans lequel les molécules se situent : P, V, T, concentrations des autres espèces, caractéristiques du solide, etc.

Le milieu poreux (saturé ou non) constitué par les matériaux à base de liants hydrauliques est particulier. Il a été prouvé que la solution du système poreux est fortement alcaline et fortement chargée : elle peut donc favoriser certaines transformations physico-chimiques des organiques en contact avec elle.

Également, les organiques peuvent influencer sur les mécanismes de la prise hydraulique, etc.

La problématique de l'étude du comportement à la lixiviation des polluants organiques contenus dans les matrices minérales demande, en conséquence, la prise en compte des spécificités de la matière organique en contact avec les substances minérales et l'élaboration –ou l'adaptation– des outils disponibles.

II/ Programme expérimental

Le programme expérimental de la première année de l'étude a été élaboré en prenant en compte les objectifs du programme actuel et l'expérience acquise dans les programmes de recherche financés par RE.CO.R.D. et portant sur le comportement à la lixiviation des espèces minérales lixiviées par les déchets inorganiques stabilisés/solidifiés à l'aide de liants hydrauliques.

Les objectifs du programme expérimental de l'actuelle phase de l'étude ont été :

- 1- Réaliser des matériaux de bonne qualité mécanique à base de CPA-CEMI, de sable et contenant un seul polluant organique à chaque fois.
- 2- Les polluants organiques solides (en conditions normales) étudiés sont :
 - le naphthalène, hydrocarbure aromatique relativement soluble et volatil,
 - le phénanthrène, hydrocarbure aromatique plus grand, moins soluble et volatil,
 - le pentachlorophénol, phénol dont la solubilité dépend du pH.
- 3- Étudier le comportement à la lixiviation des espèces organiques et inorganiques selon les tests de lixiviation élaborés pour les matériaux minéraux.

Dans le cadre du programme, quatre matériaux à base de CPA-CEMI ont été réalisés :

- deux matériaux (notés N1 et N5) contiennent du naphthalène, à deux niveaux de substitution : 1% et 5%,
- un matériau (noté P) contient du phénanthrène à 1%,
- le dernier (noté PCP) contient du pentachlorophénol à 1%.

Le suivi expérimental du comportement à la lixiviation a été réalisé selon le tableau suivant :

Tests	N1	N5	P	PCP
Contenu total	X	X	X	X
Humidité	X	X	X	X
Influence du pH sur la solubilisation	X	X	X	X
Eau des Pores			X	X
Lixiviation sur monolithe	X	X	X	X
Influence du co-solvant sur la solubilisation			X	

Les protocoles expérimentaux des tests appliqués ont été largement inspirés de la "boîte à outils" mise au point précédemment pour RE.CO.R.D. pour la caractérisation des matériaux inorganiques. L'analyse du contenu total (alcalins et Ca) des matériaux montre bien que la mise en œuvre de la formulation de solidification a permis la réalisation de solidifiats de composition minérale et de caractéristiques très proches.

Ceci justifie la comparaison des résultats expérimentaux des matériaux soumis au même test avec l'objectif d'observer l'influence des différents polluants organiques et de leur niveau de substitution.

Influence du pH sur la solubilisation

Le pouvoir basique des matériaux soumis à une attaque acide (HNO_3) est très proche.

Cependant, un pouvoir tampon (à $pH \sim 9$) semble s'identifier pour le matériau contenant du PCP, acide organique faible.

Si la dépendance en fonction du pH de la solubilisation du potassium et du calcium ne fait pas apparaître des différences nettes entre les matériaux, la solubilisation du sodium semble être augmentée pour des matériaux contenant plus de polluant organique (N5) ou le HAP le plus grand (P).

La solubilisation des chlorures est également augmentée pour le matériau contenant du phénanthrène.

La solubilisation du naphthalène semble indépendante du pH (de l'ordre de 25 mg/l, légèrement inférieure aux données de littérature pour le cas eau, 20°C) mais celle du phénanthrène augmente faiblement pour les pH très alcalins.

Eau des pores

L'étude de l'influence du ratio liquide/solide sur la solubilisation met en évidence les comportements "classiques" des cations. Le phénanthrène, seul polluant organique suivi, montre un comportement cohérent avec celui observé dans le test ANC : concentration entre 1 et 2 mg/l.

Lixiviation sur monolithe

Le test de lixiviation dynamique des matériaux monolithiques (TLM) fait apparaître des différences de comportement entre les matériaux.

La réponse alcaline (pH) du matériau PCP est légèrement plus importante. Le relargage des cations suivis (sodium, potassium et calcium) est également plus important pour ce matériau.

Bien que les matériaux aient le même contenu en sodium, potassium et calcium, leur relargage s'étale en fonction du type et du contenu en polluant organique.

Le bilan sur le sodium lixivié fait apparaître un relargage anormalement élevé (supérieur au contenu total) qui pourrait être expliqué par la "contribution" du verre de récipient de lixiviation.

Le suivi des polluants organiques, naphthalène et phénanthrène, montre le rôle de la solubilité et du contenu total : le relargage cumulé est plus important pour le polluant le plus soluble et à plus forte concentration. La dynamique de relargage, quant à elle, diminue dans le temps, mais moins vite que celle observée par les alcalins.

Influence du co-solvant sur la lixiviation

Les résultats préliminaires de l'application du test qui étudie l'influence du contenu en méthanol (co-solvant) sur la solubilisation du phénanthrène montrent une augmentation sensible de la concentration en polluant avec la concentration en méthanol.

Le bilan du travail expérimental réalisé permet également d'identifier des questions ainsi que des objectifs pour la suite du programme.

Ainsi, des modifications des protocoles opératoires ont déjà été apportées.

Elles portent essentiellement sur les choix de la verrerie de laboratoire et sur la gestion et l'analyse des éluats. Des remarques portent également sur le choix des réactifs : par exemple, sur la réactivité de l'acide nitrique en fonction des propriétés des espèces organiques suivies. Une question semble se poser sur l'opportunité d'application d'un seul test pour le suivi de l'ensemble des polluants, organiques et minéraux, du matériau.

Les polluants organiques suivis ainsi que les conditions expérimentales de notre étude n'ont pas, a priori, engendré leur transformation chimique. Cependant, le milieu faiblement oxydant des solutions du système poreux ou de lixiviation, voir l'ajout de réactifs du type HNO_3 (acide oxydant, agent de nitrification, etc.) peuvent être à l'origine de transformations physico-chimiques de certains polluants organiques

Le problème de dosage analytique, dans notre laboratoire, du pentachlorophénol n'étant pas encore résolu au moment de la rédaction du rapport, l'étude de son comportement n'a pas pu être finalisée.

Le co-solvant peut exercer une influence importante sur la solubilisation de certains composés organiques. Si le scénario de disposition environnementale le demande, il semble donc justifié d'étudier le rôle des autres espèces organiques (co-solvants, mélange de composés, matière organique dissoute, etc.) sur le comportement à la lixiviation de l'espèce suivie.

Le programme expérimental a montré la transposabilité, après adaptations et compléments, des tests de lixiviation mis au point pour les polluants inorganiques à l'étude du comportement à la lixiviation des polluants organiques contenus dans les matériaux poreux à base de ciments.