



HAL
open science

Contribution à l'élaboration d'un système d'aide à la formulation de liants hydrauliques pour la stabilisation/solidification de déchets

Geneviève Foray-Thevenin

► **To cite this version:**

Geneviève Foray-Thevenin. Contribution à l'élaboration d'un système d'aide à la formulation de liants hydrauliques pour la stabilisation/solidification de déchets. Matériaux. INSA de Lyon, 1996. Français. NNT: . tel-00724791

HAL Id: tel-00724791

<https://theses.hal.science/tel-00724791>

Submitted on 22 Aug 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 96 ISAL 0057

Année 1996

THESE

présentée

DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

SPECIALITE : CONCEPTION EN BATIMENT ET TECHNIQUES URBAINES

PAR

GENEVIEVE THEVENIN

Ingénieur Génie Civil et Urbanisme - INSA Lyon

Titulaire du D.E.A. "Conception en Bâtiment et Techniques Urbaines" - INSA Lyon

CONTRIBUTION A L'ELABORATION

D'UN SYSTEME D'AIDE A LA FORMULATION

DE LIANTS HYDRAULIQUES

POUR LA STABILISATION/SOLIDIFICATION DE DECHETS

Soutenue le 2 Juillet 1996

devant la commission d'Examen

Jury :	M. Florent COTMAN	Examineur
	M. Michel MURAT	Examineur
	Prof. Jean PERA	Directeur de thèse
	M. François SORRENTINO	Rapporteur
	Prof. Michel SOUSTELLE	Examineur
	M. Jacques YVON	Rapporteur

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Directeur : J.ROCHAT

Professeurs :

S.	AUDISIO	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
J.C.	BABOUX	GEMPPM
J.	BAHUAUD	MECANIQUE DES SOLIDES
B.	BALLAND	PHYSIQUE DE LA MATIERE
D.	BARBIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
G.	BAYADA	EQUIPE MOD. MATH. CALC. SC.
C.	BERGER (Melle)	CETHIL/EQ. PHYSIQUE INDUST
M.	BETEMPS	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
J.M.	BLANCHARD	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRONNEMENT
C.	BOISSON	VIBRATIONS ACOUSTIQUES
M.	BOIVIN	MECANIQUE DES SOLIDES
H.	BOTTA	EQUIPE DEVELOPPEMENT URBAIN
G.	BOULAYE	L.I.S.I.
J.	BRAU	CETHIL/EQ. EQUIPEMENT DE L'HABITAT
M.	BRUNET	MECANIQUE DES SOLIDES
J.C.	BUREAU	THERMOCHIMIE MINERALE
J.P.	CHANTE	COMPOSANTS DE PUISSANCE ET APPLICATIONS
B.	CHOCAT	METHODES
B.	CLAUDEL	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRONNEMENT
M.	COUSIN	BETONS ET STRUCTURES
L.	CRONENBERGER	CHIMIE BIOLOGIQUE
M.	DIOT	THERMOCHIMIE MINERALE
A.	DOUTHEAU	CHIMIE ORGANIQUE
J.C.	DUPUY	PHYSIQUE DE LA MATIERE
H.	EMPTOZ	MOD. SYST. ET REC. DES FORMES
C.	ESNOUF	GEMPPM*
G.	FANTOZZI	GEMPPM*
J.	FAUCHON	C.A.S.M.
J.	FAVREL	L.I.S.P.I.
G.	FERRARIS-BESSO	MECANIQUE DES STRUCTURES
Y.	FETIVEAU	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
L.	FLAMAND	MECANIQUE DES CONTACTS
P.	FLEISCHMANN	GEMPPM*
A.	FLORY	L.I.S.I.
R.	FOUGERES	GEMPPM*
L.	FRECON	D.E.L.I.A.
R.	GAUTHIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
M.	GERY	CETHIL/EQ. EQUIPEMENT DE L'HAB.
G.	GIMENEZ	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
P.	GOBIN	GEMPPM*
P.	GONNARD	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
R.	GOUTTE	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
G.	GRANGE	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
G.	GUENIN	GEMPPM*
G.	GUILLOT	PHYSIQUE DE LA MATIERE
A.	GUINET	L.I.S.P.I.
C.	GUITTARD	D.E.L.I.A.
J.L.	GUYADER	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
J.P.	GUYOMAR	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
J.M.	JOLION	L.I.S.P.I.
J.	JOUBERT	GENIE MECANIQUE
J.F.	JULLIEN	BETONS ET STRUCTURES
A.	JUTARD	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
R.	KASTNER	GEOTECHNIQUE
H.	KLEIMANN	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
J.	KOULOUMDJIAN	L.I.S.I.
M.	LAGARDE	CHIMIE BIOLOGIQUE

M. LALANNE	MECANIQUE DES STRUCTURES
A. LALLEMAND	CETHIL/EQ. ENERGETIQUE ET THERMIQUE
M. LALLEMAND (Mme)	CETHIL/EQ. ENERGETIQUE ET THERMIQUE
P. LAREAL	GEOTECHNIQUE
A. LAUGIER	PHYSIQUE DE LA MATIERE
Ch. LAUGIER	PHYSIOLOGIE ET PHARMACODYNAMIE
P. LEJEUNE	G.M.M.O.
C. LESUEUR	VIBRATIONS-ACOUSTIQUE
A. LUBRECHT	MECANIQUE DES CONTACTS
Y. MARTINEZ	L.I.S.P.I.
H. MAZILLE	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
P. MERLE	GEMPPM
J. MERLIN	GEMPPM*
J.P. MILLET	PHYSICOCHIMIE INDUSTRIELLE
M. MIRAMOND	METHODES
N. MONGEREAU	GEOTECHNIQUE
R. MOREL	MECANIQUE DES FLUIDES
P. NARDON	BIOLOGIE APPLIQUEE
A. NAVARRO	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRON.
M. OTTERBEIN	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRON.
J.P. PASCAULT	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
J. PERA	MATERIAUX MINERAUX
G. PERACHON	THERMOCHIMIE MINERALE
M. PERDRIX	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
J. PEREZ	GEMPPM*
Q. PHAM	L.M. M.
P. PINARD	PHYSIQUE DE LA MATIERE
J.M. PINON	L.I.S.I.
D. PLAY	C.A.S.M.
J. POUSIN	EQUIPE MOD. MATH. ET CALCUL SCIEN.
P. PREVOT	L.I.S.P.I.
R. PROST	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULSTRASONS
M. RAYNAUD	CETHIL/EQUIPE GMC
J.M. REYNOUARD	BETONS ET STRUCTURES
J. ROBERT-BAUDOY (Mme)	G.M.M.O.
A. ROCHE	L.M.M.
D. ROUBY	GEMPPM*
P. RUBEL	L.I.S.I.
J.F. SACADURA	CETHIL/EQUIPE GMC
H. SAUTEREAU	MATERIAUX MACROMOLECULAIRES
S. SCAVARDA	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
D. THOMASSET	AUTOMATIQUE INDUSTRIELLE
M. TROCCAZ	GENIE ELECTRIQUE ET FERROELECTRICITE
R. UNTERREINER	TRAITEMENT DU SIGNAL ET ULTRASONS
J. VERON	CHIMIE PHYSIQUE APPLIQUEE ET ENVIRON.
A. VINCENT	GEMPPM*
G. VIGIER	GEMPPM
P. VUILLERMOZ	PHYSIQUE DE LA MATIERE

Directeurs de recherche C.N.R.S. :

Y. BERTHIER	MECANIQUE DES CONTACTS
P. CLAUDY	THERMOCHIMIE MINERALE
M. MURAT	GEMPPM*
A. NOUAILHAT	PHYSIQUE DE LA MATIERE
M.A. MANDRAND (Mme)	GENETIQUE MOLECULAIRE DES MICROORGANISMES

Directeurs de recherche I.N.R.A. :

G. BONNOT	BIOLOGIE
S. GRENIER	BIOLOGIE
Y. MENEZO	BIOLOGIE

Directeurs de recherche I.N.S.E.R.M. :

A.-F. PRIGENT (Mme)	CHIMIE BIOLOGIQUE
N. SARDA (Mme)	CHIMIE BIOLOGIQUE

**. Ecole Doctorale Matériaux de Lyon =
INSA - ECL - UCBL - U. Chambéry - ENS**

Responsable : Pr. A. HOAREAU

Formations doctorales :

- Génie des matériaux (Pr. GUENIN)
 - Sciences des matériaux (Pr. BARRAT)
 - Matériaux macromoléculaires et composites (Pr. SAUTEREAU)
-

**. Ecole Doctorale des Sciences pour l'Ingénieur de Lyon :
Mécanique, Energétique, Génie Civil, Acoustique (MEGA) =
ECL - INSA - UCBL**

Responsable : Pr. J. BATAILLE

Formations doctorales :

- Acoustique (Pr. GUYADER)
 - Génie civil : Sols, Matériaux, Structures physique du bâtiment (Pr. LAREAL)
 - Mécanique (Pr. BATAILLE)
 - Thermique et Energétique (Pr. LANCE)
-

**. Ecole Doctorale des Sciences pour l'Ingénieur de Lyon :
Electronique, Electrotechnique, Automatique (EER) =
INSA - ECL - UCBL - U. Chambéry - U. St Etienne**

Responsable : Pr. G. GIMENEZ

Formations doctorales :

- Acoustique (Pr. GUYADER)
- Automatique industrielle (Pr. BOLON)
- Dispositifs de l'électronique intégrée (Pr. PINARD)
- Génie biologique et médical (Pr. COLLOMBEL)
- Génie Electrique (Pr. AURIOL)
- Signal, image, parole (Pr. LACOUME)

LISTE DES DEA ou FORMATIONS DOCTORALES

FORMATIONS DOCTORALES	RESPONSABLES INSA	ADRESSES INSA
Acoustique	<u>GUYADER Jean Louis</u>	Bât 303 Tél 80 80
Analyse et modélisation de systèmes biologiques	NARDON Paul	Bât 406 Tél 80 86
Automatique industrielle	SCAVARDA Serge	Bât 303 Tél 83 41
Biochimie	LAGARDE Michel	Bât 406 Tél 82 40
Chimie Inorganique	GONNARD Paul	Bât 504 Tél 81 58
Conception en bâtiment et techniques urbaines	<u>MIRAMOND Marcel</u>	Bât 304 Tél 85 56
DEA Informatique de Lyon	KOULOUMDJIAN Jacques	Bât 501 Tél 80 99
Dispositifs de l'électronique intégrée	<u>PINARD Pierre</u>	Bât 502 Tél 82 47
Génie biologique et médical	MAGNIN Isabelle	Bât 502 Tél 85 63
Génie civil : sols, matériaux, structures, physique du bâtiment	<u>LAREAL Pierre</u>	Bât 304 Tél 82 16
Génie Electrique	CHANTE Jean-Pierre	Bât 401 Tél 87 26
Matériaux polymères et Composites	<u>SAUTEREAU Henri</u>	Bât 403 Tél 81 78
Mécanique	DALMAZ Gérard	Bât 113 Tél 83 03
Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux - génie des matériaux	<u>GUENIN Gérard</u>	Bât 502 Tél 82 45
Productique : organisation et conduite des systèmes de production	<u>FAVREL Joël</u>	Bât 502 Tél 83 63
Sciences des matériaux et des surfaces	LAUGIER André	Bât 502 Tél 82 33
Sciences et techniques du déchet	<u>NAVARRO Alain</u>	Bât 404 Tél 84 30
Signal, Image, Parole	GIMENEZ Gérard	Bât 502 Tél 83 32
Thermique et énergétique	LALLEMAND Monique	Bât 404 Tél 81 54

Les responsables soulignés sont également responsables généraux

AVANT-PROPOS

Je remercie le **professeur Jean PERA**, pour m'avoir proposé en 92 de rejoindre son équipe de recherche : le Laboratoire des matériaux minéraux. Mon sujet de thèse à la frontière entre plusieurs domaines, élaboration de matériaux, traitement de déchets, aide à la décision s'est révélé passionnant et formateur. Je tiens donc à exprimer ma gratitude à mon Directeur de thèse pour son soutien scientifique et technique ainsi que pour l'ensemble des moyens qu'il a mis à ma disposition.

Messieurs **François SORRENTINO**, Directeur de Recherche associé CNRS, Senior Scientist au centre de recherche LAFARGE, et **Jacques YVON**, Ingénieur de Recherche CNRS au Laboratoire Environnement et Minéralurgie ont accepté de rapporter ce mémoire, je leur en suis très reconnaissante.

J'adresse tous mes remerciements aux membres du jury, qui se sont penchés sur l'évaluation de ce travail de recherche :

Monsieur **Florent COTMAN**, Ingénieur Recherche au CIMENTS D'OBOURG qui a été mon principal interlocuteur au sein du groupe de travail "Cold Waste Inertization" au cours de ces deux années de collaboration.

Monsieur **Michel MURAT**, Directeur de Recherche CNRS, Groupe d'Etude Métallurgie Physique et Physique des Matériaux.

Monsieur **Michel SOUSTELLE**, Professeur et Directeur adjoint de l'Ecole des Mines de St Etienne.

J'exprime tout ma reconnaissance à **Michel CHABANNET** qui a mené à bien une mission ardue : initier une génie civil au monde complexe et abstrait de la chimie.

Je n'oublie pas l'équipe dynamique de chercheurs du laboratoire (Ahcène, Céline, Jean-luc, Sébastien, Victor,...) ainsi que **Sandrine Maximilien**, qui ont contribué à la construction quotidienne de ce travail dans une ambiance chaleureuse.

Je remercie sincèrement nos secrétaires qui ont supporté avec patience mes incursions sur leur poste de travail et m'ont aidée pour la saisie de ce mémoire.

Je dédie ce mémoire qui marque la fin de la période "Quand on rédige, tout est permis" à ma famille et mes amis.

RESUME

Le **choix d'un liant hydraulique** est une étape déterminante dans le processus de **Solidification / Stabilisation d'un déchet** avant sa valorisation ou sa mise en décharge. Cette décision se ramène à un problème d'optimisation multicritères. Nous avons choisi de l'aborder de **manière systémique** et de concevoir un **système d'aide à la formulation**. Celui-ci se présente sous la forme d'**une base de connaissances flexible et évolutive**, accessible **à partir** d'un simple **tableur**. Son originalité réside dans le fait qu'il intègre à la fois des **données bibliographiques** (30 ans d'expérience) et des **données scientifiques** issues d'un **cadre expérimental homogène**, résultant de notre recherche.

Chaque **référence** bibliographique est entrée de manière **complète** (auteur, références, déchet, liant, essais, conclusions, type d'étude), l'utilisateur restreint sa consultation aux champs qui le concernent.

Le cadre expérimental développé permet de **comprendre les mécanismes** de fixation mis en jeu lors des associations déchet / liant hydraulique et **d'évaluer les performances** de chaque liant vis à vis de déchets types. Notre procédure s'appuie sur deux vecteurs :

❶ - **l'étude de suspensions diluées** par conductimétrie, Diffraction des Rayons X, Infra-rouge à transformée de Fourier, Analyse Thermique Différentielle, Microscopie électronique à balayage associée à une analyse par microsonde.

❷ - **l'étude de pâtes pures** de consistance normale par lixiviation.

Ce programme est appliqué sur des **métaux lourds** sous forme **synthétique soluble** (bichromate de sodium, nitrate de plomb, nitrate de cadmium et chlorure de cadmium) associés à **deux familles de liants hydrauliques**. Les résultats permettent d'établir une carte des interactions liants / déchets et de qualifier la Solidification / Stabilisation.

Confrontée à un problème technique, la base de données délivre une liste de formulations possibles, les interactions à connaître ainsi qu'un ensemble de références à consulter. Ce travail de recherche établit les prémices d'**un système d'aide à la formulation de liants de Solidification / Stabilisation**. Il doit être **enrichi** par de **nouvelles données** (autres polluants, liants, déchets réels) et l'expérience de **nouveaux utilisateurs**.

ABSTRACT

The literature review completed shows that there is a **lack of complete and consistent data on waste / binder interactions**. The gathering of those information under a **data base format** gives an **easy access to research history**.

Data base provides a **full answer fitting the technical problem**, a set of possible formulations, some drawbacks to be aware of , and a list of references to consult. However, the variety of the context is a barrier towards the next step of this work : development of a knowledge based system on S/S binder formulation. **Heuristics** have to be derived from an **homogenous and consistent set of data**, an extensive lab program was therefore developed .

This applied part has two targets : **understanding the mechanisms** involved in S/S of heavy metals for each type of binder and **rating their capacity to fix heavy metals**. Our experimental procedure relies on two substrates :

- 1 - **suspension** submitted to conductimetry, DRX, FTIR, DTA, SEM-EDAX, ICP and Ionic Chromatography, as well as
- 2 - **pure paste** for lixivation (NF X31.210, ANS 16.1) and characterization tests (DRX, FTIR, DTA, MEB, SEM-EDAX).

Results confirm whether the pollutant modifies the hydration or not, give access to the extent of 'binder stabilization' without taking into account the solidification part, and enlight the mechanisms involved. A binder / waste interaction card is drawn associated to an index of stabilization/solidification efficiency.

Synthetic forms of heavy metals (lead, chromium and cadmium) as well as two families of **commercial binder** (3 Portland cement and five slag cement) are selected to illustrate the purpose and validate the methodology. This works provides **the basis for the development of a knowledge based expert system**. It still has to be implemented with more waste and more binders as **each case is specific**.

SOMMAIRE

	Page
<hr/>	
CHAPITRE I : CONTEXTE DE LA RECHERCHE ET	
ELABORATION D'UNE BASE DE DONNEES	22
<hr/>	
I. CONTEXTE DE L'ETUDE	24
II. LA RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE.....	27
2.1. introduction.	27
2.2. Les supports de la recherche.	27
2.3. La méthodologie.	30
2.4. Les références trouvées.	30
III. LA BASE DE DONNEES.....	34
3.1. Introduction.	34
3.2. Structure.	34
3.3. Programmes d'exploitation.	37
IV. LE MODE D'EMPLOI.....	39
4.1. Installation.	39
4.2. Possibilités.	39
4.2.1. Ouverture de la base de données.	39
4.2.2. Recherche d'un texte ou d'une expression	42
4.2.3. Sélection multicritères de données.	54
4.2.4. Tri des données en fonction de vos paramètres.	60
4.2.5. Impression de la base de données.	60
4.2.6. Mise à jour des données.....	61
4.2.7. Ajout d'un nouveau champ.	63
4.2.8. Fermeture de la base de données.	64
V. CONCLUSION.....	65
CHAPITRE II : LES INTERACTIONS LIANTS/DECHETS	66
<hr/>	
I. LES LIANTS HYDRAULIQUES.....	68
1.1. Les ciments Portland artificiels.	68
1.1.1. Introduction.	68
1.1.2. Définition.....	69
1.1.3. Interactions.	71
1.1.4. Les propriétés physiques.	72
1.1.5. Les procédés brevetés.	73

1.2. Les ciments Portland associés à des pouzzolanes. -----	75
1.2.1. Introduction.	75
1.2.2. Définition.	75
1.2.3. Interactions.	78
1.2.4. Les propriétés physiques.	81
1.2.5. Les procédés brevetés.	81
1.3. Le ciment Portland associé à des silicates solubles. -----	83
1.3.1. Introduction.	83
1.3.2. Définition.	84
1.3.3. Interactions.	85
1.3.4. Les propriétés physiques.	85
1.3.5. Les procédés brevetés.	86
1.4. Les liants au laitier. -----	86
1.4.1. Introduction.	86
1.4.2. Définition.	86
1.4.3. Interactions.	88
1.4.4. Propriétés physiques.	88
1.4.5. Les procédés brevetés.	89
II. LES POLLUANTS ET LES MECANISMES DE FIXATION.....	89
2.1. Les métaux lourds. -----	89
2.1.1. ARSENIC.	90
2.1.2. BARYUM.	91
2.1.3. CADMIUM.	92
2.1.4. CHROME.	94
2.1.5. PLOMB.	96
2.1.6. MERCURE.	98
2.2. Les autres inorganiques. -----	100
2.3. Les organiques. -----	102
III. CONCLUSION.....	106
 CHAPITRE III : BASES POUR LA CONCEPTION	
D'UNE METHODOLOGIE DE FORMULATION	
108	

I. INTRODUCTION.....	110
II. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES.	113
2.1. Les liants hydrauliques. -----	113
2.2. Les polluants. -----	117
III. MODE OPERATOIRE.....	120
3.1. Pouvoir de fixation des liants vis-à-vis des métaux lourds. -----	120
3.1.1. Introduction.	120
3.1.2. Lixiviation NF X31.210.	121
3.1.3. Essai de diffusion.....	123
3.2. Mécanismes de fixation et cinétique d'hydratation des liants pollués. -----	126

3.2.1. La conductimétrie.....	126
3.2.2. Suivi ponctuel des interactions liants / polluants.....	129
IV. POUVOIR FIXANT DES LIANTS VIS-A-VIS DES METAUX LOURDS.....	130
4.1. Essais de Lixiviation NF X31.210.-----	131
4.1.2. Pollution par du bichromate de sodium.....	132
4.1.3. Pollution par du nitrate ou du chlorure de cadmium.....	132
4.1.4. Pollution par du nitrate de plomb.....	133
4.1.5. Cinétique de rejet sur trois lixiviations.....	133
4.1.6. Les liants composés.....	134
4.2. Analyses complémentaires sur les lixiviats.-----	135
4.2.1. Cas du bichromate de sodium.....	135
4.2.2. Cas du nitrate de plomb.....	137
4.2.3. Conclusion.....	137
4.3. Essai de lixiviation DLT (DLT, 1986).-----	139
4.3.1. Résultats du test de diffusion DLT sur des éprouvettes polluées par du bichromate de sodium.....	139
a. Les liants CPA.....	142
b. Les liants au LAITIER.....	142
4.3.2. Résultats du test de diffusion DLT sur des éprouvettes polluées par du nitrate de plomb.....	143
a. Les Liant CPA.....	146
b. Les liants au LAITIER.....	147
4.4. Conclusion.....	147
V. CONDUCTIMETRIE.....	152
5.1. Liants à base de PORTLAND.-----	152
5.1.1. Liant CPA.....	152
a. Influence du Bichromate de sodium.....	152
b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	153
c. Influence du Nitrate de plomb.....	154
5.1.2. Liant CPA / MK 80/20.....	154
a. Influence du bichromate de sodium.....	155
b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	155
c. Influence du Nitrate ou du Chlorure de plomb.....	155
5.1.3. Liant CPA / CV 80/20.....	156
a. Influence du bichromate de sodium.....	156
b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	156
c. Influence du Nitrate de plomb.....	157
5.2. Liants au LAITIER.-----	157
5.2.1. Liant LAITIER.....	157
a. Influence du bichromate de sodium.....	157
b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	158
c. Influence du Nitrate de plomb.....	159
5.2.2. Liant ULTRAFIN.....	159
a. Influence du bichromate de sodium.....	160
b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	160
c. Influence du Nitrate de plomb.....	160

5.2.3.	Liant LAITIER - CENDRES.....	160
a.	Influence du bichromate de sodium.....	161
b.	Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	161
c.	Influence du Nitrate de plomb.....	161
5.2.4.	Liant LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN 90/10.....	162
a.	Influence du bichromate de sodium.....	162
b.	Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	163
c.	Influence du Nitrate de plomb.....	163
5.2.5.	Liant LAITIER - CHAUX.....	163
a.	Influence du bichromate de sodium.....	163
b.	Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.....	164
c.	Influence du Nitrate de plomb.....	165
5.3.	Conclusion.....	165
VI.	CINETIQUE D'HYDRATATION ET MECANISMES DE FIXATION	
	DES LIANTS POLLUES PAR DU BICHROMATE DE SODIUM.....	169
6.1.	Suspensions avec du ciment portland : CPA.....	170
6.1.1.	Analyse des filtrats des suspensions.....	170
6.1.2.	Caractérisation de la partie solide de la suspension.....	172
6.1.3.	Essais complémentaires.....	174
6.2.	Suspensions avec du laitier : LAITIER.....	183
6.2.1.	Analyse des filtrats des suspensions.....	183
6.2.2.	Caractérisation de la partie solide de la suspension.....	184
6.2.3.	Essais complémentaires.....	186
6.3.	Suspensions avec du laitier surbroyé : ULTRAFIN.....	188
6.3.1.	Analyse des filtrats des suspensions.....	188
6.3.2.	Caractérisation de la partie solide de la suspension.....	189
6.3.3.	Essais complémentaires.....	191
6.4.	Conclusion.....	193
VII.	DISCUSSION.....	196
VIII.	CONCLUSION.....	202
	CONCLUSION GENERALE	204
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	208
	ANNEXES	226

LISTE DES FIGURES

	Page
<hr/>	
CHAPITRE I : CONTEXTE DE LA RECHERCHE ET ELABORATION D'UNE BASE DE DONNEES	22
<hr/>	
Figure 1. : Influence de la destination finale sur la formulation des liants de stabilisation / solidification.....	26
Figure 2. : Organigramme de la recherche bibliographique.....	31
Figure 3. : Etudes théoriques sur les liants : pouvoir fixant sous sollicitation unique.....	32
Figure 4. : Etudes théoriques sur les liants : pouvoir fixant sous sollicitations multiples.....	32
Figure 5. : Etudes de cas, démarche de choix d'un liant de stabilisation.....	33
Figure 6. : Définition de la terminologie base de données.....	35
Figure 7. : Champs de la base de données et exemples d'enregistrements.....	38
<hr/>	
CHAPITRE II : LES INTERACTIONS LIANTS/DECHETS	66
<hr/>	
CHAPITRE III : BASES POUR LA CONCEPTION D'UNE METHODOLOGIE DE FORMULATION	108
<hr/>	
Figure 8. : Liants de stabilisation/solidification étudiés.....	110
Figure 9. : Polluants spécifiques retenus pour la partie expérimentale.....	111
Figure 10. : Organigramme de la recherche.....	112
Figure 11. : Analyse chimique et caractéristiques des liants étudiés.....	114
Figure 12. : Diffractogramme X du liant LAITIER.....	115
Figure 13. : Diffractogramme X du liant ULTRAFIN.....	115
Figure 14. : Diffractogramme X du liant LAITIER - CHAUX.....	116
Figure 15. : SPECTRE FTIR des liants à base de laitier.....	116
Figure 16. : Spectre FTIR des polluants $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $Cd(NO_3)_2$, et $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	118
Figure 17. : Spectre FTIR du bichromate de sodium $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	118
Figure 18. : Thermogrammes ATD de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $Cd(NO_3)_2$, et $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	119
Figure 19. : Echéances et présentation du test de diffusion.....	123
Figure 20. : Conductimètre multiplexeur.....	127
Figure 21. : Echéances d'analyse des suspensions.....	129
Figure 22. : Protocole d'essais pour la cinétique d'hydratation des liants pollués.....	130
Figure 23. : Evolution des rejets en métaux lourds sur trois lixiviations successives.....	134

Figure 24. : Concentration en Sodium et pH des lixiviats en fonction de leur teneur en chrome.....	135
Figure 25. : Diagramme Eh/Ph du chrome avec positionnement des zones des liants.	136
Figure 26. : Concentration en Nitrate et pH des lixiviats en fonction de leur teneur en plomb.....	137
Figure 27. : Quantités relatives de métaux lourds non rejetés après le test de lixiviation.	138
Figure 28. : Pollution par $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fraction lixiviée cumulée en fonction du temps.	139
Figure 29. : Concentration en chrome hexavalent du lixiviat en fonction de son pH.	140
Figure 30. : Cumul de la fraction lixiviée en fonction de \sqrt{t} , modélisation par deux périodes de diffusion ($t < 1\text{h}$, partie non fixée ; $t > 1\text{h}$ partie fixée).	141
Figure 31. : Cumul de la fraction lixiviée en fonction de \sqrt{t} , modèle semi empirique.	143
Figure 32. : Pollution par du nitrate de plomb, fraction lixiviée cumulée en fonction du temps.	144
Figure 33. : Concentration en plomb du lixiviat en fonction de son pH.	145
Figure 34. : Concentration en plomb du lixiviat en fonction de son pH.	146
Figure 35. : Comparaison des rejets de chrome hexavalent suivant le test de lixiviation employé.	148
Figure 36. : Observation MEB/EDAX d'une tranche d'éprouvette CPA polluée par du bichromate de sodium après l'essai de diffusion.....	150
Figure 37. : Interactions liant CPA / polluants en conductimétrie.	152
Figure 38. : Interactions liant CPA HP / MK 80/20 polluants en conductimétrie.....	155
Figure 39. : Interactions liant CPA HP / CV 80/20 polluants en conductimétrie.....	156
Figure 40. : Interactions liant LAITIER polluants en conductimétrie.....	158
Figure 41. : Interactions liant ULTRAFIN polluants en conductimétrie.	159
Figure 42. : Interactions liant LAITIER - CENDRES polluants en conductimétrie.	161
Figure 43. : Interactions liant LAITIER - CENDRES/ ULTRAFIN polluants en conductimétrie.....	162
Figure 44. : Interactions liant CHAUX / LAITIER polluants en conductimétrie.	164
Figure 45. : Interactions liants / nitrate de plomb.....	167
Figure 46. : Conductivités des liants CPA, ULTRAFIN et LAITIER associés au bichromate de sodium.	169
Figure 47. : Concentration en ions Chrome et Sodium des suspensions polluées CPA / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170
Figure 48. : Concentration en ions Calcium et Sulfate des suspensions polluées CPA / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	171
Figure 49. : Concentration en ions Hydroxyle et Chlorure des suspensions polluées CPA / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	171

Figure 50. : Thermogrammes ATD des cakes de filtration du CPA avec bichromate de sodium.	172
Figure 51. : Spectrogrammes FTIR du cake de filtration CPA HP / Bichromate de sodium.	173
Figure 52. : Suspensions CPA HP / Bichromate de sodium filtrées, évaluation du Cr VI fixé.	174
Figure 53. : Solubilité du précipité de chrome formé en fonction du temps.	175
Figure 54. : DRX de la partie solide des suspensions à des échéances de 12, 18 et 24 heures.	176
Figure 55. : MEB, échantillon CPA non pollué échéance 24h.	179
Figure 56. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium 0.3 % 24h.	179
Figure 57. : MEB, échantillon CPA non pollué échéance 24h - Cristallisation désordonnée d'ettringite.	180
Figure 58. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium 24h.	180
Figure 59. : MEB, échantillon CPA non pollué échéance 24h.	181
Figure 60. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium 0.3 %. 24h.	181
Figure 61. : MEB/EDAX, échantillon CPA et bichromate de sodium (0.3<[Cr]<5.8) 24h Feuilleté chrome / calcium.	182
Figure 62. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium (0.3<[Cr]<5.8) 24h Feuilleté chrome / calcium.	182
Figure 63. : Concentration en ions Chrome et Sodium des suspensions polluées LAITIER / Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O.	183
Figure 64. : Concentration en ions Calcium et Sulfate des suspensions polluées LAITIER / Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O.	183
Figure 65. : Concentration en ions Hydroxyle et Chlorure des suspensions polluées LAITIER / Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O.	183
Figure 66. : Thermogrammes ATD des cakes de filtration du LAITIER avec Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O.	184
Figure 67. : Spectrogramme FTIR du cake de filtration du LAITIER / Bichromate de sodium.	185
Figure 68. : Diffractogramme X du cake de filtration du LAITIER / Bichromate de sodium.	186
Figure 69. : Suspension LAITIER / Bichromate de sodium filtrées, répartition du Cr VI.	187
Figure 70. : Suspension LAITIER / Bichromate de sodium, solubilité du chrome VI fixé.	187
Figure 71. : Concentration en ions Chrome et sodium des suspensions polluées ULTRAFIN / Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O.	188
Figure 72. : Concentration en ions Calcium et sulfate des suspensions polluées ULTRAFIN / Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O.	188
Figure 73. : Concentration en ions Hydroxyle et Chlorure des suspensions polluées ULTRAFIN / Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O.	188

Figure 74. : Thermogrammes ATD des cakes de filtration du ULTRAFIN / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	190
Figure 75. : Spectrogramme FTIR du cake de filtration de l'ULTRAFIN / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	191
Figure 76. : Suspension ULTRAFIN / Bichromate de sodium filtrées, répartition du Cr VI.	192
Figure 77. : Suspension ULTRAFIN / Bichromate de sodium filtrées, solubilité du chrome VI fixé.	192
Figure 78. : DRX du cake de filtration du ULTRAFIN / Bichromate de sodium.	193
Figure 79. : Cinétique de précipitation du chrome en fonction du liant choisi.	194
Figure 80. : Pourcentage de polluant non rejeté après lixiviation en fonction du liant et du test utilisé.	197

LISTE DES TABLEAUX

	Page
<hr/>	
CHAPITRE I : CONTEXTE DE LA RECHERCHE ET ELABORATION D'UNE BASE DE DONNEES	22
<hr/>	
Tableau I : Les mécanismes de fixation associés aux procédés de stabilisation / solidification.	26
Tableau II : Caractéristiques des sources d'information interrogées.....	29
Tableau III : Organisation des données : liste des champs définis.	37
<hr/>	
CHAPITRE II : LES INTERACTIONS LIANTS/DECHETS	66
<hr/>	
Tableau IV : Liste des procédés brevetés utilisant le ciment Portland.	74
Tableau V : Les interactions liants / déchets.	80
Tableau VI : Liste des brevets utilisant des pouzzolanes dans la partie liant.	82
Tableau VII : Résultats de lixiviation sur déchets avec Arsenic.....	90
Tableau VIII : Procédés brevetés pour la fixation de l'Arsenic.....	91
Tableau IX : Résultats de lixiviations sur des déchets avec Baryum.	92
Tableau X : Procédés brevetés pour la fixation du Cadmium.	93
Tableau XI : Résultats de lixiviation sur déchets avec Cadmium.	93
Tableau XII : Procédés brevetés pour la fixation du Chrome	95
Tableau XIII : Procédés brevetés pour la fixation du Plomb.	97
Tableau XIV : Résultats de lixiviation sur des déchets de Plomb.....	97
Tableau XV : Procédés brevetés pour la fixation du Mercure.	99
Tableau XVI : Rejets de Mercure enregistrés sur déchets divers.	99
Tableau XVII : Composés inorganiques réglementés.....	100
Tableau XVIII : Procédés brevetés pour la fixation des Cyanures.	102
Tableau XIX : Comportement de certains éléments en hydrolyse.	104
<hr/>	
CHAPITRE III : BASES POUR LA CONCEPTION D'UNE METHODOLOGIE DE FORMULATION	108
<hr/>	
Tableau XX. : Taux de métaux lourds ajoutés aux liants.....	121
Tableau XXI : Les formules testées.....	122
Tableau XXII. : Conductivité des solutions de polluant.....	128
Tableau XXIII : Taux de métaux lourds ajoutés aux liants.....	131
Tableau XXIV. : Concentration en métaux lourds des lixiviats (NF X31.210).	131
Tableau XXV : Pouvoir fixant : fraction de métaux lourds non extraite après trois lixiviations.	132
Tableau XXVI : Concentration en cations des lixiviats.	136

Tableau XXVII :	Double période de diffusion : coefficients de modélisation.	141
Tableau XXVIII :	Double période de diffusion : coefficients de modélisation.	145
Tableau XXIX :	Résultats de porosimétrie sur échantillons prélevés après l'essai de diffusion.	149
Tableau XXX. :	Valeurs caractéristiques de conductimétrie du CPA, impact des polluants	153
Tableau XXXI :	Valeurs caractéristiques de conductimétrie de CPA/MK, impact des polluants.	156
Tableau XXXII :	Valeurs caractéristiques de conductimétrie de CPA / CV, impact des polluants.	157
Tableau XXXIII :	Valeurs caractéristiques de conductimétrie du LAITIER, impact des polluants.	158
Tableau XXXIV :	Valeurs caractéristiques de conductimétrie du ULTRAFIN, impact des polluants.	160
Tableau XXXV :	Valeurs de conductimétrie du LAITIER CENDRES, impact des polluants.	162
Tableau XXXVI :	Valeurs caractéristiques de conductimétrie du LC / ULTRAFIN, impact des polluants.	163
Tableau XXXVII :	Valeurs caractéristiques de conductimétrie du LAITIER CHAUX, impact des polluants.	164
Tableau XXXVIII :	Récapitulatif sur les résultats d'analyse des suspensions.....	194
Tableau XXXIX :	Récapitulatif sur les résultats d'analyse des suspensions polluées par Nitrate de plomb	200
Tableau XL :	Récapitulatif sur les résultats d'analyse des suspensions polluées par du Cadmium sous forme nitrate ou chlorure	201

CHAPITRE I :**CONTEXTE DE LA RECHERCHE ET
ELABORATION D'UNE BASE DE DONNEES**

I. CONTEXTE DE L'ETUDE

Notre étude porte sur **la stabilisation / solidification de déchets par des liants hydrauliques**. Ces liants sont le résultat d'un développement par étapes au cours des trente dernières années. A chaque **nouveau volet de restrictions** sur l'acceptation en décharge des déchets toxiques ou dangereux, correspond **une génération de liants**.

Dans les années 80, l'Environmental Protection Agency **interdit la mise en décharge des déchets liquides** (US EPA 1986¹), et impose pour ces déchets, des traitements non fondés sur l'utilisation de produits adsorbants. Cette interdiction restreint les méthodes utilisables aux techniques de stabilisation/solidification (US EPA 1986²). Un **nouveau marché** est créé pour les liants **d'inertage** (boues, résidus, coulis).

Les arrêtés (US HSWA³, France 18/02/94) imposent que le **potentiel polluant** de certains éléments soit **ramené par traitement à des valeurs non dangereuses avant la mise en décharge**. Les limites portent sur les quantités lixiviables mais aussi parfois sur les quantités totales d'éléments. Les **cendres d'incinérateurs d'ordures ménagères, les sols pollués et les résidus dangereux** sont donc des **clients potentiels** pour les liants de stabilisation.

Sous la pression des lobbies environnementaux, les limites de **rejet tolérées dans l'atmosphère ou dans l'eau** sont régulièrement **revues à la baisse**. De nouveaux systèmes de traitement sont conçus pour obtenir en sortie un fluide (air, eau ou vapeur) plus propre. Ces procédés génèrent un **flux de déchets secondaires, candidats** types pour la **stabilisation/solidification**.

1 EPA. Prohibition on the disposal of bulk liquid hazardous waste in landfills. OSWER policy directive N° 9487.00-2A, EPA/530-SW-016, 1986 June.

2 EPA. Hazardous waste management system ; land disposal restrictions. 51 FR 40572, November 7 1986.

3 US HSWA Sections 3004 d, g, e, m.

Le mariage forcé entre traitement et mise en décharge a changé les **données économiques** du problème. L'émergence de deux sources de **coût supplémentaires**, le traitement d'une part, et l'augmentation du volume final à stocker d'autre part, remet en question la position hégémonique de la décharge. Ce n'est plus la manière la plus aisée et la moins coûteuse de disposer des déchets.

La **réponse industrielle** (figure 1) consiste à **provisionner le poste de traitement en coupant le budget mise en décharge**. La destination finale ne se cantonne plus à une décharge de classe I, le but recherché est le délistage du produit stabilisé. Le produit n'est plus considéré comme dangereux ou toxique et peut alors intégrer une décharge de classe II ou III. En France, il existe en effet trois catégories de décharges :

- ☞ **Décharge de classe 1 :** déchets ultimes après stabilisation.
- ☞ **Décharge de classe 2 :** déchets ménagers ou commerciaux, déchets industriels courants.
- ☞ **Décharge de classe 3 :** déchets inertes.

Cette évolution se poursuit aujourd'hui vers la **réutilisation des déchets stabilisés/solidifiés dans l'industrie de la construction**. Le déchet est considéré comme une matière première susceptible d'entrer dans la formulation de matériaux de construction. En fonction de son potentiel, des applications cibles sont définies et un traitement ad'hoc est conçu. Le déchet apporte un plus technique et économique dans l'application visée.

Les **techniques** de stabilisation/solidification sont **multiples**. Le type de liant utilisé et les mécanismes d'immobilisation mis en jeu sont deux des paramètres qui permettent de les caractériser (Tableau I).

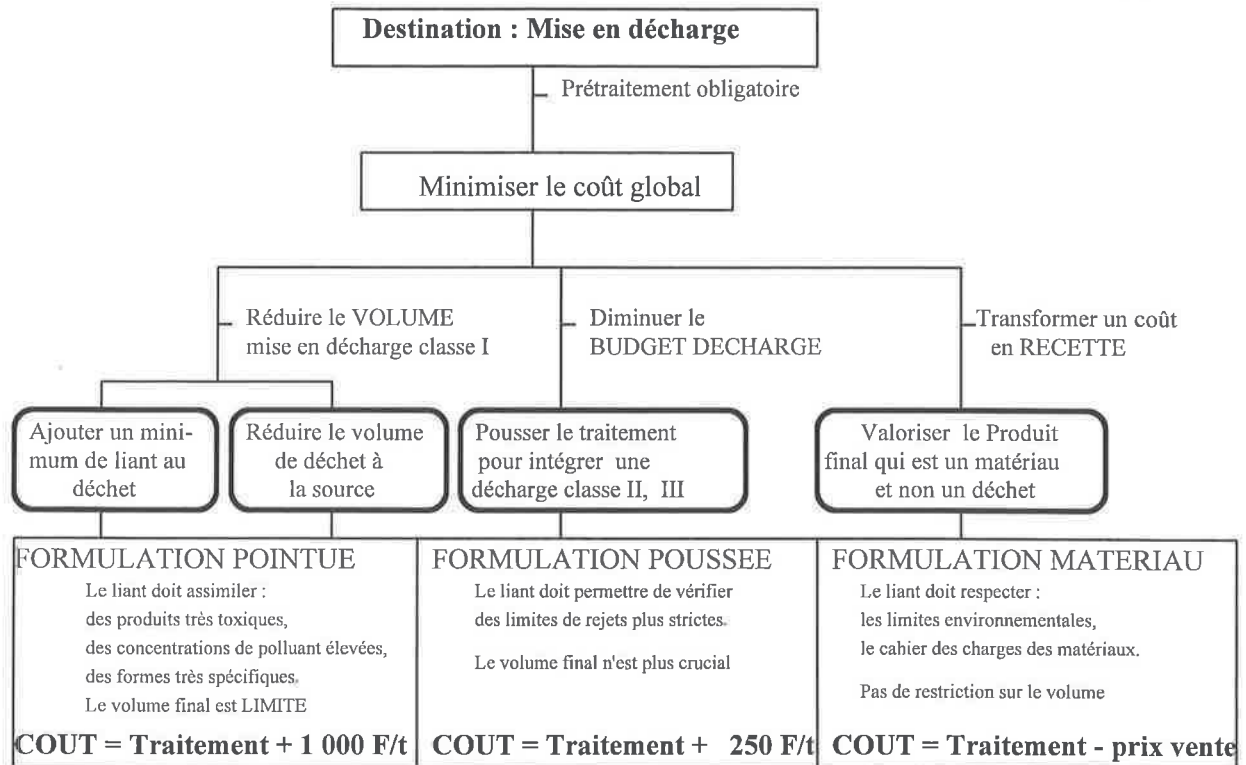


Figure 1. : Influence de la destination finale sur la formulation des liants de stabilisation / solidification..

Tableau I : Les mécanismes de fixation associés aux procédés de stabilisation / solidification.

	Liants inorganiques	Systèmes organiques	Combinaisons
L I A N T	Mélanges en proportion variables de : 1 - CIMENT 2 - CHAUX 3 - POUZZOLANE 4 - GYPSE 5 - SILICATES 6 - PHOSPHATES 7 - CIMENTS ALUMINEUX	Mélanges en proportions variables de: 1 - EPOXY 2 - POLYESTER 3 - ASPHALTE 4 - POLYOLEFINES 5 - UREE FORMALDEHYDE	Mélange en proportions variables de: 1 - DIATOMEE CIMENT POLYSTYRENE 2 - POLYESTER CIMENT 3 - GELS POLYMERES SILICATE-CHAUX CIMENT
M E C A N I S M E	1 - SORPTION 2 - REACTION HYDRAULIQUE 3 - REACTION POUZZOLANIQUE 4 - ECHANGE IONIQUE	1 - THERMOPLASTIQUE 2 - MACRO-ENCAPSULATION 3 - POLYMERISATION ORGANIQUE 4 - ARGILE ET POLYMERISATION ORGANIQUE	

Nous avons choisi de centrer nos recherches sur **les technologies cimentaires appliquées aux traitements des déchets**. La trame de notre recherche est construite autour de thèmes tels que les réactions d'hydratation, les mécanismes d'immobilisation mis en jeu, les interactions liants/déchets, les performances à long terme, la durabilité, le coût des traitements et les systèmes brevetés.

II. LA RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE.

2.1. introduction.

Au cours de ces dernières années, de nombreux systèmes de stabilisation/solidification des déchets ont été développés. Les systèmes inorganiques tels que les liants hydrauliques sont des matériaux connus dont la mise en oeuvre tant au niveau humain que matériel est bien maîtrisée, et qui ont été employés de manière extensive. L'expérience et le savoir-faire acquis au cours de ces recherches, études et réalisations constituent un véritable état de l'art. L'objectif de cette seconde partie est de rassembler et de structurer l'ensemble des données disponibles. **La base de données ainsi construite, devrait constituer un guide scientifique appréciable pour la formulation de liants hydrauliques de stabilisation/solidification.**

2.2. Les supports de la recherche.

Le champ de cette recherche est volontairement large puisque le but que nous avons poursuivi est d'établir un état de l'art sur la stabilisation / solidification par des liants hydrauliques. Physiquement, nos méthodes d'investigation se sont appuyées sur plusieurs vecteurs :

❶ Le papier, par l'intermédiaire des bibliothèques scientifiques du laboratoire, de l'INSA et de l'université Claude BERNARD.

❷ Les CD ROM qui couvrent des périodes de 2 à 6 mois et sont dédiés à des sources (Chemical Abstracts, First...). En réponse à une question formée par un ensemble de

mots clefs, le lecteur obtient une série de références ainsi que les résumés correspondants. Les CD-ROM disponibles répertorient les recherches publiées sur les dix dernières années.

⑤ L'interrogation en ligne, permet d'accéder directement à des banques de données privées. Ces banques sont remises à jour en permanence et regroupent les références et résumés des documents publiés sur les 25 dernières années. La stratégie de recherche repose comme pour les CD-ROM sur une association de mots clefs combinés par des opérateurs arithmétiques. Le nombre de références trouvées est précisé à chaque étape (scores individuels des mots clefs, scores après chaque intersection, association, ou restriction).

④ Les listes de références bibliographiques, représentent une source d'informations conséquente. Elles sont spécialement conçues pour guider un lecteur qui souhaite compléter ses connaissances, et ne comportent pas de doublons ou de références "creuses". Elles incluent souvent des références propres à l'auteur, non indexées par ailleurs et par conséquent inaccessibles.

⑤ Le réseau Internet, est aussi utilisé par l'intermédiaire des groupes de discussion ou des listes d'informations (OTAN, EPA) pour retrouver certains documents.

Nous avons fait appel à plusieurs sources de données : Chemical Abstracts, National Technology Information Services, FIRST, PASCAL, INSPEC et ATILH. Le tableau II précise leurs caractéristiques.

Tableau II : Caractéristiques des sources d'information interrogées

	titre - organisme	Caractéristiques
CHEMABS CHIMIE	Chemical Abstract de l'American Ceramic Society	de 1966 à maintenant 10 700 000 références 20 000 références ajoutées toutes les 2 semaines
COMPENDEX GENIE CIVIL MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION	Computerized engineering index	de 1969 à maintenant, 3 033 000 références 12 000 références ajoutées par semaine
NTIS	National technical information service, US department of commerce	de 1964 à maintenant 1 672 000 références 2 500 références ajoutées toutes les 2 semaines
PASCAL GENIE CIVIL BATIMENT et TP	Institut national de l'information scientifique et technique, centre national de la recherche scientifique	de 1984 à maintenant 4 700 000 références 40 000 références mensuelles
INSPEC PHYSIQUE et INFORMATIQUE		de 1969 à maintenant, 4 400 000 références 10 800 références ajoutées par semaine

2.3. La méthodologie.

L'efficacité de la recherche assistée est conditionnée par l'acuité de la stratégie fournie à la machine. Tout est dans la manière de poser le problème, trop de précisions et certaines références ne seront pas sélectionnées, pas assez et le nombre de réponses sera démesuré. Nous avons effectué une recherche en trois volets avec les index suivants :

- ❶ waste, refuse, hazardous, industrial, heavy metals, organics,
- ❷ hydraulic binder, cement, fly ash, pozzolan, clay,
- ❸ solidification, stabilization, inertization, reuze, remediation, immobilization, sorption.

Le nombre de références publiées sur le sujet dans les dernières années est colossal, comme l'attestent les scores indiqués pour chaque étape de la recherche sur l'organigramme (figure 2). Les travaux publiés ne représentent pourtant qu'une part infime du savoir dans le domaine de la stabilisation / solidification.

2.4. Les références trouvées.

Les références que nous avons consultées proviennent de sources très hétéroclites :

- des périodiques scientifiques (Cement & Concrete Research, Hazardous Wastes....,
- des ouvrages de synthèse, (CONNER, 90, KOLACKOWSKI, 86)
- des extraits de conférences ou séminaires, (conf. on municipal solid waste combustor ash utilization, ...)
- des publications d'associations techniques (Portland Cement Association,...)
- des rapports d'agences gouvernementales, (EPA, OTAN, CEE....)
- des brevets, (SORRENTINO, 92)
- des communications "publicitaires" effectuées par les industriels du domaine.

La stratégie employée ne donne pas accès à certains grands périodiques du domaine de l'environnement : Environmental Sciences & Techniques et Journal of American Water Worker Association. Ceci est lié à un problème d'indexation et au recouplement systématique imposé sur les mots clefs. La structure des publications mises en évidence est souvent spécifique et orientée ; les principales catégories rencontrées sont décrites ci-dessous.

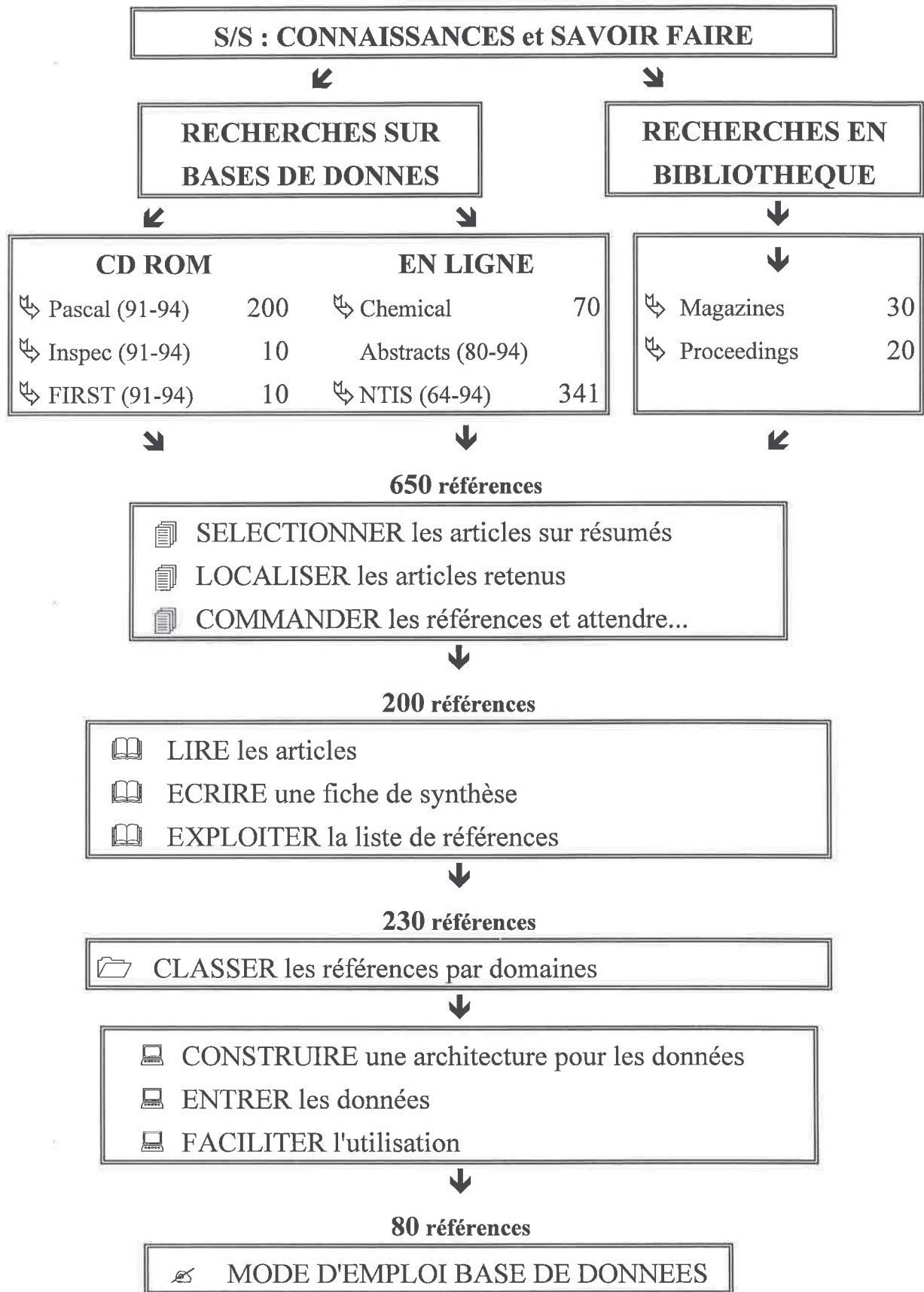


Figure 2. : Organigramme de la recherche bibliographique.

Les études théoriques :

Elles évaluent le comportement d'un liant face à un polluant donné, différentes concentrations et différentes formes du polluant sont prises en compte (figure 3).

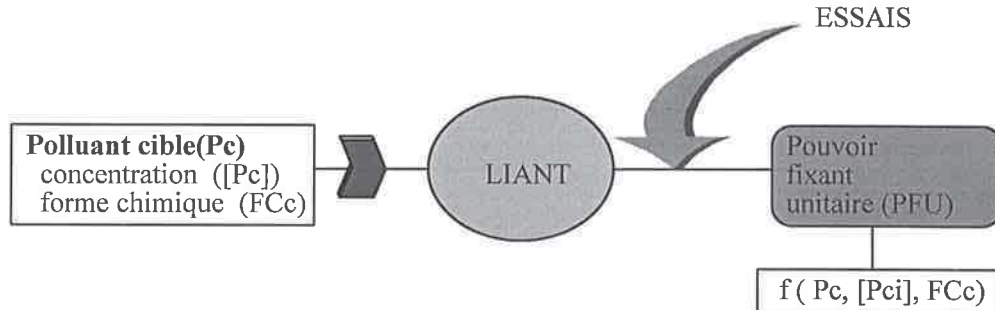


Figure 3. : Etudes théoriques sur les liants : pouvoir fixant sous sollicitation unique.

Pour compléter cette fiche de comportement, sollicitation unique / réponse, les tests sont répétés en situation de compétition. Le polluant visé est associé à d'autres éléments dangereux ou non, le liant est mis en contact avec ce cocktail et le matériau formé est évalué. Ceci permet de savoir si les réactions de fixation du polluant sont affectées par des réactions concurrentes.

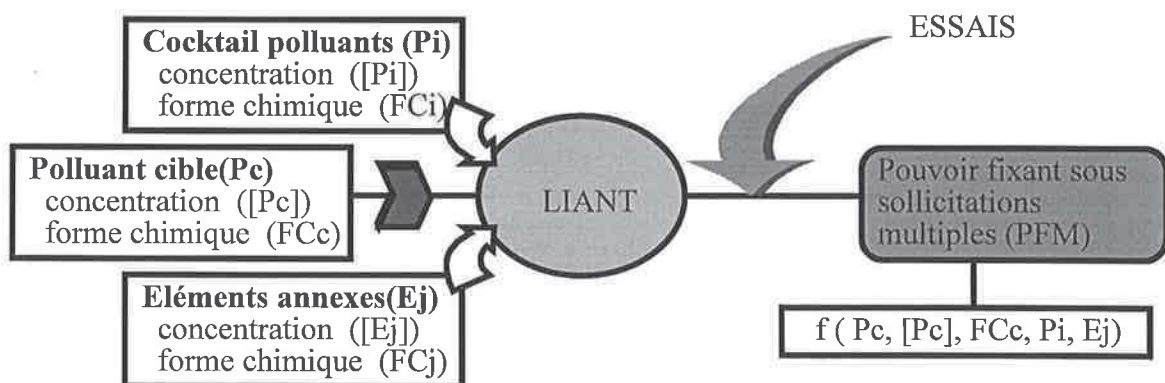


Figure 4. : Etudes théoriques sur les liants : pouvoir fixant sous sollicitations multiples.

L'étude appartient au **domaine informationnel**, on recherche **la réponse du système matériau stabilisé lorsqu'un paramètre d'entrée est modifié**. Le but à terme est de définir les transformations qui relient entrées et sorties.

Les études de cas :

Elles retracent l'historique d'un cas concret. Quels sont les critères qui ont amené les décideurs à choisir ce mode de traitement ? Comment ont été sélectionnées les formulations pour les essais laboratoires, et quels sont les paramètres qui ont été considérés

pour obtenir la formulation finale. En conclusion, les observations effectuées sur le site sont reprises et des améliorations sont proposées pour les chantiers ultérieurs.

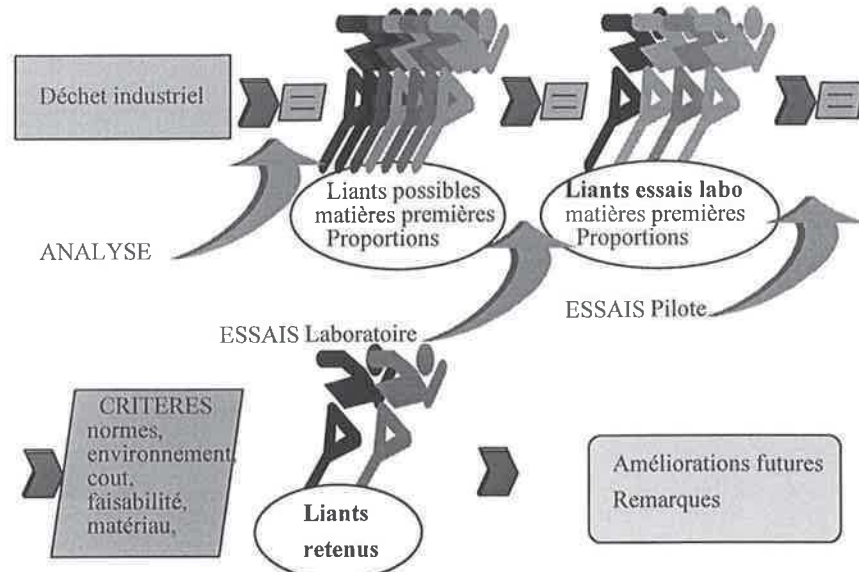


Figure 5. : Etudes de cas, démarche de choix d'un liant de stabilisation.

Le cheminement est inverse par rapport aux études théoriques, **les propriétés finales sont fixées par le cahier des charges ainsi qu'un des paramètres d'entrée : le déchet, les autres paramètres sont à déterminer en conséquence.**

Les brevets :

Il est difficile d'exploiter ce type de documents, compte tenu du style juridique utilisé, et du nombre de référence publiées (25 références par an sur les dernières années sur la base US patent pour une recherche sur les mots ciment et déchet). Les exemples et les études d'antériorité sont toutefois une mine d'informations.

Les études bibliographiques :

Ces études organisent un instantané de la recherche autour de trois ou quatre thèmes majeurs (les liants, les polluants, les normes, les mécanismes de rejets). Elles constituent une excellente introduction au sujet, mais sont souvent trop superficielles, et vite dépassées vu le rythme d'avancement des travaux en cours.

Une lecture des résumés et la synthèse des informations sous la forme d'une fiche résumé par article ont confirmé le caractère complexe du sujet. Pour tirer avantage de cette masse d'informations, il fallait construire un outil efficace capable de les gérer : UNE BASE DE DONNEES .

III. LA BASE DE DONNEES.

3.1. Introduction.

L'ensemble des données récoltées est très hétéroclite, les paramètres impliqués sont nombreux et variables (déchets, liants, méthodes expérimentales, législation). Le savoir faire est disponible mais existe sous une forme inadaptée, un service de recherche développement confronté à un problème de formulation ne peut pas accéder à cette expérience.

La construction d'une base de données regroupant ces connaissances apporte une solution. Il est possible de gérer les données, et d'accéder aux services suivants :

- ❶ Facilité de consultation : vous visualisez directement le type d'information qui vous intéresse.
- ❷ Multi-critères : vous pouvez comparer les résultats de plusieurs références en conservant les éléments mineurs en arrière plan.
- ❸ Mise à jour aisée.
- ❹ Structure évolutive : l'outil n'est pas figé, il est capable de s'adapter à chaque utilisateur.
- ❺ Service similaire à une étude bibliographique : vous pouvez trier les données en fonction de trois thèmes directeurs.

3.2. Structure.

Une base de données relationnelle se décompose en plusieurs cellules. Un cerveau, **l'administrateur des données**, un squelette, **la structure organisatrice, des programmes**, la cheville ouvrière de l'ensemble et enfin la substance, **les données** elles-mêmes.

Cet outil est destiné à des équipes de recherche et développement (cimentiers, industriels du traitement des déchets, universitaires). Nous avons choisi de construire la base de données sur un logiciel qu'ils utilisent couramment pour traiter leurs résultats : **le tableur EXCEL 5.0** . Un logiciel de traitement de données aurait été structurellement plus adapté, mais moins universel, il aurait nécessité une formation plus importante des utilisateurs. Un outil INCONNU n'est pas utilisé même s'il est PERFORMANT.

Pour pouvoir travailler de manière systématique sur des données, il faut leur conférer une structure unique. Chaque donnée garde sa spécificité mais est fragmentée et indexée suivant la grammaire de la base. **Une ligne** de la base représente **un enregistrement**. **Chaque enregistrement** est composé d'**une somme de champs indépendants** les uns des autres. Les **colonnes** de la base représentent les **champs de données**, ce sont des critères **communs** à tous les enregistrements (figure 6).

	champ 1	champ 2				champ n
Enregistrement 1						
.....						
Enregistrement n						

Figure 6. : Définition de la terminologie base de données

La définition des champs est une étape décisive dans la construction de la base. Ils doivent être indépendants et permettre de décrire complètement le sujet choisi. Dans notre cas, la stabilisation/solidification par des liants hydrauliques, nous avons retenu les champs principaux suivants :

- ❶ Auteur, qui a écrit ces informations, quand et où ont elles été publiées ?
- ❷ Déchet, quel est le type de déchet concerné, quels sont les éléments toxiques impliqués, à quelles concentrations et sous quelles formes sont-ils présents ?
- ❸ Quelles sont les formulations étudiées ?
- ❹ Essais, quels sont les essais employés dans cette étude pour qualifier le matériau obtenu, et dépister les mécanismes de fixation ?
- ❺ Conclusion, quelles sont les conclusions de l'étude, les propriétés du matériau, les perspectives à envisager ?
- ❻ Code, dans quel contexte l'information s'intègre-t-elle ?
Recherche sur les mécanismes (M), étude bibliographique (B), réutilisation du matériau (R), mise en décharge (L)...

A ces champs principaux, nous avons choisi d'associer des champs secondaires qui permettent de mieux les préciser. Par exemple, le champ auteur est subdivisé pour

contenir trois types d'informations : le nom de l'auteur, la date de publication et un numéro de référence. Ce dernier par l'intermédiaire d'une mini base de données permet la consultation des références complètes de la publication.

Le squelette de la base de données étant ainsi construit, il reste éventuellement à définir un vocabulaire spécifique à employer pour décrire les informations. Les sources de connaissances sont variables, il existe donc des différences de terminologie importantes entre les références. Ceci risque de restreindre l'efficacité du système de traitement. La première solution consiste à imposer un vocabulaire limité, elle est rejetée car trop contraignante. La deuxième solution consiste à contourner la difficulté en définissant des champs de données booléens complémentaires. Le tableau III et la figure 7 illustrent la dualité des informations ainsi répertoriées.

Cette astuce permet d'inclure des informations très détaillées dans les champs de données nominaux. Par exemple dans le cas de l'article publié par ROY (figure 7), la partie nominale indique que le déchet appartient à la catégorie "dépôt par électrolyse" et précise les concentrations en nickel, chrome, cadmium et mercure. De plus, la partie booléenne nous informe que le déchet comporte des métaux lourds sous forme synthétique et que la fraction polluante a été ajoutée avec l'eau de gâchage. Un second cas, l'article de GHOSH (figure 7), fait référence au même type de déchet du point de vue nominal, ce déchet est caractérisé par une teneur en solide de 25% ; la partie booléenne ajoute deux renseignements supplémentaires, la présence de métaux lourds, et la forme du déchet.

Tableau III : Organisation des données : liste des champs définis.

	NOMINALE		BOOLEEN	
AUTEUR	Nom Date Référence	Nom de l'auteur Année de publication Numéro de référence		
DECHET	Type Content	Type de polluant éléments et concentrations représentés	<input checked="" type="checkbox"/> Métaux lourds <input checked="" type="checkbox"/> Organiques <input checked="" type="checkbox"/> Volatiles	<input checked="" type="checkbox"/> Synthétique <input checked="" type="checkbox"/> Eau polluée <input checked="" type="checkbox"/> Boue
ESSAIS	Essais	Liste des essais réalisés	<input checked="" type="checkbox"/> Densité <input checked="" type="checkbox"/> Teneur en eau <input checked="" type="checkbox"/> PH <input checked="" type="checkbox"/> Ouvrabilité <input checked="" type="checkbox"/> Prise <input checked="" type="checkbox"/> Conductimétrie <input checked="" type="checkbox"/> Résistance <input checked="" type="checkbox"/> Lixiviation	<input checked="" type="checkbox"/> Porosimétrie <input checked="" type="checkbox"/> Perméabilité <input checked="" type="checkbox"/> Gel/Dégel <input checked="" type="checkbox"/> Immersion/ Sec <input checked="" type="checkbox"/> DRX <input checked="" type="checkbox"/> ATD <input checked="" type="checkbox"/> MEB <input checked="" type="checkbox"/> MEB x
LIANT	Formulation	Ingredients employés dans la formulation du liant	<input checked="" type="checkbox"/> CPA <input checked="" type="checkbox"/> Sable <input checked="" type="checkbox"/> Argile <input checked="" type="checkbox"/> Adjuvants <input checked="" type="checkbox"/> Chaux <input checked="" type="checkbox"/> Silicate <input checked="" type="checkbox"/> Silicate Soluble <input checked="" type="checkbox"/> Fumées de silice SF <input checked="" type="checkbox"/> Poussières de Four	<input checked="" type="checkbox"/> Cendres Volantes <input checked="" type="checkbox"/> Laitier BFS <input checked="" type="checkbox"/> Ciment composé <input checked="" type="checkbox"/> Adjuvant breveté. <input checked="" type="checkbox"/> Charbon actif <input checked="" type="checkbox"/> Pouzzolanes
DISCUSSION	Conclusion 1 Conclusion 2 Conclusion 3	Conclusions ou idées intéressantes proposées.		
CODE		R : Déchet réutilisé L : Déchet mis en décharge M : Recherche sur les mécanismes B : Etude bibliographique		

3.3. Programmes d'exploitation.

Une fois la structure des données définie, et le remplissage de ce squelette effectué, il nous fallait construire un ensemble d'outils indépendants pour les manipuler.

Pour répondre au cahier des charges, nous avons conçu sept routines dont les listings sont présentés en annexe 4. Deux langages de programmation sont utilisés : le quick basic et le langage macro Excel 4.0.

AUTHOR			WASTE			ANALYSIS										DISCUSSION			BINDER															
author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3	Heavy metals	Organic	Synthetic	Water added	Density	pH	Workability	conductivity	calorimetry	Leachability	Porosity	Freeze/thaw	DTA	SEM	CODE	OPC	Sand	Kiln Dust	Clay	add	Activated Carbon	Pozzolans	Composite cement		
runel	92	214	Ash	low level radioactive	Calorimetr X, Re, Water adsorption, swelling	OPC	Several matrix were tested for encapsulation of radioactive incinerator ashes : CPJ 55 - CLC and aluminum cement, CLC + Epoxide => BEST OPC/ Fly ash system equal the remarkable performances of OPC/Activated Carbon when loading in pollutant increase OPC/Activated Carbon works better than OPC, OPC/ Fly Ash or OPC/silicates at low waste loading	Embedding ratio were further improved from 30 to 35 % for CLC binder by replacing CLC fly ashes by waste ashes	formula mix 1 mix 2 OPC % 51 51 BFS % 24 24 F.A. % 25 0 waste % 20 45 Re (MPa) 22 48	@													L @											
adwell	90	51	inorg W + org traces		Leach test	OPC/FA	OPC/ Fly ash system equal the remarkable performances of OPC/Activated Carbon when loading in pollutant increase	OPC : 20 Bentonite : 40 Silica 10 Water : 30 OPC/28.6 AC 14.3 Silica 14.3 water 42.8	Volatilization was not taken into account in this study	@	@	@	@						@				L @											
adwell	90	51	inorg W + org traces		Leach test	OPC/AC	OPC/Activated Carbon works better than OPC, OPC/ Fly Ash or OPC/silicates at low waste loading	OPC/28.6 AC 14.3 Silica 14.3 water 42.8	At higher loading, its superiority over cement/Fly ash system was less significant	@	@	@	@							@				L @										
rbone	88	173	Ash (refuse incinerator to ashes)	30 % by weight	Re, Leach test	OPC/Sand	Raw ashes show a high content of organic matter, are typically alkaline and contain heavy amount of Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Silver, copper and barium were most consistently released from stabilized forms. Chromium, nickel and lead were not detectable	OPC 0.7 Fly ash 0.3 (waste)	@													R @											
rbone	88	173	Ash (refuse incinerator to ashes)	30 % by weight	Re, Leach test	OPC	The use of specific surfactant as leachant, has shown that cadmium and lead in refuse fly ash were mainly present in the exchangeable form stated below	Cement cubes including up to 30 % of ashes were found to pass ASTM specification for M, S, N mortar cement suitable for construction of exterior load bearing walls above and below grade		@													R @											
rbone	88	173	sewage sludge		Re, Leach test	OPC	Reuse of stabilized waste form for construction of ocean reefs was also investigated	Nelson 88, S/S used oil ash in this purpose, Shieh and Roethel 89 did the same with sewage sludge.	and last Seilgman and Dieckhoff 79, found a valorization for scrubber sludge	@													R @											
rbone	88	173	scrubber sludge		Re, Leach test	OPC	Reuse of stabilized waste form for construction of ocean reefs was also investigated	Nelson 88, S/S used oil ash in this purpose, Shieh and Roethel 89 did the same with sewage sludge.	and last Seilgman and Dieckhoff 79, found a valorization for scrubber sludge	@													R @											
rbone	88	173	Ash (refuse incinerator to ashes)	30 % by weight	Re, Leach test	OPC	Low release levels seem to show that ashes chemically participate in cement forming reactions. Wedge and suton 87, suggest that metals are combined in several forms	- exchangeable precipitated or co-precipitated with surface carbonates or oxides - bound or adsorbed to iron and manganese oxides	- organically complexed with sulfur in mineral lattices - adsorbed to sulfur in mineral lattices	@													R @											
rents large	92		Ash (REFIO M)			OPC/pozzo /add	Zinc, Phosphore, Manganese, Barium, Chromium, Cadmium and lead retarder setting	Chlore, potassium, Sodium and alumina accelerate setting	Iron and center ion association should be taken into account to asses global repercutation	@													P @											
rents large	92		Ash (REFIO M)			OPC/add	Heavy metals like Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr and ionic elements Cl, sulfate and cyanide may modify the kinetic of cement hydration and induce swelling. The modified paste does not provide any stabilization.	Additives are described in patent to overcome this difficulties : polyvinyl alcohol JP 77 11 260, gypsum and slag US 4 266 980, silicon sulfate US 3 947 284, calcium chlorure US 1 909 849	water soluble silicates (US 2 081 541, 3 837 872, 3 841 102, 4 012 320, 3 892 636, 4 600 514, 4 518 508, systems based on lime and fly ash, lime and clay, lime and cement kiln dust US 3 720 609)	@														P @										

Figure 7. : Champs de la base de données et exemples d'enregistrements

IV. LE MODE D'EMPLOI.

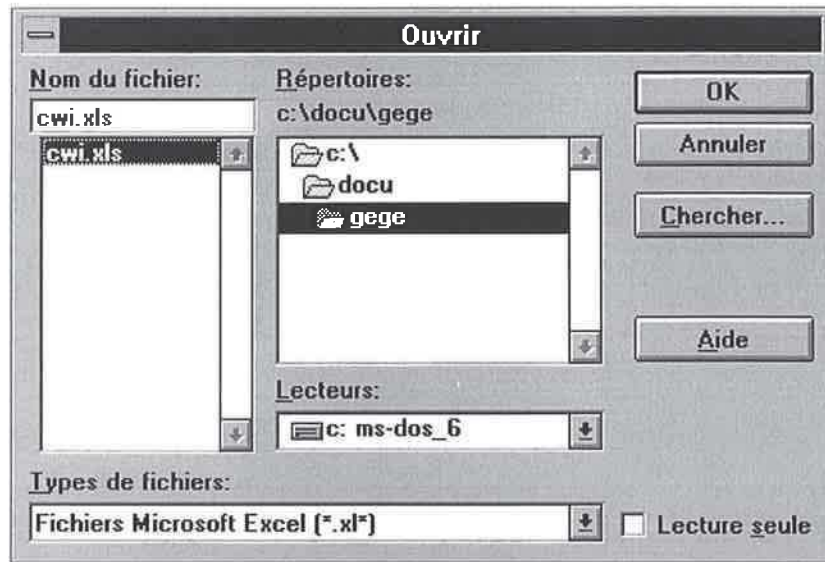
4.1. Installation.

Copiez le fichier **cwi.xls** dans un répertoire de votre disque dur. Une version française du tableur EXCEL 5.0 doit être disponible sur le disque dur.

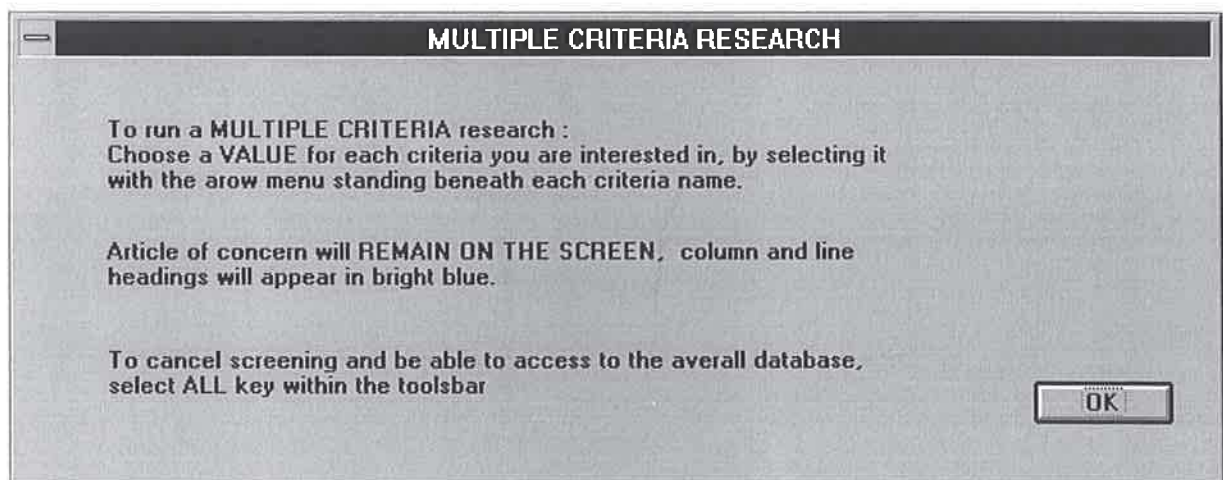
4.2. Possibilités.

4.2.1. Ouverture de la base de données.

Choisissez **fichier ouvrir cwi.xls** à partir du logiciel Excel ou de votre gestionnaire de fichier.



Un premier écran vous indique comment effectuer un tri croisé sur les données de la base.



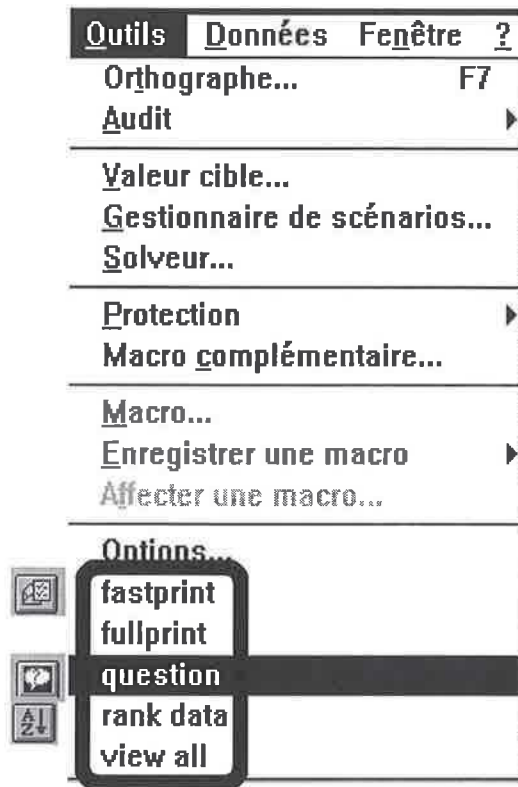
Le second écran correspond à **votre environnement de travail** sous la base de données.

The screenshot shows a spreadsheet application window with the following elements:

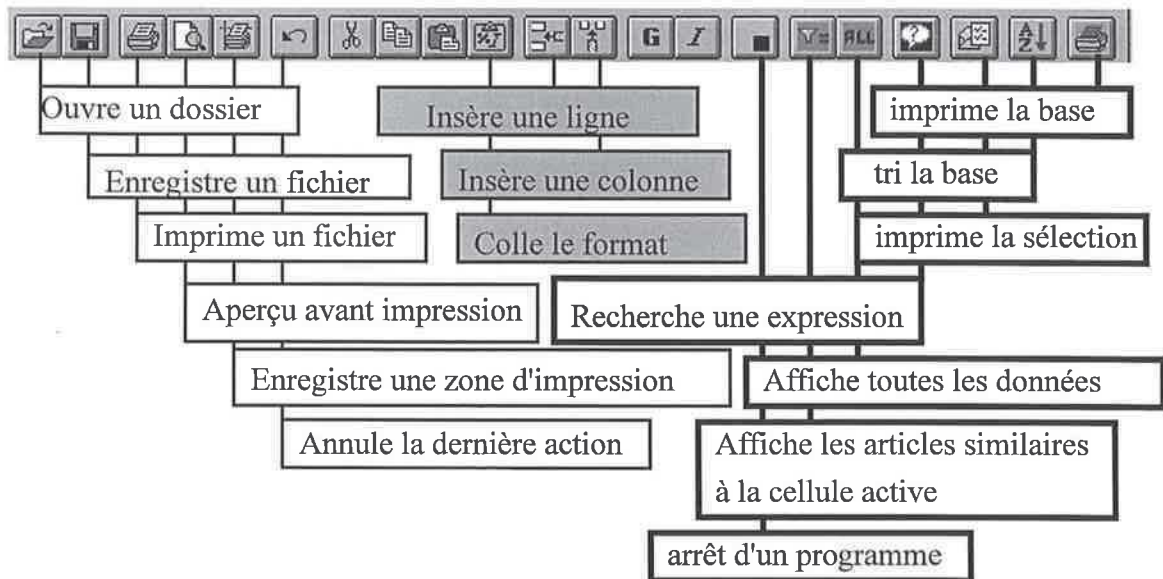
- Menu Bar:** Fichier, Edition, Affichage, Insertion, Format, Outils, Données, Fenêtre, ?
- Toolbar:** Contains various icons for file operations, editing, and data management. A callout points to it with the text "Barre d'outils".
- Worksheet:** A table with columns labeled AUTHOR, WASTE, ANALYSIS, BINDER, and statement_1. The table contains three rows of data. A callout points to the table with the text "ZONE FIXE" and "ZONE DES DONNEES".
- Status Bar:** Shows the current sheet name "DATA" and other navigation options. A callout points to it with the text "Autres feuilles du classeur".

Description d'un outil


- ❶ Il est divisé en **deux parties**, une partie **fixe** où vous conservez les **titres des colonnes** (author, waste, binder,...) ; et une partie où vous faites **défiler les données**.
- ❷ Il possède une **barre d'outil spéciale**. Pour avoir des informations sur les outils que vous ne connaissez pas, **placez le pointeur sur l'outil**. La **description** est donnée dans la barre d'état située **en bas de l'écran**.
- ❸ Le **menu outils** est **adapté** à la base de données, tous les services sont accessibles par ce menu ou par les icônes de la barre d'outils.
- ❹ L'écran affiché correspond à la feuille DATA du fichier cwi.xls qui est **un classeur**, les autres feuilles sont **accessibles par les onglets** qui se trouvent en bas de l'écran. Ces autres feuilles comportent les programmes que la base utilise et les messages qu'elle affiche.

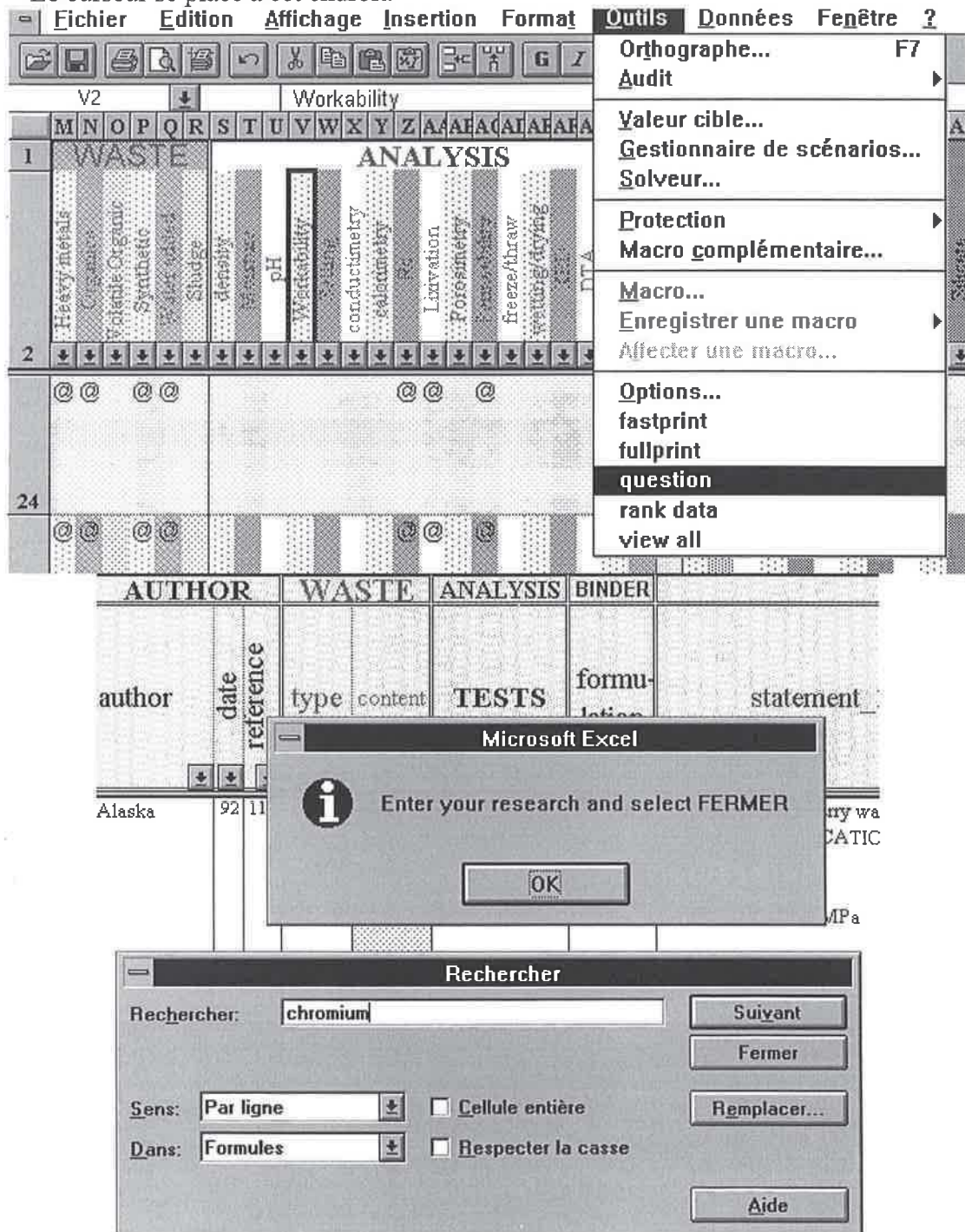


Les principales fonctions de la barre d'outils sont précisées ci-dessous :



4.2.2. Recherche d'un texte ou d'une expression

- * Cliquer sur l'icône  ou choisir **question** dans le **menu outils**.
- * Lire l'écran affiché puis répondre OK.
- * Entrer votre texte en anglais et cliquer sur le bouton **Fermer**.
- * Un écran vous informe que les articles concernés sont au début de la base.
- * Le curseur se place à cet endroit.



The screenshot illustrates the search process in Microsoft Excel. The 'Outils' menu is open, and the 'question' option is selected. An Excel dialog box prompts the user to enter research and select FERMER. Below it, the 'Rechercher' dialog box shows the search term 'chromium' and options for search scope and case sensitivity.

Microsoft Excel

Enter your research and select FERMER

OK

Rechercher

Rechercher: chromium

Suivant


Fermer

Remplacer...

Aide

Sens: Par ligne Cellule entière

Dans: Formules Respecter la casse

Vous avez de plus la possibilité de sélectionner les informations qui vous intéressent, puis de cliquer sur  ou sur le programme **fasprint** du menu **option**. Ces informations seront alors imprimées.

Attention, à la formulation de votre recherche, la base recherche fidèlement le texte que vous lui avez donné.

Une recherche effectuée avec le symbole " **Cr** ", (exemple 1), sélectionnera les articles parlant de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, **CrVI**, etc... mais aussi l'article incluant l'expression "increased" ou "**crystallinity**". Votre recherche contiendra donc outre **les réponses intéressantes**, des **éléments aberrants**, et des recherches où le **chrome est présent dans le déchet**, mais n'est pas forcément un élément cible de l'étude.

Une recherche effectuée avec le mot " **Chromium** ", (exemple 2), sélectionnera seulement les articles comportant **ce mot dans les conclusions**.

Exemple 1 :
question = Cr

AUTHOR			WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Alford	81	41	PbNO3	0.15 to 12%	Density, Rc, Leach test Porosimetry Dim stab. SEM	OPC	Mechanical properties are usually lowered when lead is added	1,5 % addition for compacted samples and 3 % for uncompacted ones are exception, an increase in strength is recorded	At high loading (12%) a microcrack network is observed (due to expansive lead gel formation)
Alford	81	41	PbNO3	0.15 to 12%	Density, Rc, Leach test Porosimetry Dim stab. SEM	OPC	The presence of lead nitrate cause a general decrease on strength with anomalies occurring at certain concentration	By increasing paste compaction, the level of lead necessary to increase matrix resistance is lowered	Gel formation is an expansive reaction, associated with volume change in cement paste thus microcracking occurs
Alford	81	41	PbNO3	0.15 to 12%	Density, Rc, Leach test Porosimetry Dim stab. SEM	OPC	There is a bimodal pore distribution in the cement paste	In Uncompacted cement paste, the magnitude of the two peaks is affected by lead additions, macropores tend to decrease while micro ones increase	In compacted cement paste, the pore size is limited to a narrower space and lead concentration has no effect
Balzamo	92	191	sludge			OPC or Lime / byproducts	Concentration of contaminants in leachate is usually maximum after the first wash off	Concentration of contaminants in leachate decrease rapidly to a constant value in the following extraction	Amounts of contaminants in leachate increase after the contact of a new quantity of sludge with the same eluent (landfill situation)
Balzamo	93	197	aluminium waste	heavy metals and amonia	Rc, setting, leaching	Pozzo/lime/ OPC	lime 48 g - Pozzolan 50g - water 102g - OPC 30g - waste 200g setting in 30mn acetic acid release test Cu<0.1mg/l - Pb=0.11mg/l - CrVI < 0.1	lime 48 g - Pozzolan 34g - water 118g - OPC 30g - waste 200g setting in 30mn acetic acid release test Cu<0.1mg/l - Pb=0.02mg/l - CrVI < 0.1	waste composition : NH4 = 2.4% w/w - EPA acetic acid release test Cu=4.6mg/l - Pb=0.28mg/l
Balzamo	93	197	aluminium waste	heavy metals and amonia	Rc, setting, leaching	Pozzo/FA/ OPC	wastes treated are issued from aluminium processing, they include metal and ammonia. Subjected to acetic acid release test, they produce Cu, Pb. They also release ammonia that cause eutrophisation when there is a contact with water.	The main problem is that evolving of gaz during mixing cause an emulsion. Lime, pozzolanic material (real, pozzolanic tufa, diatomaceous earth, FA, calcined clay) and pozzolanic or OPC cement (in small amount), water (in reduced amount)	A separating and scrubbing operation is included for gas evolving from the mixture associated with a carbon filter.
Bhatty	86	223	Cd, Cr, Pb, Hg		XRD	C3S	C3S solutions are allowed to react with metals salts in dilute solution, and filtered. Slurry and filtrate are analyzed	Metals immobilization is due to C3S hydration reaction and sorption phenomenon - physical entrapment does not occurs here	Metal retention in the solid increase with increasing calcium over silica ratio and with curing time
Bhatty	86	223	Cd, Cr, Pb, Hg		XRD	C3S	X ray spectra after hydration show unidentified lines apparently belonging to other complex than CSH	4 mechanisms are supposed to be involved in metal fixation : - Addition (hydrates with low C/S ratios) - Substitution (hydrates with high C/S ratio)	- Formation of new compounds - Multiple mechanisms
Bishop	86	146	Cd, Cr, Pb	1 to 2.3 % alone Cr 0.2 - Cd 0.45 - Pb 1.66	Leach test	OPC	Metals may be located : In the pore of matrix, Adsorbed onto pore walls Chemically complexed with cement paste constituents	Cadmium invariably leached at much greater rate than chromium or lead. Cadmium desorbs at higher pH. Lead and chromium leached at rate much below that predicted on their hydroxide solubilities	They must be present in the form of relatively insoluble silicates rather than as hydroxides
Bishop	86	146	Cd, Cr, Pb	1 to 2.3 % alone Cr 0.2 - Cd 0.45 - Pb 1.66	Leach test	OPC	Leaching rate for small particles were lower than that for large ones at the beginning of the test. Indeed they eventually leached more of all the metals during the total test period	Metal leaching rate decrease with decreasing particle size[0.8/9.5 - 0.07/0.8 - 0.07/0]. Decreasing particle size, the surface area are increased and so are the sorption possibilities	

AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Bishop	86 146	Cd, Cr, Pb	1 to 2.3 % alone Cr 0.2 - Cd 0.45 - Pb 1.66	Leach test	OPC	Metal leaching follow diffusion theory (leach rate is proportional to square root of time) A new lixivation model is proposed in the article	The cumulative fraction of metal leached at any time is proportional to surface over volume ratio. Large particles leach much less than the smaller ones in the long run	The most significant effect on metal leaching is induce by leachant velocity
Boy J.H., Race T.D.	99	Paint blast media	Pb Cr 15 t/43ppm Cd 1.35/5	Pore solution expression, model pore solution	OPC low and high alkali, OPC/BFS	A model pore solution, NaOH + KOH (1/3), was used to determine binder ability to stabilize pollutant : CPA L.A. 0.1 M, CPA H.A. 1M	Cadmium concentration decrease in the model pore solution while lead an chromium ones increase	cadmium has a chance to be successfully stabilize
Boy J.H., Race T.D.	99	Paint blast media	Pb Cr 15 t/43ppm Cd 1.35/5	Pore solution expression, model pore solution	OPC low and high alkali, OPC/BFS	Army generates 4 millions Kg/year of blast media wastes. Those include lead, cadmium and chromium, (up to 3355, 172 and 20557 microg/g in total element analysis).	Several binders were tested : CPA low alkali content, CPA high alkali content, CPA/BFS 75/25	Tests were performed at equal workability, cylinder were cast with vibrations. At 1 and 28 days pore solution was expressed
Boy J.H., Race T.D.	99	Paint blast media	Pb Cr 15 t/43ppm Cd 1.35/5	Pore solution expression, model pore solution	OPC low and high alkali, OPC/BFS	A steel die was used to express pore solution with pressure up to 500 MPa		
Buchanan	99 135	Solvent				Silver is used for general screening	Gadolinium is used for Ag, Cd, Sb	Zirconium is used for As, Pb, Ag, Ti
Buchanan	99 135	Solvent		EDX		Rapid analysis of waste solvent samples by energy dispersive X ray analysis	this method replace microwave dissolution plus ICP (2 hours for analysis at least)	Detection limits are higher than ICP ones
Cadwell	90 53	inorg W + org. traces		Leach test	OPC/FA	OPC/ Fly ash system equal the remarkable performances of OPC/Activated Carbon when loading in pollutant increase	OPC : 20 Bentonite : 40 Silica 10 Water : 30	Volatilization was not taken into account in this study
Carbone	89 172	Ash (refuse incinera to ashes)	30 % by weight	Rc, Leach test	OPC/Sand	Raw ashes show a high content of organic matter, are typically alkaline and contain heavy amount of Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Silver, copper and barium were most consistently released from stabilized forms. Chromium, nickel and lead were not detectable	OPC 0.7 Fly ash 0.3 (waste)
Carbone	89 172	sewage sludge		Rc, Leach test	OPC	Reuse of stabilized waste form for construction of ocean reefs was also investigated	Nelson 88, S/S used oil ash in this purpose, Shieh and Roethel 89 did the same with sewage sludge.	and last Seligman and Duedall 79, found a valorization for scrubber sludge
Carbone	89 172	sewage sludge		Rc, Leach test	OPC	lightweight concrete materials are an other field of reuse in construction	This was investigated by Tay and Yip in 89, to valorize solidified stabilized sewage sludge	
Carbone	89 172	scrubber sludge		Rc, Leach test	OPC	Reuse of stabilized waste form for construction of ocean reefs was also investigated	Nelson 88, S/S used oil ash in this purpose, Shieh and Roethel 89 did the same with sewage sludge.	and last Seligman and Duedall 79, found a valorization for scrubber sludge
Cartledge	89 151	Ethylene glycol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	Three kinds of binding mechanisms are available : 1 - surface hydrogen bonding, 2 - water substitution in a crystalline structure, 3 - substitution of water included within CSH layers	Five extractions are not sufficient to recover ethylene glycol : - ethylene glycol binding mechanisms are not surface hydrogen bonding, or - ethylene glycol is included in site, physically closed to water	Organosilane compound does not seem effective as coupling agents
Cartledge	89 151	Organic s		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	There appear to be several environment for organic in the cement matrix : 1 - A separate microscopically distinguishable phase which is easily extractible	2 - An environment from which the organic is rather easily extracted by water but not by less polar solvents. This probably involves hydrogen bonding by the hydroxy groups in interlayer spaces of CSH gel	3 - An environment in which the organic is quite loosely bound and extracted by any solvent in which it is moderately soluble. This may also involves the CSH phase

AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION			
author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Cartledge	89	151	Pbromo-phenol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	Amorphous compound increase with concentration in pollutant added, (CSH degree of crystallinity is lowered)	A new process of hydration occurs : non hydrated clinker grains are observed, DRX analysis show indeed the presence of ettringite	A volatile instable compound included in CSH is observed (electron beam approach cause its destruction)
Cartledge	89	151	Pbromo-phenol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	Ca(OH) ₂ and Mg(OH) ₂ crystal are striated and diffuse, those modification could be a result of phenol interactions	Some DRX pics remain unmatched, with those currently occurring during cement hydration. This may indicate the formation of new salts from calcium and bromine	
Cartledge	89	151	Pbromo-phenol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	At medium and high loading the setting time is increased	Under medium organic addition, the rate of strength gain between 1 and 7 days is higher than control	Under low organic addition, the rate of strength gain between 7 and 28 days is higher than control
Cartledge	89	151	Ethyleneglycol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	At medium and high loading, massive structures and regions of crystallinity become much less common	Change in morphological features appeared at the same loading as change in the release behaviour	
Cartledge	89	151	Ethyleneglycol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	Specific morphology (aggregates of spherical grains, single irregular plates, thin flakes) were observed in a greater extent than with normal cement.	Small crystals with a cubic structure (product of C3A and EG reaction) were observed in spiked samples only	
Cartledge	89	151	Pchlorophenol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	Comparison of XRD spectra from contaminated cement and phenol salt show coincidences but are not clear enough to allow positive identification	PChlorophenol cause a small increase in polymerization and a minor retardation in conversion of aluminium from tetrahedral to octahedral form	Stabilized organic does not show simple relation between degree of hydration, silicate matrix development, and strength
Cartledge	89	151	Pchlorophenol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	EDX show an homogenous distribution of chlore at the 10 microm. level	Caution, EDX is reported as doubtful when made on uneven surfaces	Pchlorophenol is found neither in calcium hydroxide phase, neither in a separate phase
Cartledge	89	151	Pchlorophenol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	In spite of the presence of Pchlorophenol, the basic cement hydration reaction occurred : normal cement mineral phase are present	A decrease of crystallinity is observed by X ray analysis	
Cartledge	89	151	Pchlorophenol		Setting, Rc, Leach test, XRD, SEM, EDX	OPC	Unconfined compressive strength of spiked sample is lower than control at 7 days, but became approximately equal at 28 days	In 10 % loaded samples, the fraction recovered during extraction decrease with time of cure (93 % 12 hours after S/S to 60 % after 90 days)	Times for initial and final strength are approximately doubled
Chen	93		Cr		MAS-NMR	Beta-C2S	To study chromium/C2S interaction several forms were employed : Cr(NO ₃) ₃ - CrCl ₃ - Cr(CH ₃ COO) ₃ - Cr(OH) ₃	Soluble Cr ³⁺ ions inhibit betaC2S hydration	Copeland and Kantro found that anion CH ₃ COO ⁻ inhibit betaC2S hydration more effectively than Cl ⁻ or NO ₃ ⁻
Chen	93		Cr		MAS-NMR	Beta-C2S	Cr(CH ₃ COO) ₃ has the worse impact on betaC2S hydration followed by CrCl ₃ and Cr(NO ₃) ₃	Cr(OH) ₃ is insoluble, no CrIII is released and no effects on hydration are observed	
Chen	93		Cr		MAS-NMR	Beta-C2S	Coulomb force interaction between O ²⁻ and Cr when CrIII are near the crystal of monosilicate may explain hydration modifications	BetaC2S change from a monosilicate Q ^o structure to a disilicate Q ¹ and then a chain end group Q ² during hydration.	An equilibrium is maintained as monomeric Q ^o is transformed to Q ¹ and Q ²

AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Chou	86 140	Pbromophenol	2 to 20 %	TEM	OPC	Lowering in the degree of crystallinity of CSH is observed Pbromophenol has no effect on hydration		OPC : 10g water : 4g
Chou	86 140	Ethyleneglycol	2 to 20 %	TEM	OPC	Morphology and tobermorite structure of CSH are modified by waste addition An increase in a phase also present in pure cement sample is observed	A new phase, absent in other samples (binder) is observed Ethyleneglycol seems to be incorporated in CSH in an instable way	OPC : 10g water : 4g
Chou	86 140	Organics	2 to 20 %	TEM	OPC	Transmission Electron microscopy has a high resolution	TEM allow computation of local diffraction pattern	
Chou	88 160	Pbromophenol	2 to 20 %	TEM	OPC	Morphologies of hydration phases differ from pure cementitious crystalline structures CSH have a lower degree of crystallinity as addition increase.	A new hydration process seems to take place : d spacing given by XRD similar to CSH one, but grain shape similar to original cement compounds	This CSH regions were very sensitive to electron beam An unstable product (may Pbromophenol) is present
Chou	88 160	Pbromophenol Ethyleneglycol	2 to 20 %	TEM	OPC	Pbromophenol is observed to absorb onto some of the Ca(OH) ₂ and Mg(OH) ₂ crystals	X ray analysis point out the presence of crystals with unmatched d spacing (d spacing unknown in normal cement hydration compounds)	
Ciments Lafarge	92	Ash (REFIOM)			OPC/add	Heavy metals like Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr and ionic elements Cl, sulfate and cyanide may modify the kinetic of cement hydration and induce swelling. The modified paste does not provide any stabilization.	Additives are described in patent to overcome this difficulties : polyvinyl alcohol JP 77 11 260, gypsum and slag US 4 266 980, calcium sulfate US 3 947 284, calcium chloride US 1 909 849	water soluble silicates (US 081 541, 3 837 872, 3 841 102, 4 012 320, 3 892 636, 600 514, 4 518 508, systems based on lime and fly ash, lime and clay, lime and cement kiln dust US 3 720 609
Ciments Lafarge	92	Ash (REFIOM)			OPC/add	Heavy metals like Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr and ionic elements Cl, sulfate and cyanide may modify the kinetic of cement hydration and induce swelling. The modified paste does not provide any stabilization.	Additives are described in patent to overcome this difficulties : bentonite US 4 149 968, vermiculite US 4 113 504, rice hull ash JP 77 100 744, Na and Ca lignosulfonates JP 81 53 796, et 75 44 977,	Calcium aluminate JP 75 0264, polyvinyl acetate, aluminium stearate JP 79 844, Sodium bicarbonate JP 80 44 355, polymers JP 80 119, US 4 174 293, etc..
Ciments Lafarge	92	Ash (REFIOM)			OPC/ Lime	American patent 4 744 829 : waste is crushed to a fine powder and added to a colloidal cement suspension.	A special cement (very fine one) is used, and a high Water over Cement ratio (2) is necessary, porosity of particles obtained is somewhat to high to withstand lixiviation.	The high surface contact between cement and waste enhance the number of interactions. If the waste include elements that prevent setting S/S is not feasible
Ciments Lafarge	92	Ash (REFIOM and Industrial waste)			OPC/pozzo /add	If waste "lixiviat" is saturated in sulfate the hydraulic binder selected is a crushed clinker. In the other case an OPC, or sulfoaluminate calcium is used.	the ratio waste over binder is between 15 and 70% (30 to 40 % is better). The water over cement ratio is low 0.1 to 0.3	a triethanolamine or calcium formiate is added, when waste are retarders, a sugar or sodium triphosphat added to accelerator waste
Cocke	94 7	heavy metals		FTIR, DRX, SEM, EDS, SFM, AES, XPS, ISS	OPC + FA	addition of fly ash brings detrimental and beneficial effects	Its addition reduce porosity	Its chemical effects increase leachability of certain pollutants

AUTHOR			WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Cocke	94	?	Pb, Zn, Cd, Cr, Ba, Hg		FTIR, DRX, SEM, EDS, SFM, AES, XPS, ISS	OPC + additives	Bulk and surface analytical techniques used for fundamental understanding of mechanism	Scanning force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, Ion scattering spectroscopy	XPS provide both qualitative and semi-quantitative chemical state information about the near surface region of the sample
Cocke	94	?	Ba, Cr, Pb, Zn		FTIR, DRX, SEM, EDS, SFM, AES, XPS, ISS	Scrubber sludge	these sludge contain calcium rich compounds : CaO, CaCO ₃ , CaSO ₄ and Ca(OH) ₂	Caustic nature of lime allow formation of low solubility metal hydroxides	
Cocke	94	?	Cr, Ba, Hg		FTIR, DRX, SEM, EDS, SFM, AES, XPS, ISS	OPC + additives	Barium is present in the form of BaCO ₃ and BaSO ₄ on cement surfaces	Mercury is present as HgO on cement surface	Chromium is under trivalent form. FTIR confirm that Cr is incorporated in CSH matrix
Cocke	94	?	heavy metals		FTIR, DRX, SEM, EDS, SFM, AES, XPS, ISS	Ettringite	Ettringite incorporates cations, anions and hydrophilic molecules in its crystal structure	See Pöllman 88	
Constable	92	216	Ion Exchange Resin		DTA, SEM, EDX, XRD,	BFS/OPC	The extent of expansion of cemented IER is reduced by : reduction of OPC concentration dilution of binder with blast furnace slag (to a 9/1 ratio) addition of NaOH, a known activator of slag hydration	Sulfate concentration in the solution is not sufficient to increase ettringite formation and induce the observed expansion	Microscopic analysis indicate that the formation of calcium salts around and within the resin is responsible for the expansion
Constable	92	216	Ion Exchange Resin		DTA, SEM, EDX, XRD,	BFS/OPC	Supposed mechanism of expansion : - exchange of (sodium from resin) and (calcium produced by cement hydration) - calcium concentration are increased locally within and around the beads	- solution becomes saturated, growth of crystals of calcium salts result in matrix expansion	formulation : BFS : 9 OPC : 1 NaOH : 1.5 M waste 36 % by weight
Côté	87	30	electroplating	As, Cd, Cr, Pb : 0,04 M each	pH, Conductimetry Leach test	OPC/FA	OPC/Fly ash formulation gives better immobilization results than clay/ cement or OPC/silicate ones	OPC : 0.45 PFA : 2.40	
Côté	87	30	electroplating	As, Cd, Cr, Pb : 0,04 M each	pH, Conductimetry Leach test	OPC/PFA	Fly ash systems, compared with clay or soluble silicate associated with OPC, were the least leachable : the loss was less than 3 % over 665 days	pH of the fly ash systems are initially lower and tend to decrease faster than others	The lower pH may be due to pozzolanic reaction which immobilized the portlandite produced by cement hydration
Côté	87	30	electroplating	As, Cd, Cr, Pb : 0,04 M each	pH, Conductimetry Leach test	OPC/PFA	Chromium release was not diffusion controlled. This is an exception within heavy metals behaviour.		
Côté	87	30	electroplating	As, Cd, Cr, Pb : 0,04 M each	pH, Conductimetry Leach test	Cement/Clay	Clay/cement results are not as good as those obtained with OPC or Lime associated with FA as stabilization binder	a new trial with different proportion or with another clay type should be done	OPC : 0.55 Clay : 0.85

AUTHOR			WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Côté	87	30	electroplating	As, Cd, Cr, Pb : 0,04 M each	pH, Conductimetry Leach test	Lime/FA	results obtained are similar to those of OPC/FA binder	Lime : 0.55 FA : 1.85	
Côté	87	30	electroplating	As, Cd, Cr, Pb : 0,04 M each	pH, Conductimetry Leach test	OPC/Silicate	the dosage in soluble silicate used is to high to be effective	OPC : 0.65 Soluble Silicate: 0.6	
Culinane	88	39	any			OPC/FA/LIME	Three systems were compared Portland Cement Portland Cement and Fly ash Lime an Fly ash	Effet of a given pollutant was not necessarily the same with the 3 process. Effects are always links to cure time	Oil and grease inclusion decrease strength level, as well as high concentration of zinc and phenol
Culinane	88	39	any			OPC	Some chemicals such as sodium hydroxide have opposite effects depending on their concentration (increase in Rc at low levels)		
De Franco	90	37	any			Lime/ Prop. add.	Provided that the waste contain 3 to 5 % of organics, the solidification/Stabilization is effective and result in a dry pulverized material	The increase of volume due to the process is sligth (25 %)	This process can be utilized in a variety of climatological conditions
Dent	87	34	caustic waste solution		Setting, Rc, Leach test, Hydraulic conductivity, Supernatant production	OPC/PFA	2 - construction of ternary diagrams to draw windows of adequate formulation 3 - perform leaching test on the screened formula	- Quality chart : set of rules, windows of allowed variation corresponding to effective formulations	
Dent	87	34	cyanide's metal bearing waste		Setting, Rc, Leach test, Hydraulic conductivity, Supernatant production	OPC/PFA	2 - construction of ternary diagrams to draw windows of adequate formulation 3 - perform leaching test on the screened formula	- Quality chart : set of rules, windows of allowed variation corresponding to effective formulations	
Dent	87	34	mixed inorganic acid waste		Setting, Rc, Leach test, Hydraulic conductivity, Supernatant production	OPC/PFA	2 - construction of ternary diagrams to draw windows of adequate formulation 3 - perform leaching test on the screened formula	- Quality chart : set of rules, windows of allowed variation corresponding to effective formulations	
Eaton	86	109	Pbromophenol Ethylene glycol	low concentration	XRD, SEM, EDX	OPC	X ray diffraction spectra reveals changes in the relative peaks height for several CSH gel	It is unlikely that the organic can directly substitute in the crystal lattice of either ettringite or portlandite due to molecular size differences	Large organic molecules locate themselves in complex gel phases

Exemple 2 :

question = Chromium

AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Bishop	86 146	Cd, Cr, Pb	1 to 2.3 % alone Cr 0.2 - Cd 0.45 - Pb 1.66	Leach test	OPC	Metals may be located : In the pore of matrix, Adsorbed onto pore walls Chemically complexed with cement paste constituents	Cadmium invariably leached at much greater rate than chromium or lead. Cadmium desorbs at higher pH Lead and chromium leached at rate much below that predicted on their hydroxide solubilities	They must be present in the form of relatively insoluble silicates rather than as hydroxides
Boy J.H., Race T.D.	99	Paint blast media	Pb Cr 15 t/43ppm Cd 1.35/5	Pore solution expression, model pore solution	OPC low and high alkali, OPC/BFS	A model pore solution, NaOH + KOH (1/3), was used to determine binder ability to stabilize pollutant : CPA L.A. 0.1 M, CPA H.A. 1M	Cadmium concentration decrease in the model pore solution while lead an chromium ones increase	cadmium has a chance to be succesfully stabilize
Boy J.H., Race T.D.	99	Paint blast media	Pb Cr 15 t/43ppm Cd 1.35/5	Pore solution expression, model pore solution	OPC low and high alkali, OPC/BFS	Army generates 4 millions Kg/year of blast media wastes, Those include lead, cadmium and chromium, (up to 3355, 172 and 20557 microg/g in total element analysis).	Several binders were tested : CPA low alkali content, CPA high alkali content, CPA/BFS 75/25	Tests were performed at equal workability, cylinder wre cast with vibrations. At 1 and 28 days pore solution was expressed
Carbone	89 172	Ash (refuse incinera to ashes)	30 % by weight	Rc, Leach test	OPC/Sand	Raw ashes show a high content of organic matter, are typically alkaline and contain heavy amount of Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Silver, copper and barium were most consistently released from stabilized forms. Chromium, nickel and lead were not detectable	OPC 0.7 Fly ash 0.3 (waste)
Chen	93	Cr		MAS-NMR	Beta-C2S	To study chromium/C2S interaction several forms were employed : Cr(NO3)3 - CrCl3 - Cr(CH3COO)3 - Cr(OH)3	Soluble Cr3 ions inhibit betaC2S hydration	Copeland and Kantro found that anion CH3COO- inhibit betaC2S hydration more effectively than Cl- or NO3-
Ciments Lafarge	92	Ash (REFIO M)			OPC/pozzo /add	Zinc, Phosphore, Manganese, Baryum, Chromium, Cadmium and lead retards setting	Chlore, potasium, Sodium and alumina accelerate setting	Ion and conter ion association should be taken into account to asses global repercution
Cocke	94 7	Cr, Ba, Hg		FTIR, DRX, SEM, EDS, SFM, AES, XPS, ISS	OPC + additives	Barium is present in the form of BaCO3 and BaSO4 on cement surfaces	Mercury is present as HgO on cement surface	Chromium is under trivalent form. FTIR confirm that Cr is incorporated in CSH matrix
Côté	87 30	electopl ating	As, Cd, Cr, Pb : 0,04 M each	pH, Conductimetry Leach test	OPC/PFA	Chromium release was not diffusion controlled. This is an exception within heavy metals behaviour.		
Fuessle	92 213	Electric arc furnace dust		Ph, Leach test, Acid digestion	OPC/PFA	Exceptionally low cadmium release are always associated with anomalously high chromium release. CdOH2 formation may explain this phenomenon	Immature cement/pozzolan environment induce heavy chromium leaching, this was not observed on rough waste and cured matrix (21 days old)	Early chromium immobilization is constant and equal to approximately 35% of the standard.
Ghosh	87 20	electopl ating	5 % solids	density, Moisture, pH Rc, Leach test	Lime/FA	At a given fly ash content, the least chromium leachability is obtained for the highest lime content. On contrast, the lowest leachability for cadmium is obtained for the lowest lime content	Sludge : 47.7 % FA : 8 to 12 % Lime : 44.3 to 50.3 % Rc 0.28 to 0.52 MPa	Sludge : 20 % FA : 71.5 to 77.5 % Lime : 2 to 8 % Rc 0.28 to 0.52 MPa
Gilliam	86 27	Fly Ash (toxic)		Rc	OPC/FA/ad d.	The spiked fly ash grout is less water demanding than the blank oxide one	Chromium, Mercury, and Selenium release exceeded the maximum allowable	Synthetic waste in the form of fly ash shows the least release compared with other waste tested
Jacobs	92 219	Polluted soil	Cr VI		CKD	Any pollutant containing Cr VI has to be pretrated to reduce chromium in a less soluble form	Ferrous Amonium Sulphate was preferred to other chemicals such as sodium metabisulfite and ferrous sulfate	FAS does not require as others an acidification step before treatment and a neutralization afterward of the excess of alkalinity
Jacobs	92 219	Polluted soil	Cr VI		CKD	the following treatment result in a product meeting the EP toxicity limit for chromium	FAS : 1 Waste : 1 CKD : 0.5 to 1	FAS and waste are mix first - Cement kiln dust is added after 3 days

AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION			
author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Ortego	89	75	Cr	10 to 30 %	TGA, FTIR	OPC	Silicate band V3 representative for (asymmetrical Si-O stretch) is shifted towards lower energy for 10% loading. This illustrate a lowering in CSH degree of polymerization	Silicate band V4 representative for silicate (CSH out of plane bending) is shifted to higher energy : out of plane bending is enhanced by 10 % chromium addition	TGA shows greater weight loss than control
Razzell	90	54	CR VI		Leach test	CKD	A pretreatment steps is necessary, reduction of chromium using waste galvanizing acid S/S in clay cells - chemical fixation	CKD : 2 Waste : 1 Metals seem chemically bounded as ions or oxides in the silicate complexes of cement whereas oils are merely coated	
Razzell	90	54	CR VI		Leach test	OPC/FA	A pretreatment steps is necessary, reduction of chromium using waste galvanizing acid S/S in clay cells - chemical fixation	OPC : 0.20 PFA : 1 Waste : 1 Metals seem chemically bounded as ions or oxides in the silicate complexes of cement whereas oils are merely coated	
Roy	92	222	electroplating	Ni, Cd, Cr, Hg	XRD, SEM, EDX, TEM	OPC	Optical microscopy reveals translucent and transparent particles with irregular cellular structure, distinctly different from the surrounding matrix	EDX spectra show presence of Calcium associated with chromium and nickel. Concentration are variable and fonction of localisation	Trivalent Chromium is immobilized by incorporation into the CSH, it induce an alteration of the gel structure
Shin	88	161	electroplating		Rc, Leach test,	PC/Sand/ad d.	Hexavalent chromium and zinc concentration in leachate were decreased with decreasing sand over cement and water over cement ratios	Hexavalent chromium and zinc concentration in leachate were decreased with increasing amount of precipitator	Decreasing sand over cemer and water over cement ratio increased the compressive strength
Shively	92	169	CdNO ₃ , Pb, Cr, As	1 to 2.4 % alone 0.1a 0.8 % together	Rc, Leach test, effluent, filter, rest are analyzed	OPC	Cadmium inclusion reduce compressive strength	Chemical association of cadmium with arsenic may interfere with hydrate formation	Cadmium desorbs at higher pH than chromium or lead that is earlier in time
Shively	92	169	PbNO ₃ , Cd, Cr, As	1 to 2.4 % alone 0.1 to 0.8 % together	Rc, Leach test, effluent, filter, rest are analyzed	OPC	Lead as well as Aluminium, iron and Chromium were detected on filter		
Shively	92	169	Cr, Pb, Cd, As	1 to 2.4 % alone 0.1 to 0.8 % together	Rc, Leach test, effluent, filter, rest are analyzed	OPC	Matrix shows a high retention capacity, only 15% of chromium is release during the first fifteen sequential extractions	release vary with time, a maximum is reached around the eighteen extraction	Compressive strength remains unmodified under pollutant addition
Tamas	92	49	electroplating	Cr 3 % Cd 6.7% Ni 3.5%		Clinker	Clinker produce better bonding characteristics than cement does	this observation indicates that chromium bounding is affected by the presence of gypsum or its quaternary hydration products with clinker aluminates	
Tashiro	77	51	Cd, Hg, Cr	0 to 5%	Rc, Leach test	OPC	Real heavy metal concentration is lower than the one measured Cadmium, chromium and mercury belong to metals having negligible effects at low concentration on hardening properties of cement	Fixation has occurred by adsorption on cement hydrates, substitution and solid solution in hydrates structure or formation of new compounds	There is a critical value of waste addition, beyond which a retarding effect appears
Tashiro	77	51	Hg, Cr, As	0 to 5%	Rc, Leach test	OPC	When 5 % H.M. compounds are added, Cr ₂ O ₃ and HgO are somewhat dissolved irrespective of the conditions of solidification	There occurs almost no solubility of As ₂ O ₃ which goes slightly into solution. Further, even in chromium and mercury compounds, hardly any solubility is observed for Cr ₂ O ₃ and HgS	Comparison with theoretical concentrations calculated from the solubility of Cr ₂ O ₃ and As ₂ O ₃ , shows that the amount extracted were very small

4.2.3. Sélection multicritères de données.

Immédiatement sous l'intitulé des colonnes, des flèches verticales permettent d'accéder à des menus déroulants.

- * **Actionnez le menu déroulant** situé sous le critère qui vous intéresse.
- * **Choisissez votre intitulé.**
- * Seuls les articles correspondants restent affichés. La flèche actionnée et les numéros des articles sélectionnés ont une couleur différente des autres.
- * Pour affiner votre tri, reprenez les trois premières étapes avec un autre critère.
- * Pour revenir à un affichage normal, cliquez sur l'icône All ou bien dans le menu **Données** choisissez **Filtre et Afficher tout** . L'ordre **Viewall** du menu **Outil** vous donne le même résultat.

L'exemple 3 correspond à la recherche **déchet = sol pollué**.

L'exemple 4 correspond à la recherche **déchet = sol pollué et liant = CPA**

	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	AUTHOR		WASTE		ANALYSIS		BINDER		
2	author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	
272	Partymiller	90	101	Polluted soil		density, Moisture Rc, Leach Permeability Freeze/thaw wetting/	CSH Ettringite Lime / FA Lime/ Prop. Lime/FA Lime/FA(C) Lime/Silicate OPC	OPC : 29 UCS 4.7 MPa - Per 3.4 10-8	Oil and l
275	Partymiller	90	101	Polluted soil		density, Moisture, Leach test, Permeability	OPC/add. /prop. add.	increase of volume 30%	Imme Heav
	Peacock	91	102	polluted soil	spent clay from	Density, Rc, Leaching, Structural	OPC/FA/ BFS/add. / Prop	toluene : 280 ppm, xylene : 730 ppm, naphthalene 710 ppm, Cr 950 ppm - Ba 1 400 ppm - Pb 4 250 ppm etc..	wast 1:1 m Poly

Exemple 3 :
déchet = sol pollué


AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date reference	type	content	TESTS	formu- lation	statement_1	statement_2	Statement_3
Balzamo	92 191	Polluted soil	harbour desilting		OPC or Lime / byproducts	silt dredged from a harbour, was heavily polluted by lead. Stabilized material has the following properties 1.9 < d < 2 18.4 < Rc < 21.9	binder : OPC 15 % Wet dredged materials 40 % Sand / Gravel 30 % Prop. additives 15 %	Stabilized product was reused to avoid trawling, for fish repopulation
Emery	83 71	Polluted soil		density, Moisture, pH, Rc, Leach test, Porosimetry	OPC/LKD/CKD	Sludge 72.8 % Fly Ash 13.7 % Lime Kiln Dust 8.1% - quick lime is more efficient OPC 5.4 %UCS6d 0.41 MPa	Problem with Cu and Pb stabilization Sludge 83.6 % Lime Kiln Dust 12.9% OPC 3.5%UCS6d 0.28 MPa	several elements were tested in binder : CKD bypassed CKD Slaked lime Unslaked lime
Feintuch	90 22	Polluted soil	Organic and heavy metals	density, Moisture, Rc, Leach test, Permeability, Freeze/thraw, wetting/drying	OPC/Pozzolan/Prop. add.	Hazcon solidification process blends contaminated soil or sludge with cement, pozzolans and a proprietary agent called chloranan	the proprietary agent, chloranan, is supposed to neutralize the inhibiting effects that organic contaminants have on crystallization of pozzolanic materials	
Feintuch	90 22	Polluted soil	oil grease	density, Moisture, Rc, Leach test, Permeability, Freeze/thraw, wetting/drying	OPC/Pozzolan/Prop. add.	The system wasn't efficient for Volatile Organic Compound. Lead release were reduced by a factor of 1 000, the method seems efficient for heavy metals	Mixing equipment is determinant in waste S/S, and was not sufficient in this case	Weathering tests have shown that the treated soil was able to maintain it's structural integrity
Hoykaas	92 199	polluted soil	aromatic organics		Clay/OPC/add.	waste = polluted soil with alpha/hexachlorocyclohexane 20-40 ppm, beta/hexachlorocyclohexane 2.75-15 ppm, gamma/hexachlorocyclohexane 0.1-0.5 ppm	PC + FA + Al sulfate + Mn sulfate + Fe sulfate 25 % water 25% w/w waste 50 %	alpha/hexachlorocyclohexane 7microg/l, beta/hexachlorocyclohexane 280 microg/l, gamma/hexachlorocyclohexane 0.8 microg/l
Jacobs	92 219	Polluted soil	Cr VI		CKD	Any pollutant containing Cr VI has to be pretreated to reduce chromium in a less soluble form	Ferrous Amonium Sulphate was preferred to other chemicals such as sodium metabisulfite and ferrous sulfate	FAS does not require as others an acidification step before treatment and a neutralization afterward of the excess of alkalinity
Jacobs	92 219	Polluted soil	Cr VI		CKD	the following treatment result in a product meeting the EP toxicity limit for chromium	FAS : 1 Waste : 1 CKD : 0.5 to 1	FAS and waste are mix first - Cement kiln dust is added after 3 days
OTAN	93 76	Polluted soil			any	The amount of waste has to be reduced : - dewatering - grading if pollutant is included in size specific component	Pretreatment step should be used when necessary - mechanical : homogenizing the waste, - chemical : converting waste in less soluble forms	Mixing is a critical step. It should be homogene and able to disperse waste in binder
OTAN	93 76	Polluted soil			CKD	First trial phase : Portland cement Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6	second trial phase : Lime / Fly ash Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6	Thrid trial phase : Kiln Dust Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6
OTAN	93 76	Polluted soil			Lime/FA	First trial phase : Portland cement Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6	second trial phase : Lime / Fly ash Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6	Thrid trial phase : Kiln Dust Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6
OTAN	93 76	Polluted soil			OPC	First trial phase : Portland cement Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6	second trial phase : Lime / Fly ash Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6	Thrid trial phase : Kiln Dust Binder / waste ratios : 0.1 ; 0.3 and 0.6

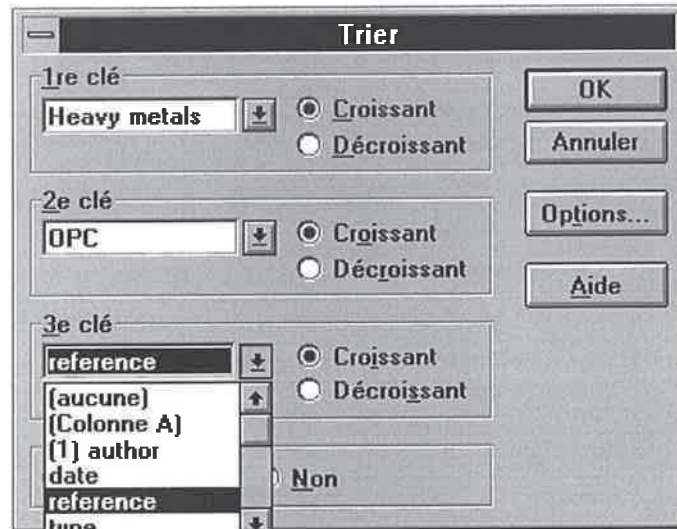
AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date reference	type	content	TESTS	formu- lation	statement_1	statement_2	Statement_3
OTAN	93 76	Polluted soil			any	Casting is the process step that govern the schedule : - lag time to be observe before mold removal - previous laggon layer has to be set before to recieve the new one	Stabilization/Solidification has been proven for the immobilization of most inorganics	There is still a lack of data prove its long term effectiveness
OTAN	93 76	Polluted soil			any	Organics, which are detrimental to Solidification/Stabilization are bypassed by the use of chemicals	Waste knowledge gives insigth to the formulator a drive him towards binder design windows	Formula selection is then a trial and error process
Partymiller	90 101	Polluted soil		density, Moisture, Rc, Leach test, Permeability, Freeze/throw, wetting/drying	OPC	OPC : 29 UCS 4.7 MPa - Per 3.4 10-8	Oil and grease increase in matrix and leachate	small decrease of PCB in matrix
Partymiller	90 101	Polluted soil		density, Moisture, Leach test, Permeability	OPC/add./p rop. add.	increase of volume 30%	Immobilization was successful for Heavy metal but failed for phenol	OPC : 29 Proprietary additive : 0.6 Additive : 0.9 Waste : 58 Water : 12
Peacock	91 102	polluted soil	spent clay from filtration of petroleum medias	Density, Rc, Leaching, Structural Integrity, Permeability, Wet Dry cycles, , Immersion/Rc,	OPC/FA/B FS/add./ Prop add.	toluene : 280 ppm, xylene : 730 ppm, naphtalene 710 ppm, Cr 950 ppm - Ba 1 400 ppm - Pb 4 250 ppm etc.. d = 1.31, Moisture = 10.6% - pH = 4.1, Oil & Grease < 52%	waste sludge 2 000g 1:1 mixture Octanol Decanol 37.5g Polyoxyethylene glycol ether 37.5g water 350g Class F FA 400g - Class C FA 150g OPC type II 267g - Lime 40g	Rc 1175 psi - Permeability 8.6 E-7 darcy Bulking 26% Free liquids 0% TCLP toluene 0.015mg/l, xylene 0.033, naphtalene 0.012, Cr <0.04, Ba 0.7, Pb<0.02
Peacock	91 102	Polluted soil	pesticide s, organic and inorganic s	Density, Rc, Leaching, Structural Integrity, Permeability, Wet Dry cycles, , Immersion/Rc,	OPC/FA/B FS/add./ Prop add.	As 6 290, Pb 4 830, Aldrin 98, 4,4'-DDD 59, 4,4'-DDT 14.9, Toxaphène 363, Silvex 270 d = 0.975, Moisture = 8.6% - pH = 8.5, Oil & Grease < 1%	waste sludge 1 000g 1:1 mixture Octanol Decanol 5g Polyoxyethylene glycol ether 5g water 671g Class F FA 313g - Class C FA 313g CaCO3 64g	Rc 14d 119 psi - Ph 11.8 Free liquids 0% TCLP As 3.6ppm, Pb 1.2, Aldrin<0.0004, 4,4'-DDD<0.011, 4,4'DDT<0.01 Toxaphene<0.24, Silvex <0.01ppm
Peacock	91 102	Polluted soil	pesticide s, organic and inorganic s	Density, Rc, Leaching, Structural Integrity, Permeability, Wet Dry cycles, , Immersion/Rc,	OPC/FA/B FS/add./ Prop add.	As 6 290, Pb 4 830, Aldrin 98, 4,4'-DDD 59, 4,4'-DDT 14.9, Toxaphène 363, Silvex 270 d = 0.975, Moisture = 8.6% - pH = 8.5, Oil & Grease < 1%	waste sludge 1 000g 1:1 mixture Octanol Decanol 25g Polyoxyethylene glycol ether 25g water 385g Class F FA 360g, OPC type II 40g	Rc 14d 161 psi - Ph 11.6 Free liquids 0% TCLP As 3.1ppm, Pb 6.2, Aldrin<0.0004, 4,4'-DDD<0.011, 4,4'DDT<0.01 Toxaphene<0.24, Silvex <0.01ppm
Peacock	91 102	polluted soil	PCB, Jet fuel/petroleum mediums	Density, Rc, Leaching, Structural Integrity, Permeability, Wet Dry cycles, , Immersion/Rc,	OPC/FA/B FS/add./ Prop add.	benzene : 10 288ppm - dichloroethylene 6 560ppm, tetrachloroethane 3 481ppm d = 1.32, Moisture = 5% - pH = 6.7, Oil & Grease < 16.7%	waste soil 2 000g 1:1 mixture Octanol Decanol 67g Polyoxyethylene glycol ether 34g, Polyethylene glycol 34g, Water 424g, Class F FA 650g - OPC type I 650g	UCS 2125 psi - Permeability 1.67 E-8 darcy density 1.9, bulking 28%, Free liquids 0% TCLP Benzene 1.7mg/l, dichloroethylene <0.05, tetrachloroethane <0.05

AUTHOR		WASTE		ANALYSIS	BINDER	DISCUSSION		
author	date reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	statement_2	Statement_3
Yogendran		⁹⁶ Polluted soil	HM Organics		OPC/additive/fibers	Polluted soil to be treated, contains heavy metals (chromium, copper, lead and zinc) and organics. Its fines content was important 35% (passing N° 200 mesh sieve)	Cement stabilization was the least costly method. Concrete was used to construct sidewalks and parking pads	Long term tests have to be conducted to determine the performance of this concrete with respect to its structural integrity and leaching of contaminants
Yogendran		⁹⁶ Polluted soil	HM Organics		OPC/additive/fibers	a lignin/ cellulose polymer was used to enhance : - encapsulation of heavy metal - penetration of cementitious system into the interstitial spaces of soil particles	- wetting action (better surface contact - rapid and stable coagulation of cement) fibers were added to overcome plastic shrinkage, playing the role of a curing protection	CPA 300 Kg / m ³ soil : 0.4 (waste) 760 Kg/m ³ sand : 0.3 - 570 Kg / m ³ rock : 0.3 - 570 Kg / m ³ water / cement < 0.65 Polymer 9.61 /m ³ Fibre mesh 2Kg/m ³

Exemple 4 :**déchet = sol pollué****et****code = R (matériau réutilisé)**

4.2.4. Tri des données en fonction de vos paramètres.

- * Cliquez sur l'icône  ou choisir dans le menu **outilsTri**.
- * Spécifiez vos trois critères de tri grâce aux menus déroulants.
- * Choisissez un sens de tri décroissant ou croissant.
- * Cliquez ensuite sur OK et consultez le résultat.



Cette fonction permet de construire des bibliographies classiques en deux volets.

Pour la première séquence, les clés sont : liant, auteur, référence, et pour la seconde : déchet, auteur, référence. Le résultat se présente sous la forme de deux chapitres qui, bien que présentés sous une forme télégraphique, regroupent toutes les informations.

4.2.5. Impression de la base de données.

- * Cliquez sur l'icône imprimante ou choisir dans le menu **outils fullprint**.

L'impression de la base de données est une tâche assez lente. L'impression a lieu en deux temps, la partie nominale est imprimée avant la partie statistique.

4.2.6. Mise à jour des données.

Une base de données est vite obsolète si elle n'est pas maintenue à jour, pour inclure de nouvelles références, il vous suffit de compléter toutes les cases d'une ligne d'enregistrement.

- * **Positionnez votre curseur dans la colonne A**, correspondant à l'auteur, sur une ligne quelconque de la base.
- * Cliquez sur l'icône qui permet d'insérer une ligne.
- * Complétez toutes les cases de ce nouvel enregistrement.
- * N'oubliez pas de remplir la partie statistique.

The screenshot shows a database application window with the following menu bar: Fichier, Edition, Affichage, Insertion, Format, Outils, Données, Fenêtre, ?. The toolbar contains various icons for file operations and editing. The main window displays a table with the following structure:

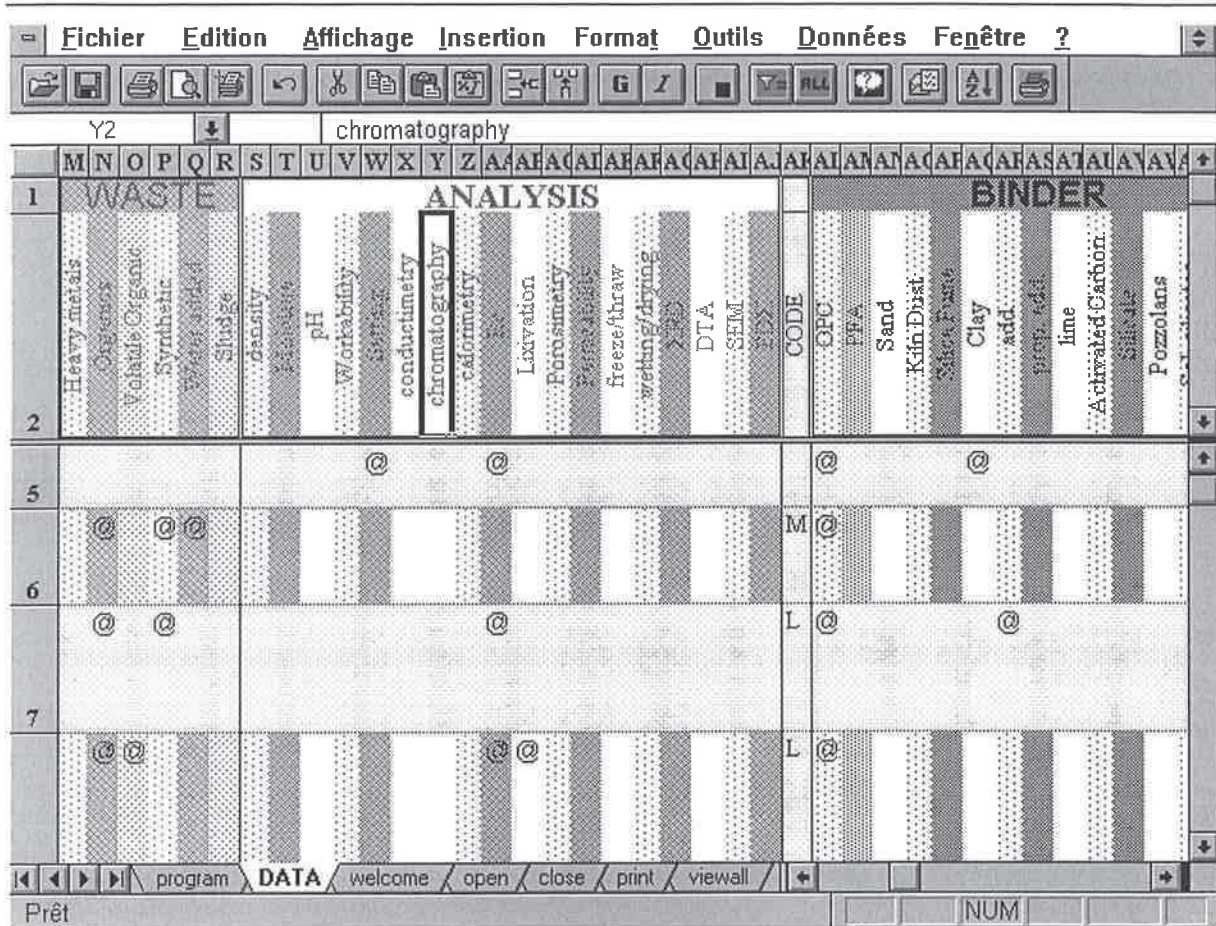
	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	AUTHOR	WASTE	ANALYSIS	BINDER	DI				
2	author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1	
3	Montgomery	91	142	organic in aqueous solution		XRD, SEM, EDX	Clay	Process : adsorption of organics from aqueous solution or suspension ; filtration to achieve a filter cake w/clay 0.67	Screenability comp
4									
5	Haque	81	25			Setting, Rc	OPC/Clay	The presence of clay adversely affects strength devel. of cementitious system.	
6	Montgomery	91	122	Organic			OPC/adsorbent	Quaternary ammonium exchanged montmorillonite with a cation structure	is an severe solut
	Gilliam	86	27	limesto		Rc	OPC/add.	OPC : 20	

The status bar at the bottom shows: Insère des lignes vides, NUM, and a cursor position of 1.

	B	C	D	E	F	G	H	I
1	AUTHOR			WASTE		ANALYSIS	BINDER	DI
	author	date	reference	type	content	TESTS	formulation	statement_1
2								
4	LMMx	95	244	sodium bichromate	0,069 mol/kg of binder	Rc, Leach test, ATD, FTIR, DRX, chromatography	OPC, OPC/MK, OPC/FA, CLC, SPINOR, 3B4	Pure paste - equal consistency OPC, SPINOR and 3B4 have better containment efficiency than others Binder tested do not meet landfill lixivation criteria Hexavalent chromium has to be pretreated
5	Haque	61	23			Setting Rc	OPC/Clay	The presence of clay adversely affects strength devel. of cemetitious system
6	Montgomery	91	122	Organic			OPC/adsorbent	Quaternary amonium exchanged montmorillonite with a cation structure is ar severe solut
	Gilliam	86	27	limestone		Rc	OPC/add.	OPC : 20 Waste : 50

	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS	AT	AU	AV	AW	AX	AY	AZ
1	WASTE										ANALYSIS										BINDER																		
	Organic	Volatiles	Organic	Synthetic	Waste	Sludge	Density	Moisture	pH	Wickability	conductimetry	elastimetry	Lixivation	Porosimetry	freeze/thaw	wetting/drying	SEM	DTA	SEM	CODE	OPC	FA	Sand	Clay Dust	Sand lime	Clay	add.	prop acid	lime	activated Carbon	Silica	Pozzolans	Sol. silicates	Fast Process Slag					
2																																							
4																					M																		
5																																							
6																																							

4.2.7. Ajout d'un nouveau champ.



4.2.8. Fermeture de la base de données.

Lorsque vous fermez le fichier, les modifications apportées à la base de données sont enregistrées et l'environnement par défaut du tableur EXCEL est rétabli.

V. CONCLUSION.

La **conception d'une base de données bibliographique** est une démarche originale qui facilite l'accès aux travaux antérieurs. Ce procédé est caractérisé par sa **composante dynamique** qui lui permet d'intégrer de nouvelles connaissances et contraste avec la composant statique des ouvrages bibliographiques habituels.

La base permet **d'administrer** de manière efficace les **informations**. Il est possible d'associer à un problème technique des pistes de solutions, des écueils à éviter et des références supplémentaires à consulter.

Ce système a été conçu en réponse à une **demande industrielle**. Il **satisfait au cahier des charges** fixé et se distingue des autres composés présents sur le marché (Ex : Heidelberg Cement). En effet, il est **centré sur les connaissances publiées** et non sur l'expérience acquise au sein d'un groupe.

Les parallèles ainsi établis entre les recherches en laboratoire, les essais de faisabilité et les chantiers réalisés, mettent par contre en évidence la multiplicité des protocoles employés, des normes en vigueur et des matières premières utilisées.

Pour illustrer ce fait nous avons dressé dans le cadre de notre seconde partie **un bilan des recherches entreprises et publiées** sur les interactions liants/déchets.

CHAPITRE II :**LES INTERACTIONS LIANTS / DECHETS**

La flexibilité de notre outil base de données, permet d'établir un panoramique sur les interactions liants / déchets similaire aux études bibliographiques habituelles. Ce second chapitre présente donc un bilan des connaissances publiées en la matière. Il comprend deux volets, un premier organisé autour des liants et un second centré sur les polluants et les mécanismes de fixation qui leur sont associés.

I. LES LIANTS HYDRAULIQUES.

La liste de liants discutée dans cette partie n'est pas exhaustive, nous avons restreint notre présentation aux liants utilisés dans la partie expérimentale.

1.1. Les ciments Portland artificiels.

1.1.1. Introduction.

La première utilisation du CPA en stabilisation remonte aux années 50 sur des déchets nucléaires. Depuis, c'est l'ingrédient le plus employé pour des travaux de stabilisation/solidification. Les principales raisons de ce succès sont les suivantes [Mc DANIEL et al, 90 - CONNER, 90] :

- Sa composition est constante. Elle varie peu dans le temps et suivant les zones d'approvisionnement.
- Le réseau de distribution est étendu ; c'est un liant disponible.
- De nombreuses études scientifiques et industrielles ont porté sur le ciment Portland. Les réactions d'hydratation sont connues et plusieurs théories formalisent les mécanismes d'équilibre. De nombreux travaux sont disponibles sur les interactions liants / éléments additifs (adjuvantation) et notamment sur la fixation des métaux.
- Le ciment Portland hydraté forme une barrière physique forte qui résiste bien sous diverses agressions.
- L'industrie nucléaire s'est penchée sur les phénomènes de rejet dans l'environnement après stabilisation/solidification par des ciments Portland. Suite à ces programmes de recherche, des données sont disponibles sur des essais à long terme et des outils de modélisation existent.

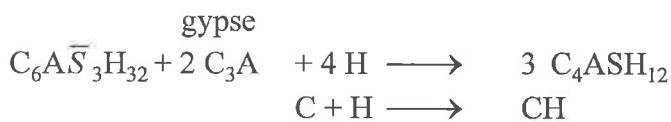
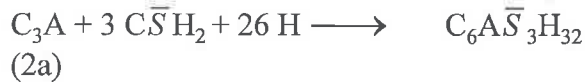
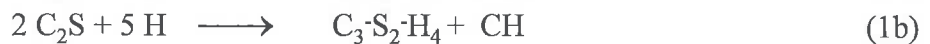
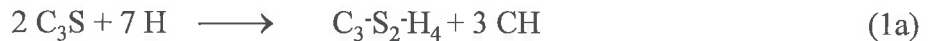
- Le ciment Portland permet d'activer certains matériaux pouzzolaniques.
- La mise en oeuvre du ciment portland est maîtrisée, les investissements au niveau matériel sont faibles et il existe une main d'oeuvre qualifiée dans ce domaine.

1.1.2. Définition.

Le ciment Portland se compose principalement de silicates de calcium (C_3S et C_2S) associés à un aluminat tricalcique (C_3A) et à un ferroaluminat tétracalcique (C_4AF).

Au contact de l'eau, le ciment s'hydrate et il en résulte une matrice solide. Le rapport eau / solide minimal pour obtenir l'hydratation totale d'une pâte de ciment tout en conservant de l'eau adsorbée dans le réseau interstitiel est de 0.48, dans le cas d'un béton [MASHNI, 93]. L'eau introduite en surplus conditionne la rhéologie du mélange, et la saturation du réseau poreux.

Les mécanismes d'hydratation sont connus et peuvent être résumés par les réactions suivantes [JONES, 88] :



Notation cimentaire :

C : CaO S : SiO₂ H : H₂O A : Al₂O₃ F : Fe₂O₃ N : Na₂O₃ K : K₂O \overline{S} : SO₃

Hydratation des silicates de calcium.

L'hydratation se décompose en une suite d'étapes : adsorption, hydrolyse, dissolution, cristallisation (germination et croissance) puis diffusion à travers les hydrates formés (théorie de LE CHATELIER). Les C-S-H sont généralement des colloïdes amorphes, ils occupent 50 à 60 % du volume solide et sont donc majoritaires dans la pâte hydratée. Ils forment un réseau de fibres cristallines mal définies de 3 à 4 nm d'épaisseur, d'une centaine de nanomètres de largeur et de quelques milliers de nanomètres de longueur. Environ 25 % du

volume du gel C-S-H est constitué par de l'eau incluse dans des micropores inférieurs à 2,5 nm. Dans ces espaces confinés, le seul mécanisme de réaction possible est la diffusion.

La chaux est présente sous forme de plaquettes ($> 10 \mu\text{m}$) qui cristallisent dans les pores. Ce produit est relativement soluble (1.2 g/l), il sera donc aisément mobilisé et lixivié par un flux de solvant. La présence de chaux, d'alcalins solubles et de grains de ciment anhydre tamponnent le pH du système autour d'une valeur de 12.5. La plupart des cations métaux lourds sont peu solubles dans cette gamme de pH (Cf diagramme en annexe 0). Les retombées en stabilisation/solidification sont directes.

En présence de pouzzolanes, l'excédent de chaux réagira pour former des C-S-H supplémentaires. Cette réaction, plus lente au niveau cinétique est également utilisée en stabilisation/solidification.

Hydratation des aluminates de calcium.

Les sulfoaluminates de calcium hydratés représentent 10 à 20 % du volume total de la pâte de ciment durcie. L'hydratation des aluminates de calcium conduit en présence de gypse à la formation d'ettringite. Cet hydrate incorpore 32 molécules d'eau. En l'absence de sulfates, l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Au cours du temps, l'ettringite peut se reformer surtout si la matrice est au contact d'une source d'ions sulfate. L'eau souterraine percolant à travers le monolithe stabilisé, ou les déchets intégrés dans la matrice sont par exemple susceptibles d'apporter des ions sulfates. La recristallisation de l'ettringite au sein de la matrice solide, appelée aussi formation d'ettringite secondaire peut créer des pressions internes et provoquer une fissuration du matériau. Sa formation doit donc être évitée.

Des formes modifiées de l'ettringite sont signalées en présence d'oxoanions tels que les chromates, sélénates et borates [KUMARATHASAN, 90, McCARTHY, 90, POELLMANN, 93].

YOUNG¹ [79] fait aussi référence à des monosulfoaluminates modifiés en insistant sur leur caractère expansif. Les aluminates hydratés sont susceptibles d'incorporer

¹ YOUNG D.A. U.S. patent, US 4 142 912, 1979.

des éléments polluants dans leur structure, mais la stabilité dans le temps des produits formés reste à confirmer.

1.1.3. Interactions.

Des études récentes confirment que les métaux lourds (oxydes, hydroxydes, chlorures, sulfates ou nitrates) et les produits organiques modifient le cours des réactions d'hydratation du ciment. Ces interactions sont notamment visibles sur les phases de prise et de durcissement [HILLS 92, 93]. Les réactions d'hydratation sont perturbées par la présence des éléments polluants qui se retrouvent fixés chimiquement ou physiquement par la microstructure formée.

BHATTY² [86] a mis en évidence quatre modes d'intégration des métaux lourds dans les phases C-S-H. Pour s'affranchir des interférences liées au piégeage physique, il a travaillé sur des systèmes eau / silicates tricalciques (C₃S).

❶ Les réactions d'ADDITION.

Elles sont majoritairement observées sur des CSH où le rapport calcium sur silicium (Ca/Si) est faible. Des métaux lourds de type cadmium, chrome ou plomb sont fixés par addition. La réaction d'addition provoque l'interruption de la croissance de la chaîne C-S-H.

❷ Les réactions de SUBSTITUTION.

Elles sont mises en évidence sur des C-S-H où le rapport (Ca/Si) est élevé. Le nombre d'ions calcium extractibles de la structure C-S-H limite le phénomène.

❸ La formation de NOUVEAUX HYDRATES.

Des composés non répertoriés dans les produits d'hydratation du Portland sont formés.

❹ Les mécanismes MULTIPLES.

CARTLEGE [89] s'est penché de manière extensive sur l'immobilisation des composés organiques. Il énumère en conclusion, les formes selon lesquels les organiques persistent après stabilisation par un ciment Portland :

- ❶ **Une phase autonome** visible par microscopie électronique est facilement extractible.

² BHATTY, M.S.Y. *Fixation of metallic ions in Portland Cement*, P.C. association Shokie, 1986.

② **Une phase faiblement liée** dont l'organique sera facilement extrait par tous les solvants dans lequel il est soluble. Les gels C-S-H sont impliqués dans ce type de liaison organique/hydrates.

③ Une dernière phase **facilement détruite par l'eau** mais **résistant bien à des solvants moins polaires**. Ce lien organique/hydrates repose certainement sur des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles du gel C-S-H et les organiques. La formation de ces liens est favorisée par le confinement qui caractérise les espaces interfeuilletés des C-S-H.

La conclusion principale reste toutefois **l'inaptitude du ciment Portland seul à immobiliser des organiques solubles dans l'eau** comme le phénol ou bien l'éthylène glycol.

1.1.4. Les propriétés physiques.

Pour simplifier les problèmes de traitement, un **déchet** est souvent considéré comme le **mélange d'une solution et d'un solide**. La stabilisation/solidification par un liant hydraulique traite la **part liquide** par **réaction avec le liant et formation d'hydrates** et la **part solide** par **enrobage dans la fraction liante et assimilation avec un granulat**. Le produit fini est un "pseudo-béton", qui a les propriétés suivantes :

- Sa **densité** évolue sur l'intervalle 1.25 ; 1.75 pour des teneurs en eau de 15 à 60 % [WES, 80]³.
- Sa **porosité** varie entre 0.25 et 0.75 avec un volume poreux non saturé en eau [COTE, 86].
- Les **résistances mécaniques** sont extrêmement variables suivant le protocole opératoire utilisé, l'adjuvantation et la composition du mélange.
- **L'accroissement de volume** suite au traitement est de 5 à 25 %. En général, une augmentation de volume de 10 % est synonyme d'un gain de masse de 25 % (pour un rapport liant/déchet de 0.25 et un déchet saturé en eau).
- Les **perméabilités** sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-10} m/s. Le type de déchet stabilisé et le moyen de mesure retenu conditionnent les valeurs mesurées.

³WES. *Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified waste*. Pub. SW 872, EPA, 1980.

➤ Il existe peu de données sur le **vieillessement**, la résistance aux cycles de gel/dégel ou la résistance aux cycles d'immersion séchage. Ces propriétés sans intérêt dans le cas d'un scénario mise en décharge sont critiques pour la valorisation du matériau stabilisé.

D'une manière générale, les ciments Portland génèrent des matrices stabilisées plus résistantes que les autres liants. De plus, les rapports liants sur déchets nécessaires sont plus faibles et par conséquent, les quantités de déchets ultimes à admettre en stockage sont minimisées.

1.1.5. Les procédés brevetés.

Le Tableau IV établit une liste non exhaustive des procédés brevetés disponibles sur le marché.

Tableau IV : Liste des procédés brevetés utilisant le ciment Portland.

Source : adapté à partir de Conner 90

Société	Brevets	Liant	Particularités	Déchets
ONODA chemicoline	US 3947283 US 3947284	Ciment Portland avec des haloaluminates de calcium, des sulfates alcalins, du gypse ou de l'anhydrite et de la chaux	Les haloaluminates de calcium et les sulfates sont employés pour contrer les éventuels retards de prise.	Déchets pollués par des métaux lourds,
FUJISASH		Ciment Portland avec durcisseur (aluminat ou aluminosilicate de calcium)	Faible coût, pas d'odeurs et capable de fixer les métaux lourds	Boue de station d'épuration
EBARA INFILCO		Ciment Portland + réactif inorganique présentant un groupe sulfate	De grandes quantités de chaux vive sont utilisées, un polymère organique est ajouté pour obtenir une meilleure floculation. Le tout est filtré et séché avant l'ajout du ciment Portland	Le système fait prise en un ou deux jours et est vendu au JAPON.
FUJIBETON		Ciment Portland + agent solidifiant (additif breveté)	0.2 Fujibeton + 0.1 P.C. : Zn 12000 à 1.00 ppm Cd 4880 à <0.01 ppm Cr 4840 à 0.30 ppm Pb 30 à <0.10 ppm	Disponible aux ETATS UNIS et au JAPON
TOXCO Inc		Ciment Portland + formulé suivant le déchet		sol pollué, résidu automobile
CIMENTS LAFARGE	EU 0549492A1	Liant hydraulique plus des additifs pour former des granules. Lors d'une seconde étape les granules sont enrobées dans une pâte de ciment	le déchet est analysé avant le traitement (ICP, Fluorescence X, Conductimétrie), le liant est formulé en fonction du déchet (clinker ou ciment, retardateur ou activateurs de prise)	Cendre d'incinérateur d'ordure ménagère.

Les systèmes à base de ciment Portland sont appliqués pour traiter les résidus suite aux opérations de traitement de surface des métaux (dépôt par électrolyse, opérations de décapage, etc...). Cadmium, cuivre, nickel, zinc ou plomb, sont les éléments à immobiliser. Ils sont également utilisés pour des déchets complexes contenant des PCB, des

huiles, des résines vinyl/chlorure, des plastiques, de l'amiante, des sulfates ou d'autres composés [TELLES, 84, JONES, 88].

1.2. Les ciments Portland associés à des pouzzolanes.

1.2.1. Introduction.

Les pouzzolanes sont des matériaux qui ne possèdent pas en propre une activité hydraulique mais qui sont susceptibles par activation physique ou chimique de former des hydrates. Dans le cas d'une activation alcaline par de la chaux, la chaux ajoutée au mélange ou libérée par l'hydratation du ciment, réagit avec la silice et l'alumine de la pouzzolane pour former des hydrates similaires à ceux obtenus avec un ciment Portland [CONNER, 92].

Les laves volcaniques ou les sédiments qui comportent de l'acide silicique hydraté d'origine organique, sont des exemples de pouzzolanes naturelles.

Des pouzzolanes artificielles sont produites par diverses industries. Les laitiers, les poussières de four, les fumées de silice, les cendres de balles de riz, sont des matériaux pouzzolaniques reconnus. Nous avons choisi de restreindre notre étude expérimentale à deux pouzzolanes couramment employées dans les formulations béton :

- ☞ **Un métakaolin**, produit obtenu par calcination d'une argile,
- ☞ **Une cendre volante**, résidu produit par les centrales thermiques à charbon.

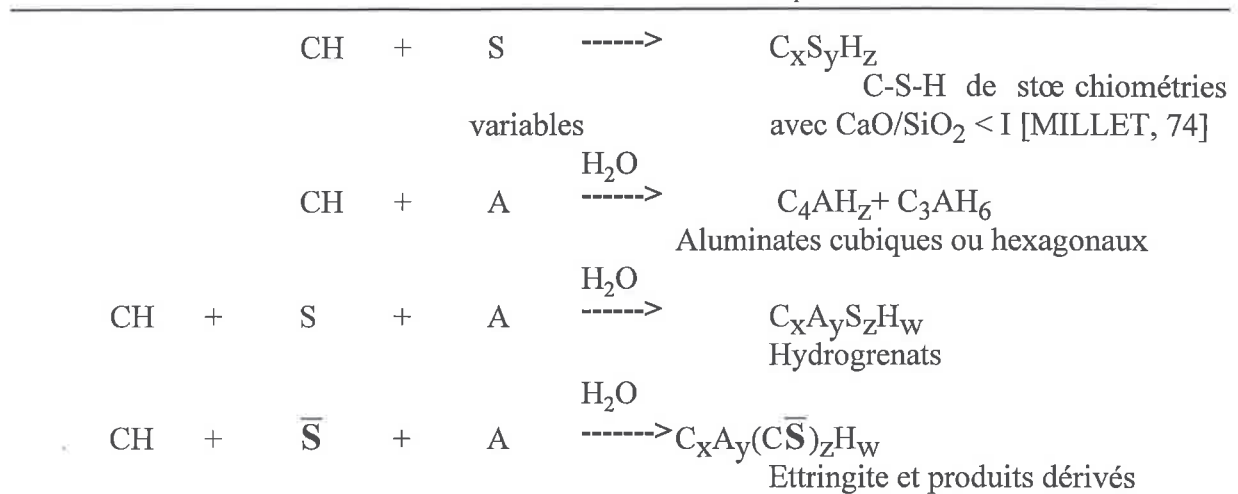
1.2.2. Définition.

L'action pouzzolanique est évaluée par deux grandeurs distinctes [GNIEWEK, 87].

- ☞ **Une unité de masse**, la **quantité totale de chaux** que la pouzzolane est capable de **fixer**.
- ☞ **Une vitesse** qui illustre la **cinétique de la réaction** de fixation de la portlandite.

MINNINCK [67] a étudié les réactions de huit sources de cendres volantes sur 32 semaines. Il a dérivé de ses essais les mécanismes de réactions suivants :





Notation cimentaire : C : CaO S : SiO₂ H : H₂O A : Al₂O₃ F : Fe₂O₃ N : Na₂O₃ K : K₂O \bar{S} : SO₃

Les hydrates formés sont similaires à ceux issus de l'hydratation d'un ciment Portland ou d'un ciment au laitier. La différence principale réside dans le fait que **leur formation implique une consommation de chaux** et non une formation de chaux. C'est un facteur déterminant dans le cadre de la durabilité.

Ces hydrates sont peu cristallisés et sont très sensibles aux conditions d'hydratation (température, taux de gâchage). Ils sont, par ailleurs, spécifiques de la pouzzolane utilisée (nature, taille des particules et composition chimique).

Les silicates de calcium hydratés.

Les silicates nombreux et mal cristallisés sont des composés difficiles à identifier. Deux types de silicates cohabitent en fait dans les composés formés [TAYLOR, 64, 92].

Le C-S-H (I) généralement caractérisé par un module CaO/ SiO₂ < 1, une composition qui varie entre C₁-S₁-H₁ et C₃-S₂-H_y. Le gel de C-S-H (I) est faiblement cristallin.

Le C-S-H (II) est plus proche de C₂SH_x et incorpore une plus grande quantité de chaux.

MASAZZA [93] a reporté que l'hydratation des pouzzolanes conduisait à un C-S-H de type C-S-H (I) alors que l'hydratation d'un ciment Portland menait à des C-S-H de type C-S-H (II). Cette différence est liée aux conditions spécifiques de formation des C-S-H. Ils

sont caractérisés par un faible rapport CaO/SiO₂. La quantité de gel C-S-H formée est de plus, plus importante.

AMBROISE [84] a montré que l'hydrate responsable des propriétés mécaniques des liants chaux-métakaolin était le C-S-H de type I.

Les aluminates de calcium hydratés [MASSAZA, 93].

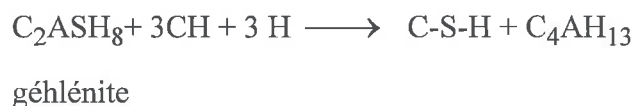
Ils peuvent se présenter sous trois formes C₄AH_x, C₃AH₆, C₃(CaSO₄)H_x, la formation de l'ettringite est toutefois conditionnée par la présence de sulfates.

L'ettringite se forme rapidement en présence de sulfates, sa persistance ou sa transformation en monosulfoaluminate est complexe. Les aluminates tétracalciques sont instables dans l'eau. Ils se transforment en aluminates cubiques (C₃AH₆) et libèrent de la chaux et de l'eau. Cette réaction provoque une augmentation de la porosité et doit donc être évitée. Ils sont souvent présents sous une forme carbonatée. A l'inverse, les aluminates tricalciques sont stables et peu solubles dans des conditions normales de température et de pression.

Les silico-aluminates de calcium hydratés.

Ils sont essentiellement représentés par la straetlingite C₂ASH₈ communément nommée géhlénite hydratée dans le domaine cimentier. Une controverse existe sur la formation de ce composé moyennement ordonné.

DRON [78] démontre que les hydrates pouzzolaniques ne peuvent coexister que lorsque la solution est "sous-saturée" en chaux :



AMBROISE [84] met en évidence une possibilité de formation de C₂ASH₈ lorsque le rapport métakaolin/chaux est inférieur ou égal à l'unité. Pour le métakaolin, la géhlénite hydratée semble donc pouvoir se développer dans une solution saturée en chaux.

L'intérêt porté aux pouzzolanes ne se limite pas aux conséquences de la réaction pouzzolanique, consommation de chaux et formation d'hydrates. Les propriétés physiques des pouzzolanes sont aussi exploitées. Ces poudres fines sont **capables d'adsorber de l'eau et des métaux lourds**, et **d'abaisser le pH** de la solution interstitielle et elles conduisent à déplacement du diamètre moyen des pores vers les micro-pores. Le traitement agit sur les deux modes **physique et chimique**.

Les cendres volantes.

Leur faible prix est un argument économique non négligeable.

Les composés suivants : silice, alumine, oxyde de fer et oxyde de calcium, ressortent de l'analyse chimique. Les cendres volantes sont constituées d'un ensemble de billes de 1 à 50 μm de diamètre et de particules plus larges et irrégulières. Bien qu'il existe des recommandations techniques sur ce matériau, leur composition est très variable [CONNER, 90].

Le métakaolin.

Le prix de cette pouzzolane (1500 F/tonne) limite son utilisation. La formule générale du métakaolin est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, les éléments majeurs sont alumine, silice et les mineurs fer, titane et magnésium. Une observation au MEB met en évidence des textures désorganisées sous forme de plaquettes (ou feuillets). E. BONNIN [95] a démontré l'apport bénéfique du métakaolin en solidification/stabilisation.

1.2.3. Interactions.

Le Tableau V récapitule les interactions connues entre les liants Portland ou pouzzolaniques et les principales sources de déchets.

Le principal mécanisme d'immobilisation est un piégeage physique dans la matrice pouzzolanique. La part chimique de l'immobilisation porte soit sur la formation d'hydroxyde (directement fonction du pH de la solution interstitielle), soit sur la combinaison

des métaux sous forme de silicates ou d'aluminates. La dernière réaction donne lieu à des composés insolubles et est irréversible.

Des matériaux comme le borate de sodium, le sulfate de calcium, le bichromate de potassium interfèrent avec la réaction pouzzolanique.

Tableau V : Les interactions liants / déchets (adapté à partir de Barth E.F. 90.)

Déchets impliqués	Type de LIANT HYDRAULIQUE	
	Portland	Pouzzolaniques
Organiques non polaires comme les hydrocarbures aromatiques, les halogènes, les huiles et les graisses ou les PCB.	Les déchets modifient le temps de prise. et diminuent la durabilité sur le long terme. Possibilité de volatilisation pendant le malaxage. Efficacité prouvée dans certaines conditions ⁴ .	Les déchets modifient le temps de prise et diminuent la durabilité sur le long terme. Possibilité de volatilisation pendant le malaxage. Efficacité prouvée dans certaines conditions ² .
Organiques polaires comme les alcools, les phénols, les acides organiques ou les glycols.	Le parachlorophénol se transforme en phénolate de calcium en réagissant avec la chaux. Les phénols retardent la prise et diminuent la durabilité à court et à long terme ³ .	Effet négatif sur la stabilisation du parachlorophénol, la chaux mobilisée par la réaction pouzzolanique est moins disponible pour former le phénolate. Les phénols retardent la prise et diminuent la durabilité. Les alcools sont retardateurs de prise ³ .
Organiques solides comme les plastiques, résines ou goudrons.	Déchets et liants sont compatibles, la durabilité est même souvent améliorée.	Déchets et liants sont compatibles, la durabilité est même souvent améliorée.
Les acides , par exemple l'acide chlorhydrique ou l'acide fluorhydrique	Pas d'effet sur la prise, le ciment neutralise les acides. Les ciments Portland de types II and IV sont plus durable que le ciment Portland type I. Efficacité démontrée ⁶ .	Pas d'effets sur le temps de prise. Efficacité démontrée ⁶ .
Les oxydants tels que l'eau de Javel, le permanganate de potassium, ou le bichromate de potassium.	Compatibles.	Compatibles.
Les sels tels que les sulfates, les halogénures, les nitrates ou les composés cyanurés	Le temps de prise augmente et la durabilité baisse. Les sulfates sont des retardateurs de prise et entraînent la fissuration de l'échantillon si un liant spécial n'est pas utilisé. Les halogénures retardent la prise et sont lixiviables.	Les sulfates modifient la prise. Les halogénures retardent la prise et sont facilement lixiviables.
Les métaux lourds comme le plomb, le chrome, le cadmium, le baryum	Compatibles, temps de prise parfois modifié. Le BARYUM bloque l'hydratation. Efficacité démontrée sous certaines conditions ⁴ .	Compatibles. Efficacité démontrée sous certaines conditions ⁵ .

⁴ Tittlebaum 85 - JACA 85 - USEPA 86 - Jones 88 - Hills 93 ² Kyles 87 - Tittlebaum 85³ Kolvites & Bishop 87 ⁴ Kyles 87⁵ Tittlebaum 85 - USEPA 84⁶ JACA 85 - Van Keuren 87

Il existe peu d'informations sur les interactions liants pouzzolaniques / organiques. Plusieurs études montrent que les organiques imbrûlés bloquent la réaction pouzzolanique en occupant les sites réactifs des pouzzolanes et en limitant les contacts entre les divers constituants [DAVIDSON, 58, LEONAR, 59, THORNE, 89, THORNTON, 90]. Plus récemment HILLS [92, 93] a défini une limite critique, seuil au-delà duquel les réactions d'hydratation sont modifiées par les déchets présents.

ROY [92] a mis en évidence des sites capteurs sur la surface des cendres volantes, susceptibles de fixer des métaux lourds. Ce point positif est toutefois tempéré par la teneur intrinsèque des cendres en métaux lourds.

Une étude réalisée au laboratoire [QUANTIN, 94] a montré le rôle favorable du métakaolin dans la stabilisation d'un déchet industriel issu de la fabrication de moquettes (latex coagulé). Les performances du liant mixte métakaolin/ciment Portland sont prometteuses. Les rejets sont diminués, les résistances sont équivalentes au mortier CPA témoin non pollué.

1.2.4. Les propriétés physiques.

Le matériau obtenu après stabilisation va du matériau granuleux au bloc monolithe similaire à un béton.

Pour des taux de substitution élevés, les cendres volantes possèdent un désavantage conséquent : l'augmentation de volume qu'elles induisent. Pour un liant 50 % CPA / 50 % CV, le volume final à stocker est 25 % à 75 % supérieur, ce qui revient en masse à 1.5 à 2.5 fois la masse initiale de déchets à admettre en décharge.

Les déchets impliqués dans ce type de traitement sont les boues avec hydrocarbures, les résidus de surfacage métallique ou les déchets acides [CULLINANE, 86].

1.2.5. Les procédés brevetés.

Les centres de traitement de déchets travaillent avec un grand nombre de réactifs. Les formulations sont adaptées au cas par cas (Tableau VI) ; il est par conséquent difficile d'évaluer le degré d'utilisation d'une pouzzolane donnée (cendres volantes, poussières de four, métakaolin ...).

Tableau VI : Liste des brevets utilisant des pouzzolanes dans la partie liant.

Société	Brevet	Ingrédients	Particularité	Déchet traité
Envirosafe services Inc. Poz-O-Tec	US 3720609	Cendres volantes Chaux Sulfate	Valorisation du produit S/S ⁽¹⁾ en cours d'essai comme couche de roulement ou revêtement de parking	. Boue : oxyde d'aluminium, oxyde de fer, sulfate de calcium . Résidu de la production de piles et batteries (plomb) . Décapants . Eaux usées . Résidus aciéries...
Pichat	US 4375986	Cendres volantes Ciment Chaux	En combinant acides et cendres volantes, on forme des silicates solubles. Les métaux sont précipités sous forme de silicates et d'hydroxydes	Le déchet doit avoir un pH inférieur à 2
Sealosafe Stablex	US 4274880 US 4230568 US 4116704	Cendres volantes Ciment Charbon actif Carbonate de calcium	Le charbon actif sert à traiter les organiques. Le carbonate de calcium contribue à adsorber les huiles	4 centres de traitement (Japon, Québec, Angleterre). Déchets ciblés : solution acide, caustique, boue, cakes de filtration, résidus peinture et solvants ...
Ray	US4353749	Cendres volantes Ciment		Les acides industriels sont stabilisés en ciment/sol.
Chemical Waste Management		Poussières de four Cendres volantes Additifs brevetés	Formulation adaptée à chaque déchet Procédé validé par un plan qualité	Résidu du traitement des métaux
Wehran Engineering Corporation	US 4049462	Poussières de four - Acide sulfurique et phosphorique	L'acide permet de ramener le déchet dans une gamme de pH neutre. Après cette étape de neutralisation, le déchet est séché.	Déchet avec une quantité d'eau suffisante pour obtenir une pâte de consistance normale
N. Viro Energy Systems	US 4101332	Poussières de four Cendres volantes CPA	Pas d'informations disponibles	Mise au point pour le traitement de boues de station d'épuration

⁽¹⁾ Solidifié/Stabilisé

1.3. Le ciment Portland associé à des silicates solubles.

1.3.1. Introduction.

Les silicates de soude sont utilisés dans des produits commerciaux tels que les ciments, enduits, revêtements ou catalyseurs. Le procédé maîtrisé depuis une centaine d'années consiste à mélanger les silicates solubles avec une source d'ions multiples (ciment, chaux, laitier). On observe alors la formation d'un gel et la précipitation des silicates.

KATSANIS [82] a comparé les solubilités de deux systèmes :

- | | |
|---|--------------------------------------|
| ❶ - Ions calcium, magnésium, cations
métalliques et silicates solubles | ❷ - cations métalliques
et silice |
|---|--------------------------------------|

Les différences observées sont conséquentes. La présence d'ions calcium ou magnésium, même en de faibles proportions, réduit la solubilité des silicates de plusieurs ordres de grandeur. En d'autres termes, le rejet des métaux lourds peut être diminué par la formation d'oxydes métal/silicates de faible solubilité et par l'encapsulation des ions métalliques dans un gel silicate ou métal-silicate. La mise en évidence de ces propriétés a induit le développement d'un nouveau procédé de stabilisation/solidification basé sur les silicates solubles [CONNER, 90].

Dès la sortie de l'interdiction de mise en décharge des produits liquides, ce procédé a connu un essor considérable. Les industriels avaient des quantités astronomiques de déchets comportant moins de 20 % de solide en souffrance. Les silicates solubles qui gélifient en quelques secondes un liquide leur permettaient de relever le défi de l'acceptation en décharge.

Aujourd'hui, l'industrie a adapté ces procédés en amont et les déchets se présentent sous la forme de cakes de filtration semi-solides ; la gélification rapide n'est donc plus adaptée à ces déchets. Par contre, elle reste appliquée sur des projets d'envergure tels que la dépollution des sols ou des bassins de stockage.

1.3.2. Définition.

Les déchets visés par ce procédé sont les déchets liquides. La formation rapide du gel permet d'éviter les phénomènes de ressuage à la surface des échantillons stabilisés, et la décantation de l'échantillon. Leur capacité à fixer certaines espèces métalliques sous des formes moins solubles que les hydroxydes dans des conditions extrêmes de pH est un atout supplémentaire.

La matrice du gel formé est une chaîne linéaire de SiO_4 . Au contact de métaux polyvalents, les oxygènes de chaînes adjacentes réagissent. Ces liaisons ioniques fortes entre métaux et oxygène aboutissent à la formation d'une matrice tridimensionnelle similaire à celle d'un inosilicate. Les structures de ce type sont très stables, leur point de fusion est élevé. Ce sont par contre des matériaux rigides et friables.

Lors d'une association avec un ciment Portland, les réactions se déroulent en trois phases :

❶ Réaction immédiate entre les silicates solubles et les métaux polyvalents pour former des silicates métalliques peu solubles. Ces éléments ne sont pas dangereux et sont difficilement resolubilisables. Dans certains cas, ils sont similaires aux minerais métalliques naturels et résistent par conséquent très bien aux sollicitations environnementales [FALCONE, 83, VAIL, 52⁵, GOWMAN, 75].

❷ Réaction entre silicates solubles et ciment Portland. La solubilité des ions calcium est limitée mais ils sont fortement représentés. La cinétique de réaction est lente et progressive. La structure gel de l'étape 1 a des propriétés uniques. Elle se comporte comme un solide tout en incluant beaucoup d'eau. Elle maintient en suspension assez homogène tous les éléments y compris les toxiques tout au long de la phase de durcissement.

❸ Enfin, le ciment Portland réagit avec le déchet et l'eau.

En théorie, il est possible d'utiliser de nombreux réactifs. En pratique, la préférence revient au moins coûteux : ciment Portland + silicate de soude à 38 %.

⁵VAIL, J.G. *Soluble silicates*. Vol I, 1952, Ed. Reinhold - new york.

La particularité de ce procédé est que chacun de ces ingrédients est indépendamment capable de former un solide. Le système formé est complexe et en quelque sorte autorégulé par la concentration de calcium disponible. Au fur et à mesure de la consommation des ions calcium, le ciment Portland libère des ions calcium supplémentaires qui continuent à réagir avec les silicates et renforcent le gel. Les réactions d'hydratation du ciment Portland et de formation du gel sont concurrentielles puisqu'elles consomment toutes les deux des ions calcium. La seconde est plus rapide et a donc lieu aux dépens de la première. Le ratio ciment sur silicates est donc essentiel. Des rapports trop élevés peuvent entraîner un manque de calcium et l'hydratation incomplète du ciment [CONNER, 90].

1.3.3. Interactions.

Les réactions "normales" de formation du gel et l'hydratation du ciment Portland sont modifiées en présence d'ions métalliques ou d'autres éléments du déchet. Cette symbiose de systèmes est efficace sur de nombreux types de déchets, le système composé est plus flexible et moins sensible que les systèmes unitaires.

Le pH est une condition clef du succès. Avec un déchet acide, les silicates précipitent instantanément et le gel ne se forme pas.

Les retardateurs de l'hydratation du ciment qui agissent par précipitation à la surface des grains de ciment (cuivre, zinc, plomb) sont inhibés dans ce cas. Les silicates solubles réagissent avec ces métaux en solution avant qu'ils ne viennent troubler l'hydratation.

1.3.4. Les propriétés physiques.

La teneur en eau de ces matériaux est élevée. Le produit final est plus poreux et perméable mais aussi moins résistant qu'un solide classique [COTE, 86].

Les résistances usuelles sont très faibles de 0,01 MPa à 0,06 MPa. Des produits plus résistants sont formulés sur demande.

Les perméabilités varient de 10^{-7} à 10^{-9} m/s.

L'accroissement volumique évolue de 2 à 20 % sur des formules classiques pour des déchets saturés en eau. Pour le traitement des cendres et des poussières, le volume décroît suite au mouillage.

1.3.5. Les procédés brevetés.

Les sociétés suivantes utilisent des silicates solubles dans leurs procédés.

1. CHEMFIX Technologies, Inc., Kenner, Louisiana
2. EATA, Lima, Ohio
3. Fujimasu Synthetic Chemical Laboratory Company, Ltd. Japan
4. Kurita Eau Industries, Ltd. Japan
5. Lopat, Wanamassa, New Jersey
6. Nippon Synthetic Chemical Industry, Japan
7. Protek (enviroGhard), Houston, Texas
8. SolidTek, Inc., Atlanta, Georgia
9. Hitachi, Japan
10. Japan Organo Co, Japan
11. PD Pollution Control, England
12. CGE-SARP, France
13. Trezek Group, Caltrans, California
14. California Cast Metals Assoc./Jim Furness

CHEMFIX.

Le procédé CHEMFIX date des années 70. En 20 ans, 2 millions de mètres cubes de déchets industriels ou municipaux sous forme liquide ont été traités. Des unités mobiles de traitement sont utilisées. Le procédé batch est inadapté pour travailler sur ces matériaux qui font prise en 10 à 60 secondes. Ce procédé prétend traiter un panel complet de déchets : automobile, chimie, pétrochimie, raffinerie, électroniques, traitement métallique ou industrie métallurgique.

1.4. Les liants au laitier.

1.4.1. Introduction.

Les propriétés hydrauliques du laitier ont été mises en évidence en 1862 par un directeur de fonderie : E. LAUGEN. Dès 1882, l'allemand PRUSSING a introduit ce co-produit en cimenterie. Le laitier fut alors mélangé au clinker en toutes proportions (5 à 90 %) ce qui donna lieu à la première gamme de ciments au laitier. L'attrait économique couplé aux propriétés physiques intéressantes de ces liants assura leur développement.

1.4.2. Définition.

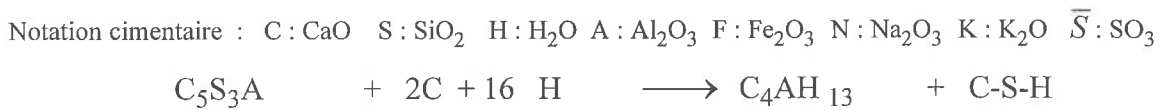
Contrairement au ciment qui s'hydrate par simple addition d'eau, les laitiers granulés ou bouletés ne peuvent réagir avec de l'eau que grâce à l'intervention des

sulfates ou de bases fortes telles que les hydroxydes de calcium, de sodium ou de potassium ou le silicate de soude.

En parallèle aux modes d'activation chimique, il est possible d'activer mécaniquement (broyage) ou thermiquement les laitiers [OUILI, 94].

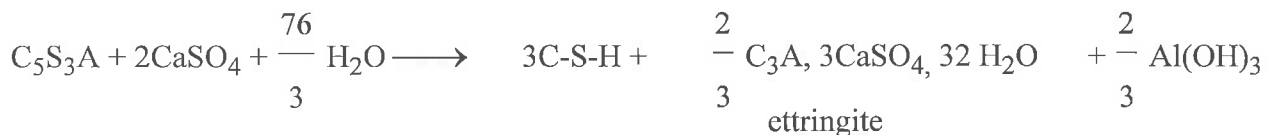
Activation par la chaux.

La chaux est un activateur particulier puisqu'elle entre dans les réactions de formation d'hydrates résumées par l'équation suivante :



Activation par les sulfates.

L'activation sulfatique, bien étudiée par d'ANS et EICK [53] relève plus du domaine de la réaction que de la catalyse. Le sulfate de calcium se combine avec les éléments de laitier solubilisés par l'eau pour former de l'ettringite et des silicates de calcium hydratés. L'alumine donnera par ailleurs d'autres composés (hydroxyde d'aluminium) et silicates de calcium hydratés.



Quand une grande quantité d'oxyde de magnésium MgO est présente, les hydrates formés sont d'une part une solution solide $\text{C}_4\text{AH}_x - \text{C}_4\text{MH}_x$ et d'autre part un hydroxyde lamellaire double Mg, Al à compensation carbonate $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}4 \text{H}_2\text{O}$.

Ciments au laitier.

Deux activateurs du laitier sont présents dans les ciments : le gypse et la chaux libérée par l'hydratation des silicates du clinker.

Dans le cas d'un mélange clinker Portland/laitier, le clinker du ciment Portland s'hydrate le premier. Le C-S-H dû à la dissolution du silicate tricalcique recouvre à la fois les grains de clinker et les grains de laitier. La Portlandite se présente comme un empilement de plaquettes. L'ettringite forme des aiguilles clairsemées dans le C-S-H mais

plus nombreuses près des grains de clinker. La Portlandite est consommée par l'hydratation du laitier qui s'entoure d'une zone hydratée compacte. L'hydrate du laitier est plus riche en MgO et Al_2O_3 que celui du clinker.

L'activation sulfatique du laitier conduit d'autre part à la formation d'ettringite. La morphologie des aiguilles d'ettringite est liée à la teneur en laitier. Dans des ciments à forte teneur en laitier, l'ettringite composée d'aiguilles plus fines et plus courtes semble jouer un rôle liant. Après combinaison totale du gypse, l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate qui donne des solutions solides avec l'aluminate tétracalcique C_4AH_{13} [OUILI, 94].

1.4.3. Interactions.

WU [91] a montré dans le cadre d'une étude comparative de liants que les laitiers activés étaient plus performants que les ciments Portland ou alumineux pour stabiliser/solidifier du césium.

BRUNEL [92] a établi que pour des cendres faiblement radioactives, les ciments laitiers-cendres convenaient mieux que les ciments aux ajouts ou les ciments alumineux pour le traitement de ces déchets

Les ciments au laitier sont notamment utilisés pour le traitement de déchets tels les résines échangeurs d'ions [CONSTABLE, 92, LONG, 89, SIRE, 92]

1.4.4. Propriétés physiques.

A l'état frais, la demande en eau est réduite et la maniabilité est parfois améliorée. L'autre atout technique de ces liants est leur très bonne résistance aux agressions chimiques.

La cinétique d'hydratation est plus lente que celle d'un ciment Portland. Les résistances mécaniques aux jeunes âges sont faibles mais leur progression ultérieure est plus marquée. A 28 jours, les résistances obtenues sont souvent équivalentes à celles d'un Portland de même classe.

1.4.5. Les procédés brevetés.

INERTEC : Ce procédé utilise un liant à base de laitier couplé à d'autres additifs pour traiter des cendres d'incinérateurs d'ordures ménagères.

HOOYKAS [94]: Le laitier est activé par diverses sources de sulfates, et/ou de chlorures et/ou de la chaux et ou du CPA ; destiné aux déchets organique ou inorganique ce liant breveté permet de ramener les rejets aux valeurs de la norme

II. LES POLLUANTS ET LES MECANISMES DE FIXATION.

Il existe différentes manières d'aborder ce sujet. Nous avons choisi d'organiser notre discussion par catégorie de produits plutôt que par type de déchets ou mécanismes impliqués. La catégorie "métaux lourds" est utilisée au sens large et étendue aux composés rangés dans cette classe dans le domaine des produits dangereux ou toxiques.

2.1. Les métaux lourds.

La capacité d'un procédé (système) à immobiliser des métaux dépend des propriétés de cet élément (valence, forme de l'élément, historique de production...).

La forme sous laquelle les métaux se trouvent est un paramètre décisif qui intervient dans deux étapes du procédé. Avant le traitement, pour choisir le liant adapté, après le traitement pour illustrer la non réversibilité du phénomène. Les métaux peuvent se trouver

sous la forme :

- d'ions isolés,
- de complexes (organique ou inorganique, soluble ou insoluble, stable, associations de métaux / d'eau /d'autres composés, chélates, etc...)

Les méthodes d'analyses suivantes sont employées pour évaluer l'efficacité du traitement utilisé : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage couplée à une analyse élémentaire X en dispersion d'énergie, microscopie électronique à transmission, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en transmission ou en réflexion diffuse, analyse thermique différentielle, titration, extractions chimiques successives et tests de lixivations.

2.1.1. ARSENIC.

Bien que l'arsenic ne soit pas un métal, il est associé au groupe des métaux dans le domaine de l'environnement. La valence de ce composé peut être de + 3, + 5 ou - 3. Il réagit avec de nombreux métaux pour former de l'arséniate. La chimie de l'élément arsenic est complexe (plusieurs valences, plusieurs formes ioniques, composés organiques ou inorganiques, il est souvent présent suivant plusieurs formes en quasi équilibre [TURNER, 81]).

Les composés comportants de l'arsenic sont pour la plupart toxiques, ils causent des dermatoses, provoquent des empoisonnements chroniques et sont cancérigènes. La forme la plus courante au niveau commercial As_2O_3 est fatale après absorption de quantités aussi faibles que 0.1 gramme [OTTINGER, 73].

Le Tableau VIII établit une liste de procédés rapportant la fixation de l'arsenic. Ces informations sont complétées par le Tableau VII qui récapitule des résultats de lixiviation.

Tableau VII : Résultats de lixiviation sur déchets avec Arsenic.

Déchet	Liant	Ratio	Essai	Test de lixiviation	Contenu en arsenic Total ppm Lixivié		Source
Hydrocarbure	C.V.	1.20	Com	TCLP		< 0.100	Shively 86 ⁶
Déchet peinture	C.V. ⁷	0.35	Com ⁷	EPT		< 0.100	Shively 86
Déchet peinture	C.V.	0.35	Com	TCLP		< 0.100	Shively 86
Boue biologique	C.V.	1.10	Com	TCLP		< 0.100	Shively 86
Cendre incinérateur TS	P.F. ⁷	0.50	Lab ⁷	TCLP	16	< 0.100	CWM 88 ⁸
Cake filtration TSD	P.F.	0.50	Lab	TCLP	5	0.020	CWM 88
Lixivié décharge TSD	P.F.	0.50	Lab	TCLP	9	< 0.100	CWM 88
Boue d'arsenic	CPA	1.00	Lab	diffusion	20,000	0.760	Thompson ⁹
Mélange	CPA Na-Si EDTA	0.20			40	0.016	Lo 86 ¹⁰

⁶SHIVELY, W.E., CRAWFORD, M.A. *EP toxicity and TLC extractions of industrial and solidified hazardous waste*, Boston MA, 1986.

⁷ C.V. : cendres volantes P.F. : poussières de four com : procédé commercial lab : essai laboratoire

⁸ CWM. *internal report on K0612 waste*. 1988.

⁹LO, et al *Chemical stabilization - more than a fixation process*. Chemfix technologies Inc. Pittsburgh LA,86.

¹⁰ THOMPSON S.R. U.S. patent, US 3 980 558, 1976.

Tableau VIII : Procédés brevetés pour la fixation de l'Arsenic.

Liant	Brevet N°	Inventeur	Date
CPA	US 3,980,558	Thompson ¹¹	78
CPA + sable + sels Ca ou Mg	US 4,142,912	Young ¹²	79
CPA + Silicate de soude + EDTA	Chemfix	Lo P.C	86
CPA + Silicate de soude + Polyéthylène	Chemfix	Lo P.C.	86
Boue rouge	Jpn 80,132,633		80

Pour des concentrations initiales faibles d'arsenic inorganique, les rejets sont faibles et les seuils des normes eau potable sont presque vérifiés (0.05 mg/l). Pour des concentrations plus fortes, les résultats sont moins bons mais la limite du test EP Tox est encore vérifiée (EPT : 5 mg/l).

Deux documents récents portent sur la fixation de l'arsenic dans le cadre du traitement de résidus miniers [PICQUET 95, BENZAAZOUA, 96]. Le premier est consacré à la conception d'un procédé d'inertage et le second à la construction d'un modèle prédictif de comportement sur l'évolution de ces résidus inertés à long terme.

Le traitement de l'arsenic sous forme organique est plus complexe. Pour fixer efficacement l'arsenic, il faut auparavant détruire la fraction organique.

2.1.2. BARYUM.

Le baryum fait partie des métaux alcalino-terreux. De valence 2, il forme des composés solubles avec carbonates, chlorures, hydroxydes, nitrates, acétates et sulfures qui sont très toxiques lorsqu'on les absorbe. La forme sulfate est par contre insoluble et non toxique [OTTINGER, 73].

Dans les lixiviats, le baryum dépasse rarement les seuils de toxicité (Tableau IX). Les déchets issus du raffinage du sucre et certaines poussières industrielles sont les seules exceptions qui peuvent nécessiter un traitement.

2.1.3. CADMIUM.

¹¹ THOMPSON S.R. U.S. patent, US 3 980 558, 1976.

¹² YOUNG D.A. U.S. patent, US 4 142 912, 1979.

Le cadmium appartient au groupe IIB et se trouve dans la pratique sous une valence + 2. L'hydroxyde de Cadmium, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est peu soluble dans les milieux alcalins. Il forme des complexes stables avec l'ammonium, les cyanures et les halogénures.

Les principaux cas d'empoisonnement dûs au Cadmium sont liés à l'inhalation de fumées ou de poussières. Des phénomènes d'accumulation dans les sols (suite à l'épandage de boue) et dans certains coquillages ont été signalés. Les effets nocifs observés sur la chaîne alimentaire n'ont pour l'instant pas été confirmés à l'échelle humaine [OTTINGER, 73].

Tableau IX : Résultats de lixiviations sur des déchets avec Baryum. Source : adapté à partir de Conner 90

Déchet	Liant	Ratio	Essai	Test de lixiviation	Teneur en Baryum		Source
					Total ppm	Lixiviée	
Hydrocarbure	C.V.	1.20	Com	TCLP		0.510	Shively 86 ¹³
Hydroxyde métallique	C.V.	0.25	Com	EPT		0.370	Shively 86
Hydroxyde métallique	C.V.	0.25	Com	TCLP		0.330	Shively 86
TSD C. incinération	P.F.	0.50	Lab	TCLP	3	0.690	CWM 88 ¹⁴
Cendre incinérateur TSD	P.F.	0.50	Lab	TCLP	2270	0.570	CWM 88
Carte de filtration TSD	P.F.	0.50	Lab	TCLP	739	0.880	CWM 88
LIXIVIAT TSD	P.F.	0.50	Lab	TCLP	29	0.460	CWM 88
Traitements métaux	déchet brut			TCLP	19	0.280	CWM 87 ¹⁵
Traitements métaux	P.F.	0.20	Lab	TCLP		0.190	CWM 87
Traitements métaux	P.F.	0.50	Lab	TCLP		0.110	CWM 87
Traitements métaux	P.F.	0.50	Com	TCLP		0.350	CWM 88
Poussières four Arc	CPA	0.05	Lab	TCLP	238	0.580	EPA 88
Poussières four Arc	P.F.	0.05	Lab	TCLP	238	0.507	EPA 88
Poussières four Arc	K silicate	0.20	Lab	TCLP		0.464	EPA 88
Mélange	CPA / CV		Lab	EPT	1730	0.073	Mc Coy 84 ¹⁶
Mélange	CPA / CV		Lab	MEP	1730	0.158	Mc Coy 84

Le cadmium est utilisé dans l'industrie pour protéger les métaux de la corrosion. Le procédé consiste par électrodéposition à former une couche de cadmium sur les pièces trempées dans un bain de cyanure. Le déchet produit par ce procédé est composé de

¹³SHIVELY, W.E., CRAWFORD, M.A. *EP toxicity and TLC extractions of industrial and solidified hazardous waste*, Boston MA, 1986.

¹⁴CWM. *internal report on K0612 waste*. 1988.

¹⁵CWM. *Internal report on F006 wastes*, 1987.

¹⁶McCOY. EPA confirm that stablex solidification process immobilizes heavy metals. *In Hazard. Waste consult.*, 1984, Vol 2, N°2.

cadmium et cyanure. L'électrodéposition est la principale source de déchets comportant du cadmium, loin devant la fabrication des piles.

Le traitement couramment utilisé repose sur la précipitation du cadmium par un alcalin tel que la chaux. Ce traitement est toutefois inefficace lorsque des réactifs complexant comme les cyanures sont présents dans le déchet. Quelques procédés de stabilisation sont référencés dans le Tableau X.

Tableau X : Procédés brevetés pour la fixation du Cadmium. Source : adapté à partir de Conner 90

Ingrédients liant	Brevet N°	Inventeur	Date
CPA	Superfund ' 87	Bhatty	87
CPA	Environ. Prog.	Campbell	87
CPA + hydroxyde d'aluminium	Jpn 76,120,974	Nakanishi	76
CPA + Silicate	Haz. Wastes and env. emergencies conf.	Cote	84
CPA + Bentonite		Cote	84
Poussières de four	BDAT ¹⁷ pour K061	EPA	88

Tableau XI : Résultats de lixiviation sur déchets avec Cadmium. Source : adapté à partir de Conner 90

Déchet	Liant	Ratio	Essai	Test de lixiviation	Teneur Cadmium		Source
					Total ppm	Lixiviat	
Poussière four arc	CPA	0.05	Lab	TCLP	481	3.290	EPA 88
Poussière four arc	P.F.	0.05	Lab	TCLP	481	1.743	EPA 88
Poussière four arc	Chaux / CV	0.10	Lab	TCLP	481	0.052	EPA 88
Hydroxyde de Cd	CPA	0.50	Lab	TCLP	15340	0.026	Butler 88
Hydroxyde de Cd	CPA/Silicate	0.45	Lab	TCLP	15340	0.014	Butler 88
Nitrate de Cd	CPA	0.45	Lab	TCLP	18980	0.043	Butler 88
Traitement métaux	Déchet brut		Lab	TCLP	6700	12.000	EPA 88
Traitement métaux	CPA + ?		Lab	TCLP		0.030	EPA 88
Mélange	Déchet brut		Lab	EPT	0.9	0.200	CWM 88
Mélange	Gel silicates	0.16	Lab	EPT		0.060	CWM 88
Mélange	CPA/Silicate	0.24	Lab	EPT	0.9	0.100	EPA 88
Mélange	CPA / CV		Lab	EPT	79.1	< 0.050	McCoy 84 ¹⁸
Phosphate de zinc	Déchet brut		Lab	ASTM	1.9	< 0.001	Pojasek 80 ¹⁹
Phosphate de zinc	CPA / PFA		Lab	ASTM		< 0.001	Pojasek 80

Les chercheurs [BISHOP, 88, BRUNNER, 88] sont tous d'accord sur un point : la lixiviation du cadmium est étroitement liée au pH du solvant. Tant que la matrice

¹⁷ La meilleure des techniques de traitement disponibles

¹⁸ McCOY. EPA confirm that stablex solidification process immobilizes heavy metals. In *Hazard. Waste consult.*, 1984, Vol 2, N°2.

¹⁹ POJASEK, R.B. *Toxic and Hazardous waste disposal, Vol 1 à 4*. Ann Arbor : Ann Arbor Science, 1979.

joue le rôle d'une solution tampon, tous les liants hydrauliques vérifient les seuils de rejet. Dès que le pH du lixiviat devient acide, les rejets de cadmium sont plus élevés.

2.1.4. CHROME.

Le chrome est élément du groupe VIB et possède trois valences ; deux basiques Cr^{2+} et Cr^{3+} et un acide Cr^{6+} qui donne lieu à la formation de bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La forme hexavalente du chrome est très soluble et toxique. Ces effets sont surtout visibles sur la peau et les muqueuses. Son caractère cancérigène a été prouvé sur les animaux et des cancers liés à l'activité professionnelle ont été dénombrés dans les industries qui assurent sa transformation. Cet élément détruit la flore aquatique [OTTINGER, 73].

Le chrome est utilisé dans les domaines industriels : dépôts par électrolyse, fabrication de pigments et colorants, industrie du cuir. La plupart des sites sont équipés de stations d'épuration et rejettent le chrome sous forme trivalente. Cette forme est facilement stabilisable, le déchet stabilisé vérifie les seuils de toxicité retenus par les tests de lixiviation.

Certains déchets comportent encore la forme hexavalente (solutions non prétraitées, résidus d'incinération, solvants pour la protection du bois, sols pollués, ...). Dans ce cas, le déchet subit un prétraitement pour réduire le chrome à la forme trivalente et est ensuite stabilisé (tableau XII). Des traitements économiques capables de fixer le chrome hexavalent sont à l'étude.

Tableau XII : Procédés brevetés pour la fixation du Chrome Source : adapté à partir de Conner 90

Ingrédients liants	Brevet N°	Inventeur	Date
REDUCTION			
Jet Ciment + Fe(NO ₃) ₂	US 4,132,558	Uchikawa	79
Ciment + Al ₂ (SO ₄) ₃ + CaSO ₃	Jpn 77,42,469	Mizumoto ²⁰	77
Ciment + Fe(SO ₄)	Jpn 78,15264	Oshikata ²¹	78
CPA + CaO + Na ₂ SO ₃ + Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + sodium lignosulfonate + sodium laurylbenzenesulfonate	Jpn 77,62,186	Onata ²²	77
CPA + Sulfure	Jpn 76,148,667	Unimara ²³	76
TRAITEMENT DIRECT			
CPA + BaCl ₂	Jpn 80,165,195	hichibu cement ²⁴	90
CPA + Zeolite + FESO ₄ + CaCl ₂ + CaCO ₃	Jpn 80,109,260	itsubishi heavy ²⁵	80
CPA + boue rouge	Jpn 79,62,168	Shimuzu	79
CPA + laitier	Jpn 75,131,860	Ono ²⁶	75

Un brevet japonais [UCHIKAWA, 79]²⁷ présente une étude intéressante sur l'utilisation d'un ciment à prise rapide associé à du nitrate de fer pour fixer le chrome hexavalent. ↪ Ce ciment est plus fin (5300 au lieu de 3000 cm²/g ; les réactions d'adsorption sont favorisées.).

↪ Sa teneur en C₂S est réduite.

↪ Des formes complexes d'aluminate de calcium et fluorure de calcium sont représentées pour 20 % dans ce liant. L'ion fluorure est un accélérateur de prise, susceptible de contrer l'effet retardateur du polluant.

Les oxydes et hydroxydes d'aluminium sont capables de précipiter des métaux. Leur action est majorée en présence d'ions ferreux. De plus les polycations obtenus par neutralisation de sels de fer par des bases fortes sont des pièges cationique et anioniques, la présence de nitrate de fer n'est donc pas fortuite. La clef de voûte du système est le liant qui seul est capable de ramener les rejets en chrome de 2 à 1.2 mg/l. L'adjuvant utilisé n'est pas

²⁰MIZUMOTO, Y., FUJITA, H., MITSUOKA, S. Japan kokai, JPN 77 42 469, 1977 Apr 2.

²¹OSHIKATA, T., OGAWA, K. Japan kokai, JPN 78 15 264, 1978 Feb 10.

²²ONATA H. Japan kokai, JPN 77 62 186, 1977 May 23.

²³UNIMARA, T. Japan Kokai, JPN 76 148 667, 1976 Dec 21

²⁴CHICHIBU CEMENT CO. Japan kokai, JPN 80 165 195, 1980 Dec 23.

²⁵MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES. Japan kokai, JP 80 109 260, 1980 Aug 22.

²⁶ONO, M., KITAMURE, F., FUMIO, T. Japan kokai, JPN 75 131 860, 1975 Oct 18.

²⁷UCHIKAWA, H., SHIMODA, M. US patent, US 4 132 558, 1979 Jan 2.

efficace pour doper les performances d'un autre liant, une étude de faisabilité sur un liant Portland l'a démontré.

2.1.5. PLOMB.

Le plomb appartient au groupe IVA de la classification périodique. Cet élément a deux valences + 4 et + 2, la dernière est la plus connue. C'est un composé amphotère (très soluble à faible et fort pH) qui forme des plombites et des plombates.

Le plomb n'est pas éliminé par les organismes, il s'y accumule et se propage de proche en proche sur l'ensemble de la chaîne alimentaire. L'empoisonnement a lieu par ingestion ou par inhalation et peut être chronique ou ponctuel [OTTINGER, 73].

La chimie du plomb inorganique est similaire à celle des métaux alcalino-terreux. Pb^{2+} donne des composés solubles avec nitrate, chlorate et acétate, le chlorure de plomb est peu soluble.

Les formes carbonate (0.85mg/l), chromate, phosphate, molybdate, sulfure (0.11 mg/l) ou sulfite de plomb sont intéressantes car faiblement solubles.

Le plomb est présent dans certains liants spéciaux de stabilisation/solidification [poussières de four, chaux]. Cette quantité inhérente au liant peut être décisive dans le cas de certains traitements.

Une partie des méthodes de fixation est transposée et adaptée d'après les techniques de traitement des eaux. Le pH est bien entendu déterminant, les rejets minima observés correspondent toujours à une courte gamme de pH [8, 10]. [BRUNNER, 88, MUNDEL, 84]. De nombreux réactifs sont utilisés pour améliorer la fixation : silicates solubles, sulfures et phosphates. Bien qu'un comportement à l'échelle macroscopique semble indiquer une stabilité des sulfures, ces espèces peuvent dès que la taille des grains est faible devenir très réactives [CASES, 89].

Les Tableaux XIII et XIV récapitulent les procédés employés pour cette fixation et les rejets enregistrés suite à des tests de lixiviation. Comme dans le cas du cadmium lorsque l'alcalinité de la matrice ne suffit plus à maintenir le pH, le pH du lixiviat devient acide, et les valeurs de rejets augmentent.

Tableau XIII : Procédés brevetés pour la fixation du Plomb.

Ingredients liant	Brevet N°	Inventeur	Date
CPA + sulfate d'alumine	Jpn 79,147,172	Kotani	79
Ciment + silicate soluble	Int report on K061	CWM ²⁸	88
chaux + cendre volante	BDAT ²⁹ for K061	EPA	88
CPA + silicate soluble + sulfure de sodium, ou phosphate d'ammonium	Unpublished data	Conner ³⁰	
Poussières de four	Int. report on residue managt.	CWM	88

Tableau XIV : Résultats de lixiviation sur des déchets de Plomb.

Déchet	Liant	Ratio	Essai	Test de lixiviation	Teneur en plomb		Source
					Total ppm	Lixiviat	
Poussière de four arc	déchet brut		Lab	EPT	1100	0.900	cwm 88 ³¹
Poussière de four arc	Déchet brut		Lab	TCLP		0.060	CWM 88
Poussière de four arc	CPA + ?	0.20	Lab	TCLP		0.610	CWM 88
Poussière de four arc	CPA/Silicate	0.20	Lab	TCLP		0.730	CWM 88
Poussière de four arc	Breveté	0.20	Lab	TCLP		0.040	CWM 88
Poussière de four arc	P.F. chaux	0.20	Lab	TCLP		0.500	CWM 88
TSD C. incinération	P.F.	0.50	Lab	TCLP	97	0.120	CWM 88
TSD C. incinération	P.F.	0.50	Lab	TCLP	233	0.120	CWM 88
TSD inc. cake filtration	P.F.	0.50	Lab	TCLP	420	0.450	CWM 88
TSD lixiviats décharge	P.F.	0.50	Lab	TCLP	12	0.720	CWM 88
Traitement métallique	Déchet brut			TCLP		33.300	CWM 88
Traitement métallique	P.F.	0.50	Pilot	TCLP		2.710	CWM 88
Traitement métallique	P.F.	0.50	Com	TCLP		1.230	CWM 88
Dépot par électrolyse	Déchet brut		Lab	EPT	56	2.500	Spencer ³²
Dépot par électrolyse	Gel silicate	0.16	Lab	EPT		0.420	Spencer

BHATTY [87] attribue la fixation du plomb à une réaction d'addition qui conduit à la formation d'un silicate de calcium hydraté. La formule exacte de ce silicate, non stoechiométrique, est encore inconnue.

²⁸CWM. *internal report on K0612 waste*. 1988.

²⁹BDAT : Best Demonstrated Available Technology.

³⁰CONNER, J.R. *Unpublished treatability study*.

³¹CWM. *internal report on K0612 waste*. and *internal report on residue management* 1988.

³²SPENCER R.W., REIFSNYDER R.H., FALCONE J.C. *Application of Soluble silicates and derivative materials in the management of hazardous wastes*. Ed. Lafayette Hill PA : the PQ corp., 1986.

CHATELET [95] confirme que la fixation du plomb peut se faire dans les CSH dès l'hydrolyse des C3S à partir de sources chlorure et sulfate. Il identifie le composé résultant comme un C-S-H stoechiométrique où le plomb remplace le calcium.

BISHOP [88] arrive à la même conclusion en effectuant des extractions séquentielles sur un déchet de type dépôt par électrolyse après stabilisation par un liant hydraulique. Il constate que 75 % du plomb sont encore présents dans la matrice après la quinzième extraction, malgré une consommation totale de l'alcalinité de la matrice. Il observe que les rejets en plomb et silicium évoluent de manière parallèle.

Une théorie dissidente explique la fixation du plomb par un double procédé : formation d'hydroxydes métalliques et encapsulation de ces éléments dans la matrice C-S-H. Il est alors nécessaire de détruire la matrice pour mobiliser le plomb.

D'après le diagramme de spéciation [Annexe 0], en matrice portland, le plomb est principalement présent sous forme anionique. Or, la fraction piégée cristallographiquement dans la matrice est systématiquement en site cationique. Ce point devra être approfondi dans le cadre d'une étude sur les mécanismes de piègeage.

2.1.6. MERCURE.

Le mercure existe sous deux valences + 1 et + 2. Il forme souvent des sels doubles comme Hg_2Cl_2 . Les composés mercurés sont volatiles et facilement détruits/décomposés par la lumière, la chaleur ou les agents réducteurs faibles (amines, aldéhydes ou cétones).

Le mercure et la plupart de ses composés sont à long terme fatals à toutes formes de vie. Il existe trois voies d'empoisonnement, par ingestion, par inhalation ou par simple contact avec la peau [OTTINGER, 73].

Le mercure forme des composés organiques extrêmement solubles. Aux Etats-Unis, le seuil de rejet limite pour le mercure, fait partie des plus faibles tolérances (0.025mg/l pour une suspension et 0.2 mg/l pour un déchet non répertorié). Certains des liants brevetés qui rapportent la fixation du mercure sont regroupés dans le Tableau XV.

Tableau XV : Procédés brevetés pour la fixation du Mercure.

Source adapté à partir de Conner 90

Ingrédients liant	Brevet N°	Inventeur	Date
CPA	Superfund ' 87	Bhatty	87
Ciment + Silicate soluble		Chemfix technology	81
Ciment + Argile	Jpn 75,105,541	Yagi ³³	75
CPA + Argile + Fe ²⁺	Jpn 76,123,775	Yagi ³⁴	76
Ciment + Cyanure Metal	Jpn 78,64,950	Mihara ³⁵	78
Ciment + vermiculite	US 4,113,504	Chen	78
Ciment + charbon	US 1,034,686	Jones	78

Tableau XVI : Rejets de Mercure enregistrés sur déchets divers.

Source : adapté à partir de Conner 90

Déchet	Liant	Ratio	Essai	Test lixiviation	Teneur Mercure		Source
					Total ppm	Lixivié	
Poussières four arc	CPA	0.05	Lab	TCLP	3.8	0.001	EPA 88
Poussières four arc	P.F.	0.05	Lab	TCLP	3.8	< 0.001	EPA 88
Poussières four arc	Chaux / CV	0.10	Lab	TCLP	3.8	0.002	EPA 88
Boue caustique chlorée	Ciment + argile	0.65	Lab	Eau	15	< 0.010	Yagi 75 ³⁶
Boue caustique chlorée	Ciment + Na ₂ S	0.65	Lab	Eau	15	0.017	Yagi 75
Acétylène	CPA + Fe ²⁺ + argile	2.50	Lab	Eau	381	< 0.001	
Phosphate de zinc.	Déchet brut		Lab	ASTM	2.6	< 0.002	Pojasek 80 ³⁷
Phosphate de zinc.	Ciment / CV		Lab	ASTM		0.003	Pojasek 80
Phosphate de zinc.	Ciment / CV		Lab	ASTM		0.002	Pojasek 80

Des réactifs comme le sulfure de calcium ou de sodium sont généralement employés pour fixer le mercure (les sulfites de mercure sont peu solubles). L'ensemble des réactifs possibles doit être prétesté au laboratoire pour ajuster les dosages et sélectionner le composé optimal. Comme dans le domaine de l'adjuvantation, tout excès conduit à l'effet opposé et doit donc être évité. Les performances de certains procédés soumis à des tests de lixiviation sont signalées dans le tableau XVI.

³³ YAGI, T. Japan kokai, JPN 75 105 541, 1975 Aug 20.

³⁴ YAGI, T., MATSUNAGA, S. Japan kokai, JPN 76 123 775, 1976 Oct 28.

³⁵ MIHARA, T., ENDO, K., ANDO, T. Japan kokai, JPN 78 64 950, 1978 June 9.

³⁶ YAGI, T. Japan kokai, JPN 75 105 541, 1975 Aug 20.

³⁷ POJASEK, R.B. *Toxic and Hazardous waste disposal, Vol 1 à 4*. Ann Arbor : Ann Arbor Science, 1979

2.2. Les autres inorganiques.

Dans la catégorie des inorganiques, les éléments dangereux ne se résument pas à la seule catégorie des métaux lourds. Les principaux éléments qui sont toxiques, très solubles et peuvent causer une pollution de l'eau potable sont répertoriés dans le Tableau XVII.

Tableau XVII : Composés inorganiques réglementés.
adapté à partir de Conner (88)

Composés		Seuil maximum autorisé	Composés		Seuil maximum autorisé
Cyanure	CN ⁻	0.20	Ammoniac	NH ₃	
Sulfure	S ²⁻	0.10 ^b	Ammonium	NH ₄ ⁺	
	H ₂ S	0.05 ^c			
Fluorure	F ⁻	1.40 ^d	Fer	Fe	0.30 ^c
Chlorure	Cl ⁻	250.00 ^c	Manganèse	Mn	0.05 ^c
Nitrate	NO ₃ ⁻	10.00 ^d	Zinc	Zn	5.00 ^c
Nitrite	NO ₂ ⁻		Cuivre	Cu	1.00 ^c
Sulfate	SO ₄ ²⁻	250.00 ^c	Sodium	Na	
Sulfite	SO ₃ ²⁻		Potassium	K	

Les **métaux polyvalents** (Fe, Cu, Zn, Mg) sont efficacement immobilisés par la plupart des systèmes de stabilisation/solidification.

Tous les procédés fonctionnent avec un excès d'ions calcium, ceci limite la solubilité des ions **sulfites et sulfates** à des valeurs faibles, respectivement 20 et 1500 mg/l.

Le défi est plus difficile à relever dans le cas **des anions ou des cations monovalents** solubles. Les sels alcalins organiques sont plus solubles que sels de calcium correspondants. Il en résulte que des formes initialement précipitées en surface ou dans des pores de la matrice, font l'objet d'une détergence quand les alcalins migrent du solide vers la solution. Bien que le phénomène soit limité par diffusion, il peut engendrer des problèmes de tenue du matériau à long terme. La seule voie de contrôle est donc la perméabilité et par conséquent la diffusivité et la porosité du matériau. Des adsorbants sont décrits dans la littérature pour les nitrates [BARNEY, 77] et l'ammoniaque [Jpn, 80 104, 867], mais aucune application pratique n'est citée.

^b Nat. Pol. discharge Systems

^c Secondary drinking standard

^d Primary drinking standard

Les **fluorures** sont facilement immobilisés sous forme de fluorure de calcium, dont la solubilité est de 20 mg/l dans l'eau. Les liants comportent tous des sources de calcium, la fixation des fluorures est donc classique.

Les **cyanures** sont plutôt voués à la destruction qu'à la stabilisation à une exception près, les déchets de type dépôt par électrolyse. Les cyanures modifient en effet l'hydratation des phases aluminates et bloquent la formation d'ettringite [HILLS, 93].

D'un point de vue environnemental, trois types de cyanures sont répertoriés :

- Les cyanures simples ou libres : cyanures de potassium ou de sodium.
- Les cyanures faiblement complexés qui sont solubles et toxiques : cyanure de nickel et potassium ou cyanure de cadmium.
- Les complexes forts faiblement toxiques et difficilement destructibles comme les ferrocyanures et les ferricyanures.

D'un point de vue industriel, la classification comporte quatre groupes :

1. L'acide cyanhydrique.
2. Les cyanures alcalins ou alcalinoterreux.
3. Les cyanures complexes ou associés à des métaux lourds.
4. Les cyanures organiques.

En pratique, les formulations sont établies au cas par cas et il est primordial de connaître le trajet du déchet pour sélectionner le liant optimal. Les procédés cités ci-dessous (Tableau XVIII) sont susceptibles de ramener les rejets des valeurs inférieures à 1 m/g, le minimum étant de 0.02 m/g.

Tableau XVIII : Procédés brevetés pour la fixation des Cyanures.

Références	Ingrédients Liant
Nakanishi 76	CPA + Al(OH) ₃ actif
Miyaharam 80 ³⁸	CPA + résine échangeur d'ion
Uemura 78 ³⁹	CPA + polysulfure de calcium
Oyama 78	CPA + CaO + sel ferreux
Shimotokhi 78 ⁴⁰	CPA + chaux + FeSO ₄
Uemura 78 ⁴¹	CPA + CaCl ₂ + FeCl ₂ + AlCl ₃
Saigu 78	CPA + Agent de surface + sel ferreux

Les **sulfures** sont un cas particulier parmi les éléments surveillés. En effet, ils sont souvent employés comme additifs dans les procédés de stabilisation/solidification. L'ajout d'ions ferreux à une source de déchet sulfure permet de précipiter les sulfures métalliques et de vérifier sans encombre les seuils de lixiviation. Toutefois, les composés formés sont sensibles au milieu qui les héberge et peuvent se dégrader dans le temps.

MOORE [88] a signalé un phénomène de ce type à l'interface redox de sédiments sous-marins pour l'arsenic, le cuivre et le zinc. Aucune autre étude partant cette fois-ci de des déchets stabilisés n'est venue confirmer cette hypothèse pour l'instant.

2.3. Les organiques.

Les organiques sont communément traités par destruction thermique. Les rejets autorisés sont de plus en plus limités et s'élèvent à quelques parties par billion. Un procédé destructif seul n'est pas toujours capable de vérifier cette limite. Une seconde phase de traitement par fixation est donc en développement. Les déchets, susceptibles de contenir des organiques se répartissent en cinq catégories.

1. Huiles, hydrocarbures et solvants.
2. Déchets aqueux incluant jusqu'à 20 % d'un organique reconnu comme dangereux.
3. Déchets aqueux contenant des produits inflammables en grande quantité.

³⁸ MIYAHARAM, S., TAYAMA, K., KOMATSU, M. Japan Kokai, JP 80 18 209.

³⁹ UEMURA, T., HIROTSU, E. Japan Kokai, JP 78 130 852, 1978 nov 15.

⁴⁰ SHIMOTOTKI, T., ANDO, T., UEMURA, T., ASHIDA, T. Japan Kokai, JP 78 07 728, 1978 Jan 24.

⁴¹ UEMURA, T., HIROTSU, E. Japan Kokai, JP 78 14 953, 1978 Feb 10.

4. Déchets aqueux avec moins de 1 % d'éléments dangereux.
5. Déchets aqueux comprenant moins de 1 % d'inflammables.

Certaines recherches semblent montrer qu'il y a des réactions entre les organiques et la phase inorganique liante [GRUTZECK, 92]. Il est cependant difficile d'attribuer ces effets positifs à l'un des mécanismes connus :

- ↳ Sorption,
- ↳ Dilution par l'ajout de réactif ou le solvant de lixiviation,
- ↳ Volatilisation,
- ↳ Réaction chimique.

Le patrimoine acquis dans le cadre de la formulation de bétons antivibratoire, parasismique, de chapes autolissante, de méthode d'hydrofugation et de mortiers de réparation, [KRUGER, 90, MASSAZA, 80] sur les liaisons entre les matrices cimentaires et les organiques devrait apporter des informations intéressantes.

Plusieurs équipes ont travaillé sur l'impact des produits organiques volatiles [WEITZMAN⁴², 87, FEINTUCH, 90, KYLES, 87]. Elles ont conclu que les organiques volatiles s'échappaient surtout lors des étapes de malaxage et de cure ; lorsque cette évaporation n'avait pas lieu, la fraction restante limitait les réactions d'hydratation.

CONNER [90] a un jugement partagé sur la situation. Il considère que les organiques peu solubles dans l'eau peuvent être immobilisés par les procédés commerciaux alors que les composés solubles ne le peuvent pas.

CARTLEDGE [92] confirme que les organiques solubles dans l'eau comme le phénol ne sont pas fixés par des matrices à base de ciment seul.

Comme pour la majorité des polluants, la réponse n'est pas universelle et dépend du type d'organique de la phase et de la concentration mis en jeu.

Six scénari sont en général employés pour illustrer les mécanismes de réaction.

⁴² WEITZMAN, L. *Volatile organic emissions from stabilized hazardous waste - Final report*. A - #68-02-3994, EPA : Cincinnati, 1989.

- ① L'hydrolyse,
- ② L'adsorption [POLLMAN, 93],
- ③ La volatilisation [FEINTUCH, 90, KYLES, 87],
- ④ La biodégradation,
- ⑤ La réduction,
- ⑥ La formation de sels [CARTLEDGE, 89].

HYDROLYSE.

Lorsqu'un composé réagit avec de l'eau, il se produit un échange sur un site de réaction entre un groupe hydroxyle et un autre groupe fonctionnel. L'hydrolyse peut être catalysée par des espèces acides ou basiques (OH^- , H_3O^+) et peut mettre en jeu des éléments intermédiaires.



La cinétique de la réaction de l'hydrolyse est fortement influencée par le pH. Plus le pH est élevé, plus la réaction est rapide. Dans le cas des travaux de stabilisation/solidification, le pH doit se trouver dans l'intervalle [9, 11] pour assurer un rejet minimal en métaux, et doit être inférieur à 12.5 pour éviter tout risque de corrosion en décharge, la réaction **d'hydrolyse** sera donc forcément lente. Le Tableau XXII précise quels sont les composés hydrolysables et les autres.

Tableau XIX : Comportement de certains éléments en hydrolyse.

Hydrolysable	Résistant à l'hydrolyse
Halogénures d'alcène ou de benzène	Amides
Epoxydes substituées	Nitriles
Esters d'acide aliphatique	Carbamates
Acetamides chlorées	Chlorobenzène
Certains carbonates	Epoxydes
Acides phosphoriques halogénures	Lactones
Acides phosphoriques	Sulfones
Esters d'acide thiophosphorique	
Esters d'acide phosphorique	

OXYDATION.

Ce type de réaction fait partie des prétraitements et nécessite l'emploi de réactifs forts (permanganate de potassium). Les réactions sont lentes, et leurs effets sont observés à long terme. La recherche de catalyseurs a mis en évidence des composés tels que les aluminosilicates cristallins, les argiles et les sols. Leur réaction accélère oxydation, réduction, hydrolyse et neutralisation des organiques.

REDUCTION.

Réduire un composé organique consiste à :

- augmenter le nombre d'hydrogènes,
- réduire le nombre d'oxygènes,
- assurer un gain d'électrons.

PRECIPITATION DE SELS.

Les organiques réagissent facilement avec les métaux ou tout cation pour former des sels moins solubles. Cette propriété pourrait être utilisée pour immobiliser les traces d'éléments organiques.

Au cours des dernières années, beaucoup de procédés ont affirmé pouvoir fixer, détruire ou immobiliser les polluants organiques. Malheureusement, les informations publiées de manière complète sont rares. Les niveaux de rejets indiqués après stabilisation sont faibles mais les niveaux initiaux ne sont pas précisés et les effets de dilution et volatilisation ne sont pas pris en compte.

III. CONCLUSION.

Ces deux premiers chapitres nous ont permis de dresser le portrait des principaux intervenants de notre recherche :

- ↪ **les liants utilisés,**
- ↪ **les polluants présents,**
- ↪ **le cadre législatif à travers les essais de lixiviation.**

Ce panoramique reflète le manque de consensus sur le sujet. Les processus d'évaluation des produits sont spécifiques à chaque école de recherche. Les mécanismes invoqués pour rationaliser la fixation ne font pas l'unanimité et sont insuffisamment décrits. Les règles de formulation des liants de solidification/stabilisation sont très discutées. La seule constante dans ce domaine de recherche semble être la diversité, les **paramètres impliqués sont nombreux et variables.**

Deux tendances semblent se profiler dans le domaine de la formulation de liants de Solidification/Stabilisation. La première voie consiste à **concevoir des liants pour le traitement de déchets ultimes** avant leur mise en décharge. Elle est fondée sur les données de la **pétrographie expérimentale**, de la **cristallographie** et de la **synthèse minérale**. La seconde porte sur **la valorisation de déchets non ultimes dans les matériaux de construction**. Elle considère le déchet comme un "ingrédient" de formulation et le domaine d'application du matériau est déterminé en fonction "des qualités" du déchet. Elle est fondée sur les propriétés des liants hydrauliques et une **approche matériau** du problème.

L'exploitation de la base de données qui regroupe les références publiées issues de notre recherche bibliographique fait ressortir les conclusions suivantes :

❖ **Chaque problème de stabilisation est unique, il n'existe pas de liant universel capable de stabiliser l'ensemble du panel de déchets.** Le brevet déposé par Lafarge [SORRENTINO, 92], va dans ce sens puisqu'il propose un procédé dédié au traitement d'un type de déchet : les cendres d'incinération d'ordures ménagères.

❖ **La Solidification / Stabilisation est appliquée quotidiennement mais les mécanismes qui lui sont associés restent insuffisamment décrits. Il existe un fossé important entre la recherche et l'industrie.**

❖ **Le marché potentiel est très attractif. Certaines équipes industrielles s'impliquent dans ce domaine sans employer de méthodologie de recherche adaptée (acquisition de données systématique, étude de durabilité, veille technologique, etc...). Elles ne disposent pas de séries d'informations continues et ne peuvent par conséquent pas dériver d'heuristiques (règles de formulation) de leurs travaux.**

Le but de la troisième partie de notre travail est de relever ces objectifs :

- ❶ **Concevoir une méthodologie d'essai, pour la formulation de liants de stabilisation/solidification en adoptant une approche matériau.**
- ❷ **Comprendre les mécanismes de stabilisation mis en jeu pour différents types de liants.**
- ❸ **Etablir une carte d'interactions liants / métaux lourds.**

CHAPITRE III :**BASES POUR LA CONCEPTION D' UNE
METHODOLOGIE DE FORMULATION**

I. INTRODUCTION.

La synthèse de la bibliographie sous la forme d'une base de données nous a permis de rendre accessible " le savoir-faire " accumulé sur la formulation de liant de Stabilisation/Solidification. Ce travail a fait ressortir le manque de programme de transversalité industrie / recherche et la mauvaise connaissance des mécanismes de fixation.

Dans la plupart des cas, lorsque l'on fait appel à un liant hydraulique pour stabiliser un déchet, on lui donne pour objectif premier de limiter les rejets en métaux lourds (280 citations sur les 450 de la base de données). Nous avons donc choisi de valider notre méthodologie de formulation sur l'exemple des **métaux lourds**.

De nombreux liants sont disponibles sur le marché, nous nous limitons dans ce cadre à deux types de liants : les liants à base de **clinker portland** et les liants à base de **laitier**. Les liants alumineux, les additifs de formulations seront testés dans des travaux ultérieurs.

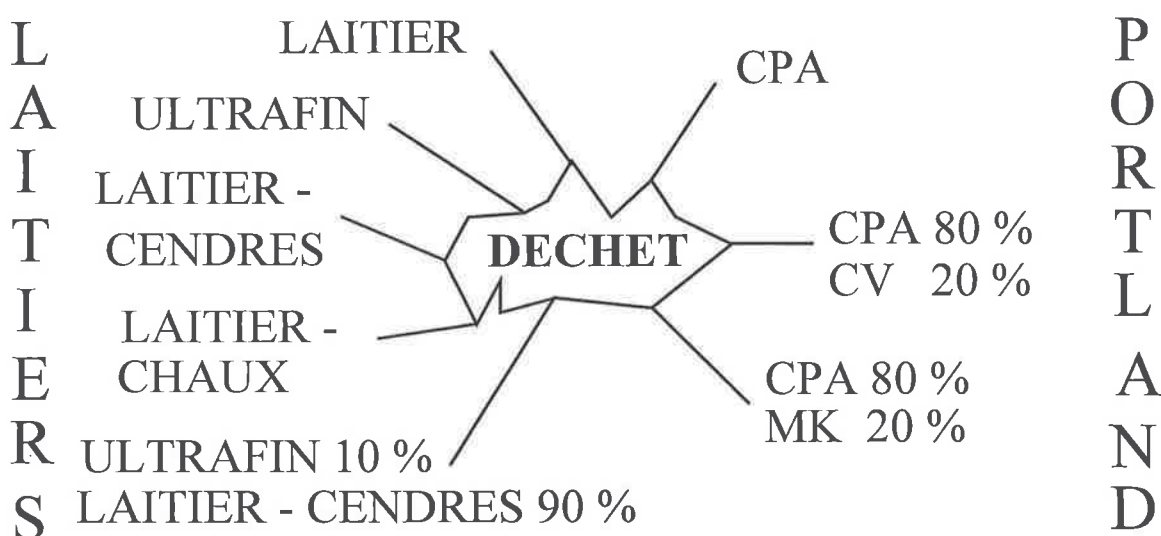


Figure 8. : *Liants de stabilisation/solidification étudiés.*

Le **plomb**, le **cadmium** et le **chrome hexavalent** sont des "clients" caractéristiques des liants de stabilisation/solidification. Nous les utiliserons sous des formes synthétiques très solubles pour étudier leurs interactions avec les liants retenus.

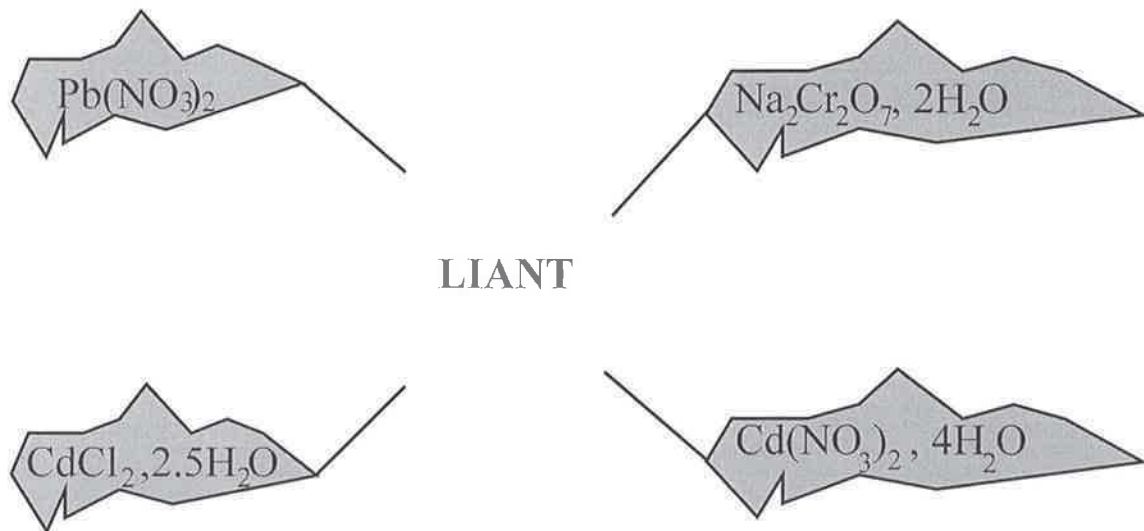


Figure 9. : Polluants spécifiques retenus pour la partie expérimentale.

Notre méthodologie de recherche comprend deux volets résumés par l'organigramme de la figure 10 :

❶ **Une étude comparative des performances de fixation réalisée sur pâte pure.** Dans ce cas, la sollicitation est volontairement amplifiée par rapport à la réalité, les formes polluantes sont très solubles et les dosages employés sont massifs. Ce travail porte sur des matériaux de maniabilité constante et vise à **déterminer le potentiel des liants de stabilisation face à des "déchets étalons"**.

❷ **Une étude, plus ciblée sur les mécanismes, est effectuée sur un milieu dilué pour assurer une bonne visualisation des phénomènes.** L'étude porte sur des suspensions eau polluée / liant avec un rapport E/L de quatre. Le dosage en polluant est constant pour toutes les formes considérées, et est exprimé en nombre de moles par kilogramme de liant. Plusieurs catégories de conclusions sont dérivées de cette recherche : les **modifications des réactions d'hydratation** par les polluants, les **mécanismes de fixation propres à chaque couple liant / métaux lourds**, **l'importance des composés annexes du déchet dans le bon déroulement de la fixation.**

Après une brève présentation des matières premières utilisées, nous définirons les techniques expérimentales employées et nous présenterons les résultats obtenus.

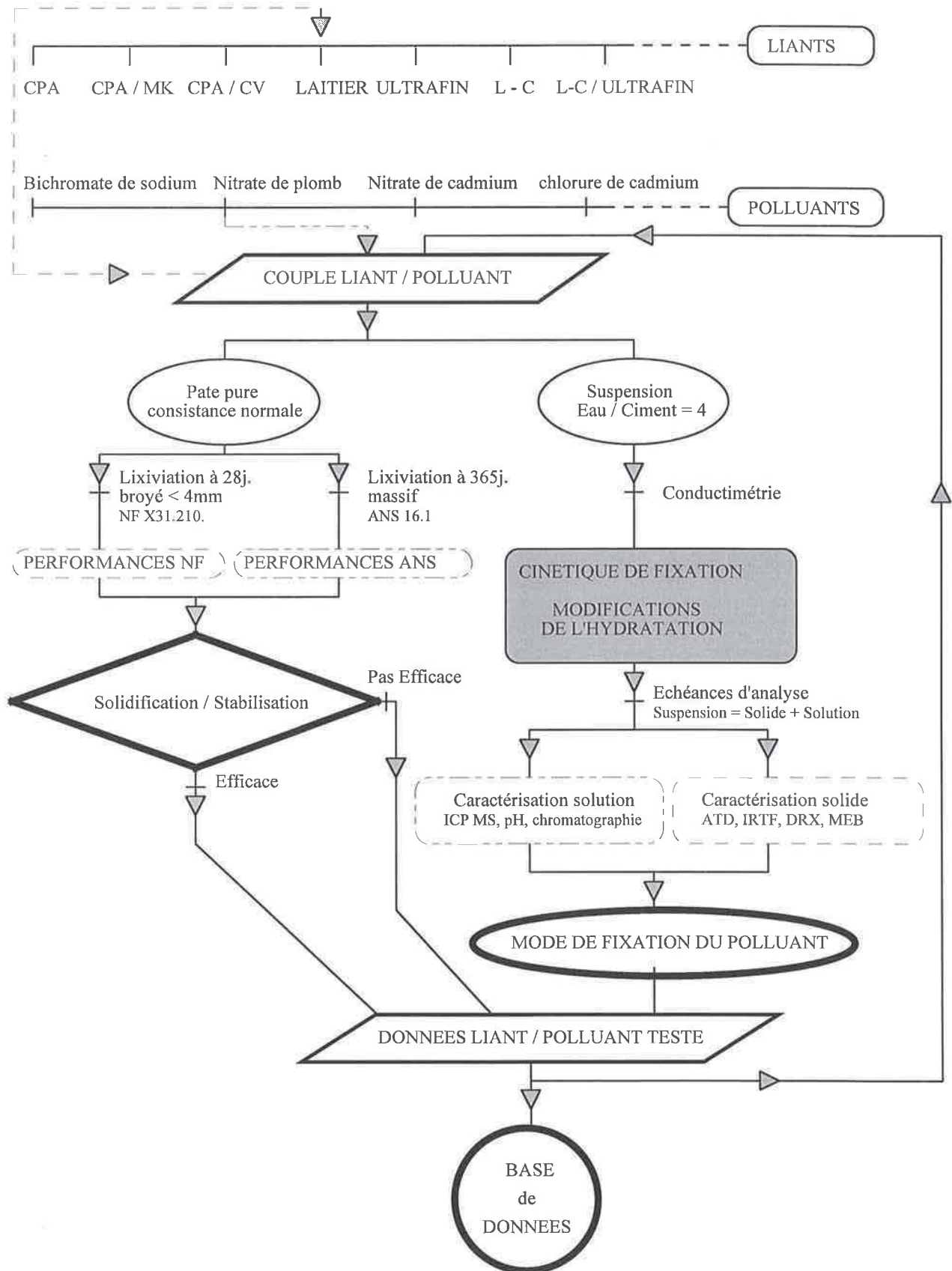


Figure 10. : Organigramme de la recherche.

II. CARACTERISATION DES MATIERES PREMIERES.

2.1. Les liants hydrauliques.

Les liants sélectionnés pour cette étude des mécanismes appartiennent à deux pôles :

- | | |
|---|--|
| <p>❶ Les liants à base de clinker portland :</p> <p>CPA, CPA - MK, CPA - CV,</p> | <p>❷ Les liants à base de laitier:</p> <p>LAITIER (type CLK) , LAITIER - CENDRES (type CLC), ULTRAFIN, LAITIER - CHAUX, LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN.</p> |
|---|--|

A partir de ces familles plusieurs modifications seront étudiées :

- l'ajout de **métakaolin** avec le liant CPA/MK,
- le **surbroyage** du laitier avec le liant ULTRAFIN,
- l'absence de gypse, et l'**activation calcique** des laitiers avec le liant LAITIER - CHAUX.
- l'ajout de **cendres volantes** avec les liants CPA/CV, LAITIER - CENDRES, et LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN.

La figure 11 résume la composition chimique et certaines propriétés des liants retenus.

Les liants de la famille laitiers se distinguent par des différences au niveau du "gypsage". Le liant LAITIER contient du gypse et de l'anhydrite mise en évidence par DRX (figure 12). Le liant ULTRAFIN contient un mélange d'hémihydrate et de gypse (figure 13) $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Le liant LAITIER - CHAUX ne comporte pas de gypse, le laitier est activé par de la chaux magnésienne et de l'anhydrite et inclut deux formes de carbonates (figure 14). Le liant LAITIER - CENDRES inclut la forme hémihydrate du gypse. Elle est mise en évidence en infra-rouge par l'absence de la bande OH à $1\ 685 \text{ cm}^{-1}$ et la bande sulfate démultipliée à $1\ 145$ et $1\ 090 \text{ cm}^{-1}$ (figure 15).

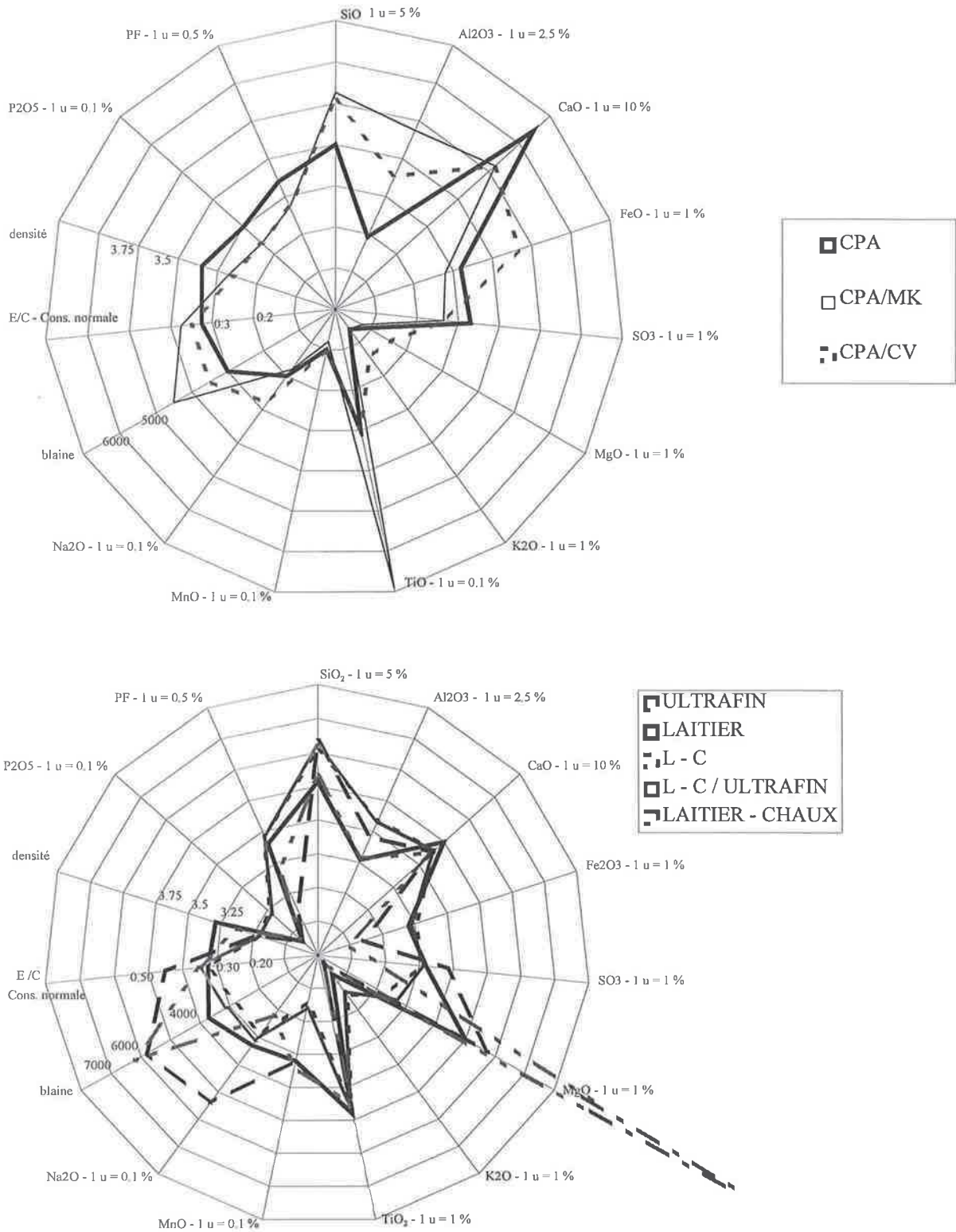


Figure 11. : Analyse chimique et caractéristiques des liants étudiés.

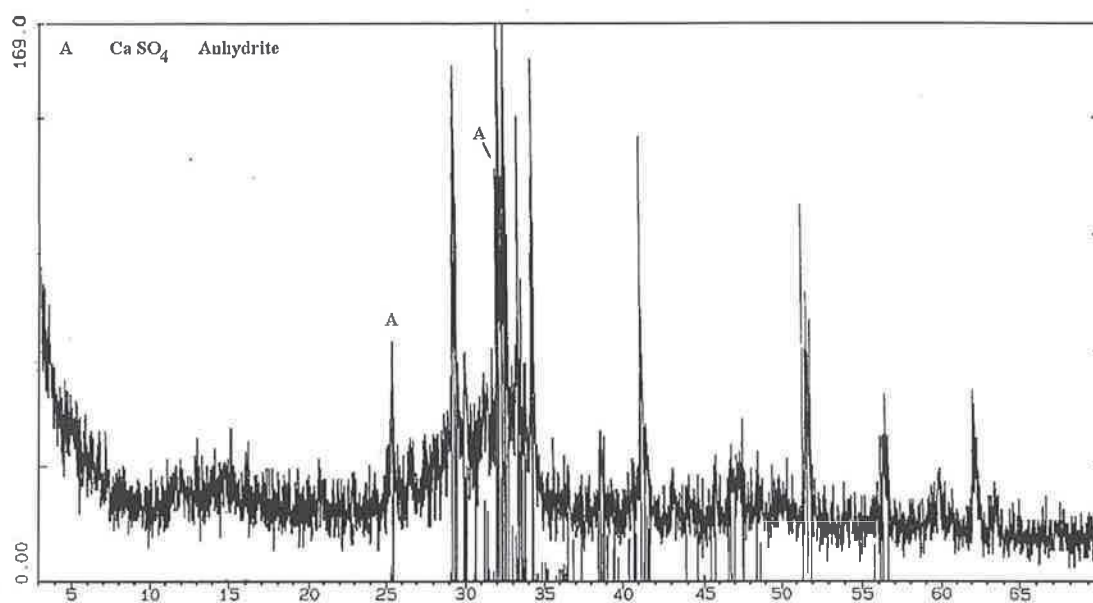


Figure 12. : Diffractogramme X* du liant LAITIER.

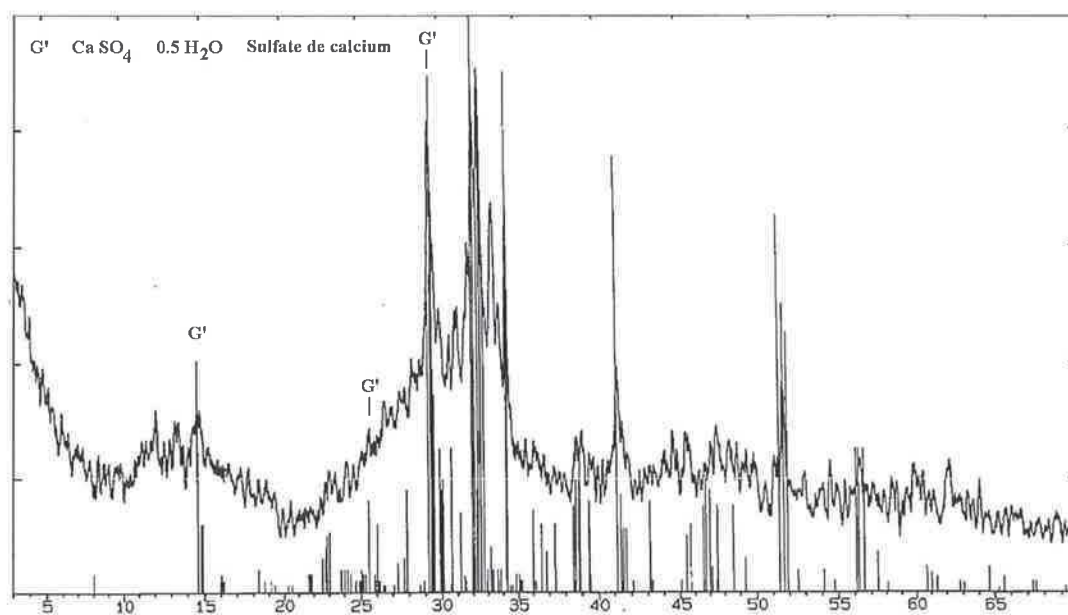


Figure 13. : Diffractogramme X* du liant ULTRAFIN.

* Les diffractogrammes complets sont présentés en annexe 5

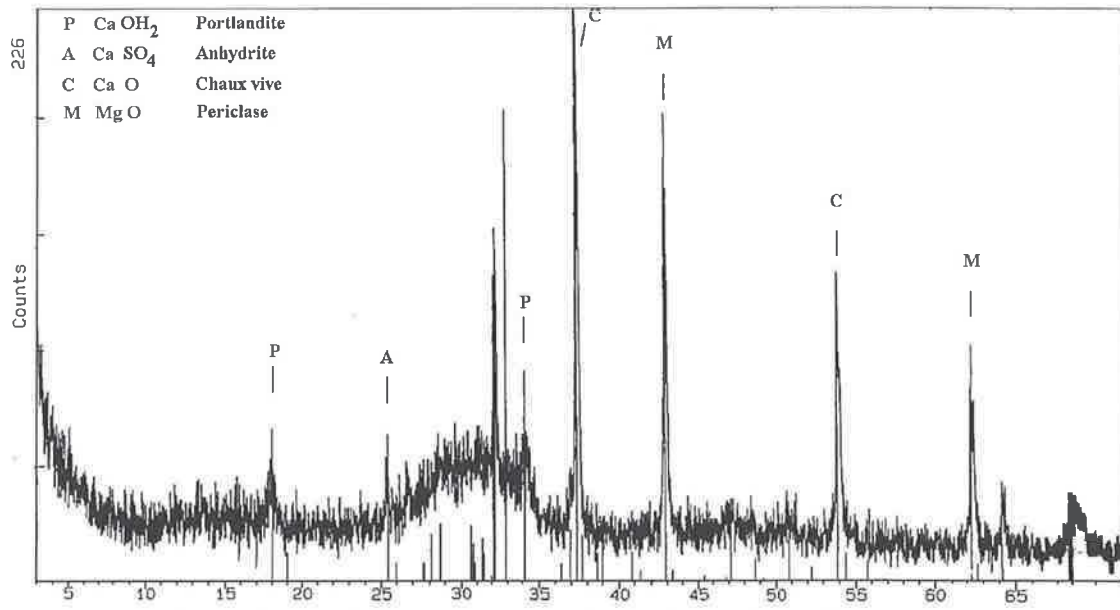


Figure 14. : *Diffractogramme X^{*} du liant LAITIER - CHAUX.*

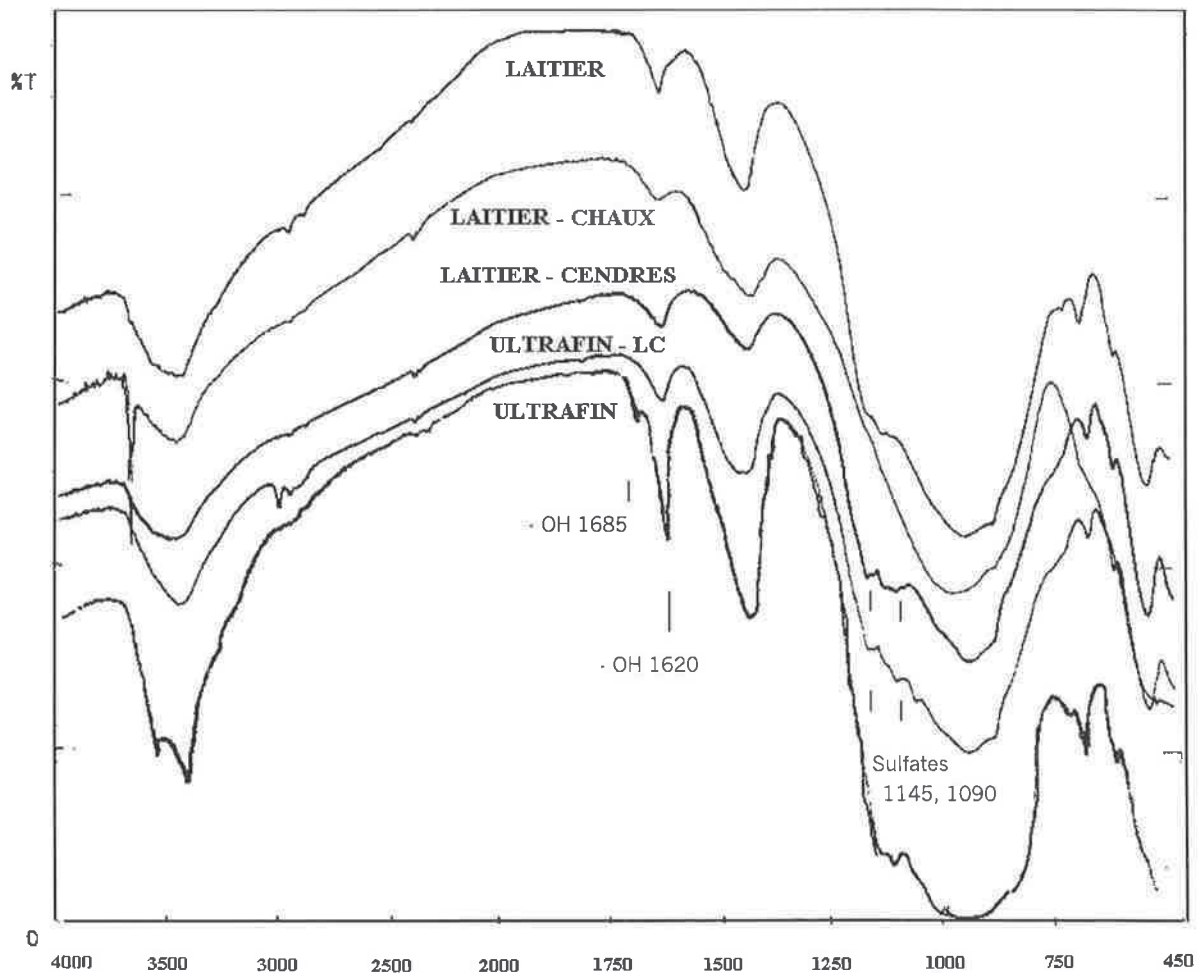


Figure 15. : *SPECTRE FTIR des liants à base de laitier.*

* Les diffractogrammes complets sont présentés en annexe 5

2.2. Les polluants.

Les polluants cibles retenus pour cette recherche sont le chrome, le cadmium et le plomb.

Le chrome hexavalent nécessite dans l'état actuel des connaissances un double traitement : réduction du chrome à la forme trivalente par un prétraitement, puis opération de stabilisation/solidification par un liant hydraulique. Il nous a donc semblé intéressant de travailler sur sa fixation. La forme synthétique retenue est le bichromate de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; cette forme est très hydrophile, le bichromate de sodium est donc conservé en sac étanche.

Le plomb élément amphotère pose souvent des problèmes de fixation lorsqu'il est présent dans un déchet. Nous avons choisi d'étudier la forme synthétique nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Le cadmium est le troisième élément considéré ; nous travaillons dans ce cas sur deux formes, la forme nitrate $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et la forme chlorure $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ pour évaluer l'influence de l'anion sur la fixation. Les chlorures jouent un rôle accélérateur sur l'hydratation et sont employés à ce titre dans la formulation d'adjuvants [VENUAT, 84]. Les nitrates sont considérés comme neutres vis-à-vis des réactions d'hydratation [HILLS, 92].

Le nitrate de plomb et le nitrate de cadmium possèdent une bande infra-rouge commune à $1\ 385\text{cm}^{-1}$ associée à la liaison nitrate (figure 16). Cette raie sera utilisée comme traceur du polluant sur les matériaux stabilisés/solidifiés.

La même démarche ne peut pas être reconduite avec le bichromate de sodium (figure 17). Les bandes les plus intenses de $1\ 000$ à $900\ \text{cm}^{-1}$ coïncident en effet avec le domaine des liaisons sulfates et Si-O des liants hydrauliques et ne sont pas identifiables sur les matériaux stabilisés/solidifiés.

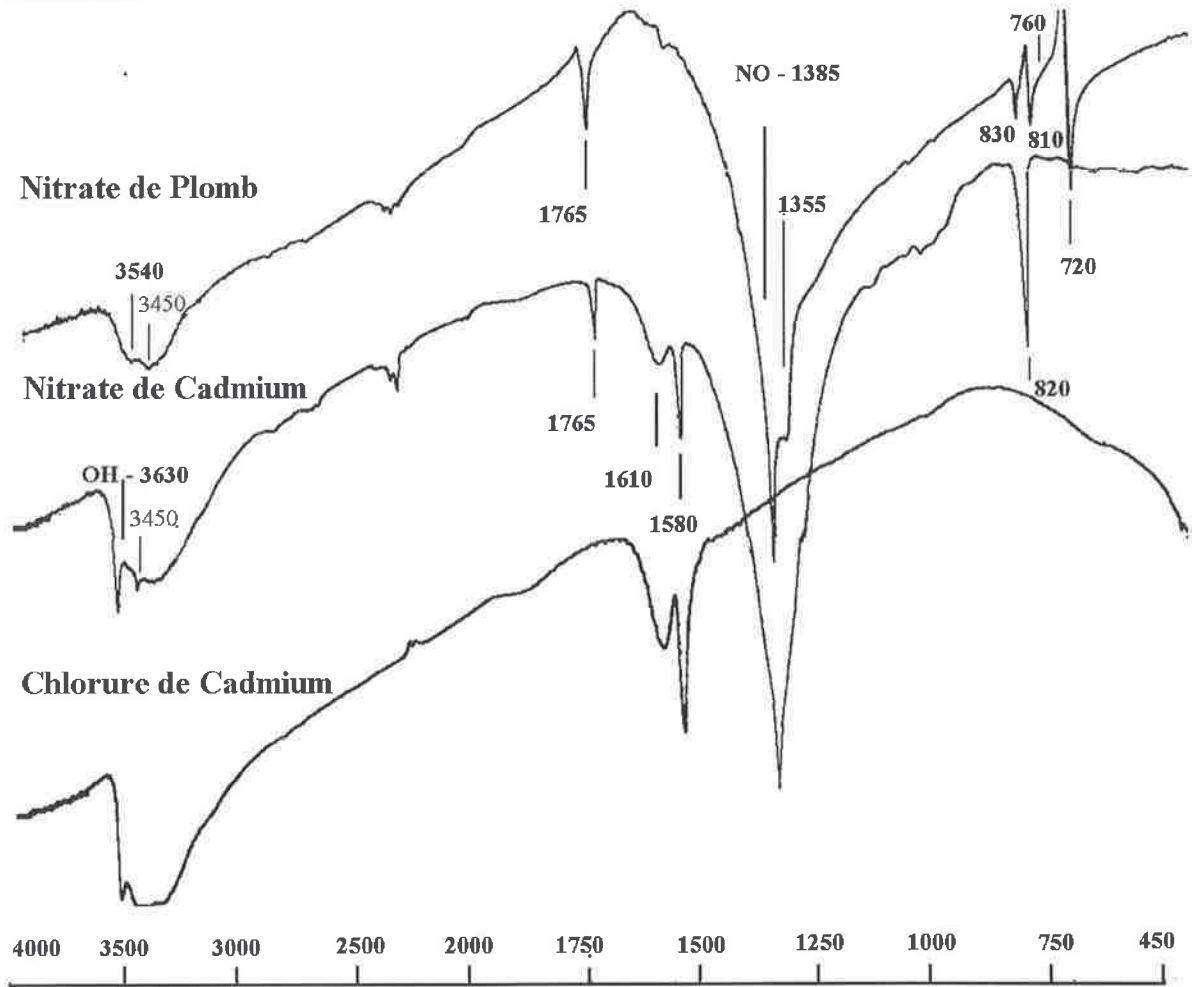


Figure 16. : Spectre FTIR des polluants $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. et $Pb(NO_3)_2$.

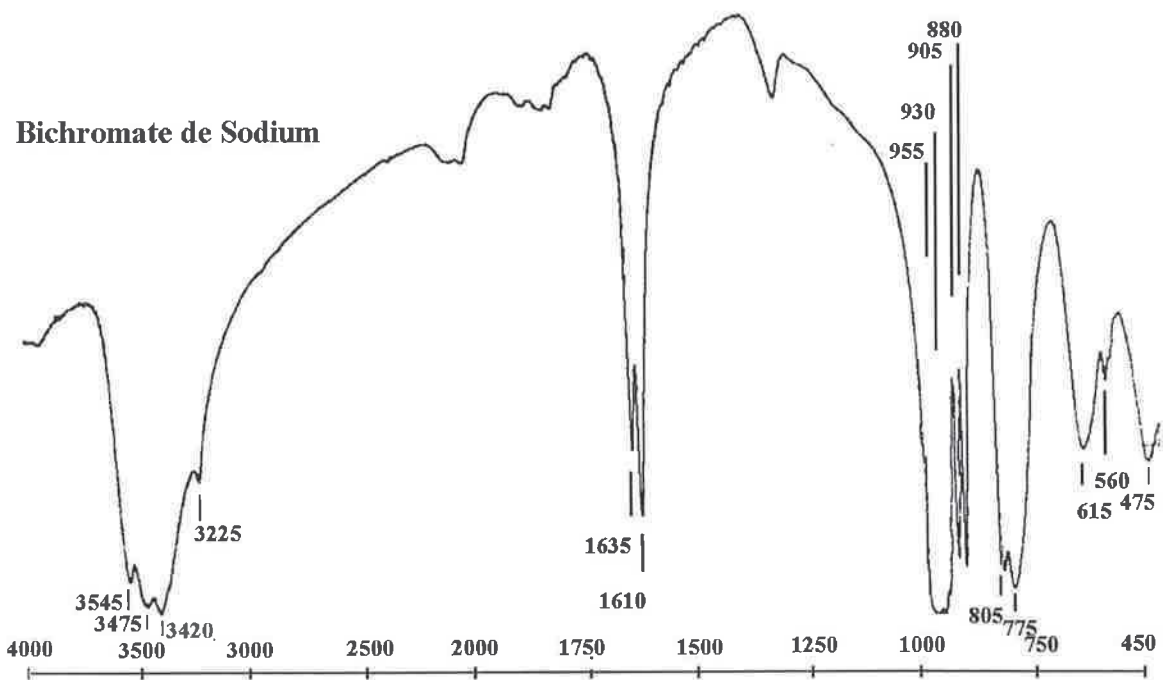


Figure 17. : Spectre FTIR du bichromate de sodium $Na_2Cr_2O_7 \cdot 7.2H_2O$.

Les polluants sous leur forme initiale et sous la forme d'hydroxydes métalliques ont été caractérisés par analyse thermique différentielle. La figure 18 présente les thermogrammes obtenus.

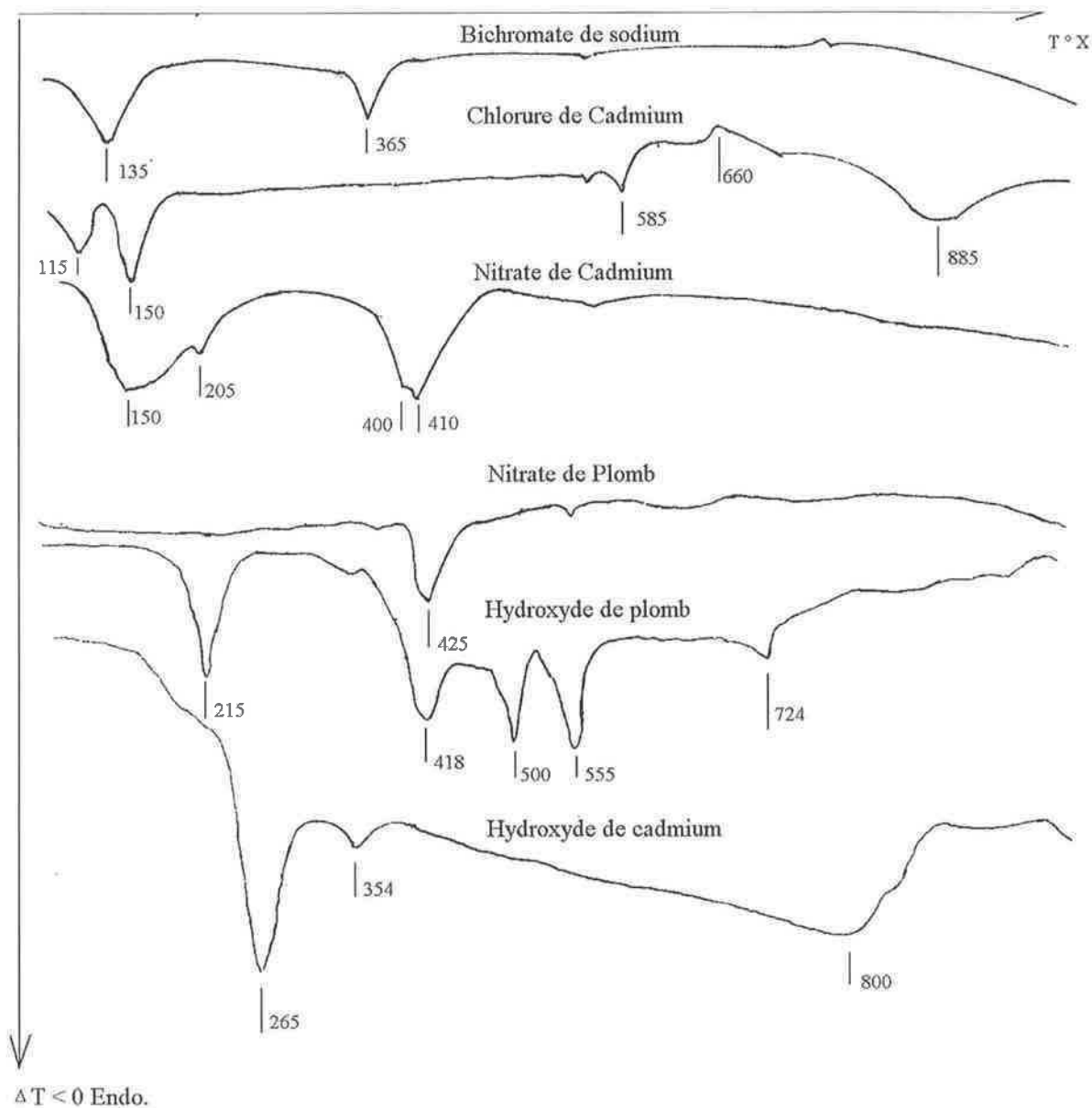


Figure 18. : Thermogrammes ATD de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

III. MODE OPERATOIRE.

3.1. Pouvoir de fixation des liants vis-à-vis des métaux lourds.

3.2.1. Introduction.

La politique actuelle de recyclage et de valorisation des déchets impose un contrôle a priori des matériaux. Des tests d'évaluation sont nécessaires pour certifier que le matériau ne rejettera pas in fine de polluants dans l'environnement. Les essais normalisés actuels [EPA 80, TCLP 90, DIN 98414S4 84, X31.210 88, TVA 88]¹ sont inappropriés pour caractériser chaque matériau valorisé dans le cadre spécifique où il est employé.

Les rejets de polluants sont influencés par un ensemble de paramètres physiques (granulométrie, température, mode de contact avec le solvant, porosité du matériau, conditions de fabrication et d'échantillonnage du matériau) et chimique (pH, potentiel rédox, sorption, agents complexants, cinétique des réactions).

En parallèle aux tests reconnus par des normes, de nombreux scénari de lixiviation ont été mis au point par des équipes de recherche [NEN 3741, 93, NEN 7343 94, NEN 7345, 94]² ; parmi ces tests, il importe de sélectionner celui qui est le mieux adapté à la finalité recherchée. Le même test ne sera pas utilisé pour vérifier les seuils de rejets fixés par les normes en vigueur, pour évaluer l'impact d'un matériau valorisé sur l'environnement, pour caractériser scientifiquement les paramètres influant sur le rejet ou pour effectuer une étude de faisabilité.

¹EPA *Toxicity Test Procedure (EP-tox)*, Appendix II, Federal register, Vol 45(98), 1980, 33127-33128, Government Printing Office, Washington D.C. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)*, Appendix II, Federal register, Vol 51(114), Friday, June 13, 1986, 21685-21693 (proposed rules), Federal Register, N° 261, March 29, 1990 (final version) **DIN 38414 S4** *German standard procedure for water, wastewater and sediment testing - group S (Sludge and sediment), determination of leachability (S4)*. Berlin : Institut for Normung, 1984. **TVA Bericht zum entwurf für eine technishe verordnung über Abfälle**. Switzerland : Département Fédéral de l'intérieur, 1988.

²**NEN 7341** Determination of the availability for leaching from granular and monolithic construction materials and waste materials. Sept 1993. **NEN 7343** Determination of leaching from granular construction materials and wastes by means of column test. Junes 1994. **NEN 7345** Determination of leaching from monolithic construction materials and waste materials by means of a diffusion test. October 1994

Pour dresser la carte des performances de nos liants en stabilisation/solidification de métaux lourds, nous avons choisi de nous appuyer sur deux tests de lixiviation :

- **Un essai** conforme à la **norme** française en vigueur pour le traitement des déchets.
- **Un essai** de diffusion qui caractérise les **performances** du matériau à **long terme**.

3.2.2. Lixiviation NF X31.210.

Les essais sont réalisés sur des pâtes pures de maniabilité constante à une échéance de 28 jours.

CPA, LAITIER - CENDRES et LAITIER..... E/C = 0.325

CPA/CV, LAITIER-CHAUX et LAITIER-CENDRES /ULTRAFIN... E/C = 0.350

CPA / MK..... E/C = 0.375

ULTRAFIN E/C = 0.450

Le nombre de moles de métaux lourds ajouté est identique pour toutes les formes de polluants considérés (tableau XX). Notre démarche se distingue ainsi des autres recherches qui travaillent sur des masses de métaux lourds identiques [BISHOP, 88]. Le niveau de pollution que nous avons choisi d'ajouter au liant est élevé [BONIN [95].

Tableau XX. : Taux de métaux lourds ajoutés aux liants.

Polluants	n moles / Kg liant	masse élément / Kg liant
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.069	3.6 g de Cr/Kg
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	0.069	7.8 g de Cd/kg
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.069	7.8 g de Cd/kg
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.069	14.3 g de Pb/kg

Le tableau XXI répertorie les 38 formules testées. La procédure de malaxage suivie consiste à mélanger pendant 60 secondes l'eau polluée et le liant à petite vitesse, puis à poursuivre le malaxage à grande vitesse pendant 4mn. La pâte pure est réhomogénéisée manuellement à mi parcours. Le matériau formé est réparti dans des moules

cylindriques étanches (\varnothing 3 cm, hauteur 4.3 cm). Démoulées à deux jours, les éprouvettes sont ensuite conservées en sac étanche à 20°C jusqu'à l'échéance des essais.

Tableau XXI. : Les formules testées.

Liants / Polluants	seul	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
CPA					
CPA/MK (80/20)					
CPA/CV (80/20)					
LAITIER					
ULTRAFIN					
LAITIER - CENDRES					
LAITIER-CENDRES /ULTRAFIN					
LAITIER - CHAUX					

Lixiviation NF X 31.210

Lixiviations NF X 31.210 et ANSI 16.1

La lixiviation est réalisée suivant la norme NF X 31.210. Le test a lieu à une échéance de 28 jours et porte sur la fraction concassée inférieure à 4mm du matériau. Le rapport eau sur solvant est fixé à 10, le solvant retenu est de l'eau permutée. Le test se déroule suivant trois cycles d'agitation de 16 heures entrecoupés d'un repos de 8 heures. Après chaque cycle, le contenu des flacons est filtré, le lixiviat est analysé et la fraction solide est récupérée pour participer au cycle suivant.

La norme française d'admission en décharge porte sur la somme des concentrations rejetées sur les trois cycles. Les normes de rejet des lixiviats en milieu naturel s'appuient par contre sur les valeurs de rejet unitaires.

Les trois séquences de lixiviation donnent une première approximation du type de fixation produit par le matériau.

Les dosages suivants sont effectués sur les lixiviats :

Concentration en métaux lourds..... ICP MS³.

Concentration en sulfates, nitrates et chlorures..... Chromatographie ionique³.

Concentration en hydroxyles..... Phmétrie et dosage acide/base³.

³ Ces méthodes sont décrites en annexe

3.2.3. Essai de diffusion.

Le test de diffusion (DLT adaptation du ANS 16.1, 1986) est réalisé sur des éprouvettes cylindriques entières identiques à celles utilisées pour le test précédent. A une échéance de un an, les éprouvettes cylindriques qui ont été conservées en sac étanche sont soigneusement rincées pour éliminer tout dépôt de polluant en surface avant le début du cycle de diffusion. L'eau permutée joue le rôle de solvant, le rapport volume sur surface choisi est de 5cm soit une quantité de 273.3ml d'eau permuté.

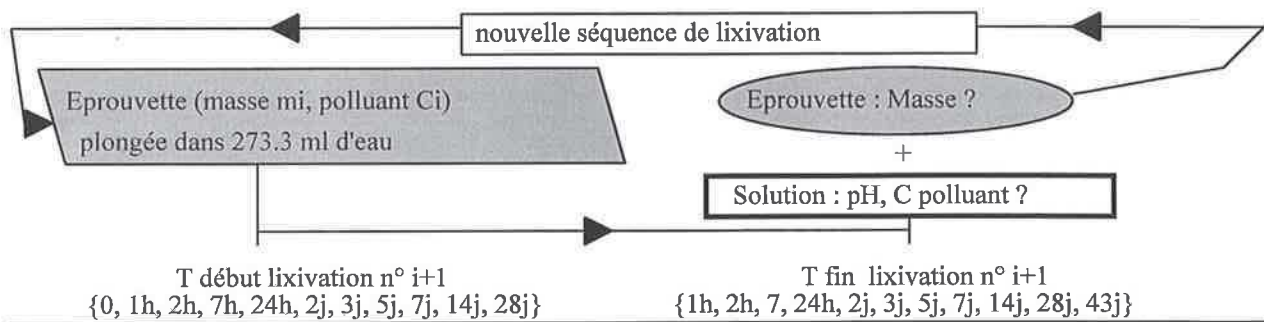


Figure 19. : Échéances et présentation du test de diffusion.

Chaque flacon contient une éprouvette plongée dans l'eau permutée. Aux échéances définies, l'éprouvette est sortie du flacon et préparée pour le cycle suivant (figure 19). La solution récupérée est homogénéisée, son pH et sa concentration en polluant sont déterminés. Le rapport Volume sur Surface et la quantité de solvant sont choisis pour permettre la détection du polluant par ICP MS et éviter la saturation du solvant. Le tableau XXI récapitule les formules qui ont participé à ce test.

Avant l'immersion de l'échantillon dans l'eau permutée, le système est à l'équilibre et le potentiel chimique de chaque espèce est constant sur tout l'échantillon. Après l'immersion, le potentiel chimique des espèces en solution est inférieur à celui des espèces à l'interface échantillon / solution, ce gradient induit un échange de la surface de l'échantillon vers la solution. De proche en proche, un gradient de potentiel est généré dans le solide au voisinage de la surface, les espèces migrent du coeur de l'échantillon vers la périphérie par un phénomène de diffusion [BISHOP, 88].

Les résultats du test s'expriment en fraction lixiviée cumulée rapportée à la masse totale de polluant présente initialement, en fonction du temps. Sur une échelle log / log, la courbe obtenue est une droite d'équation ❶. Le coefficient B représente la valeur des rejets cumulés pour une échéance de un jour [KATAYAMA, 76]⁴

$$\text{Cumul des rejets ramené à la quantité initiale} = \frac{[\text{Polluant}]_{\text{lixiviés}}}{[\text{Polluant}]_{\text{initiale}}} = B t^n \quad \text{❶}$$

Pour des valeurs de n proches de 0.5, les rejets sont contrôlés par un mécanisme de diffusion, la loi de Fick est alors applicable [ANDRES, 95] :

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_0} \times \frac{V}{S} = 2 \times \left(\frac{D_a}{\pi} \right)^{0.5} \times t_i^{0.5} \quad \text{❷}$$

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon R} \quad R = 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho K_d$$

V	Volume de solvant (cm ³)	S	Surface de l'échantillon (cm ²)
C _i	Concentration en solution sur la séquence i	t _i	temps à la fin de la séquence i (s)
C ₀	Concentration initiale dans le solide	D _a	Coefficient de diffusion apparent cm ² /s
K _d	Coefficient de sorption	R	Facteur retard
ε	Porosité	D _e	Coefficient de diffusion effectif cm ² /s

Les conditions aux limites suivantes doivent toutefois être vérifiées pour utiliser ce modèle :

- 1 ■ La fraction lixiviée doit être inférieure à 20%, le système peut alors être considéré comme un milieu semi-infini, .
- 2 ■ La concentration de polluants en surface de l'échantillon doit être proche de zéro.

En considérant que les rejets sont linéaires entre deux renouvellements du solvant, nous obtenons l'équation suivante [COTE, 84] :

$$\frac{C_i}{C_0} \times \frac{V}{S} \times \frac{1}{\Delta t_i} = \left(\frac{D_a}{\pi} \right)^{0.5} \times \frac{1}{T_i^{0.5}} \quad \text{❸}$$

Δ t _i	Durée de la séquence de lixiviation i (s)	T _i	Milieu de cette période (s)
------------------	---	----------------	-----------------------------

⁴KATAYAMA, Y.B., Leaching of irradiated LWR fuel pellets in deionized and typical ground water, BNWL-2057, Batelle Northwest Laboratories, 1976.

Les équations ② et ③ donnent deux modes de calcul pour le coefficient de diffusion. Dans le premier cas, il est déterminé à partir de la pente de la droite qui représente la fraction rejetée cumulée en fonction de racine de t . Dans le second, il est déterminé pour chaque séquence à partir de l'incrément lixivié, puis calculé globalement par une moyenne arithmétique.

Plusieurs auteurs [COTE, 83, BROWN, 86, GODBEE, 80, BARNA, 94] ont prouvé que le transfert de polluants de la phase solide vers le solvant est contrôlé par un phénomène de diffusion à l'intérieur de la matrice solide. Ils restreignent leurs conclusions à des conditions de lixiviation non agressives, hors des gammes de pH acides.

L'American Nuclear Society propose pour qualifier les rejets de polluants un indice de lixivabilité LX qui repose sur le coefficient de diffusion D_e , indice calculé précédemment.

$$LX = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log \left(\frac{1}{D_e} \right)_i \quad \text{④}$$

The diagram shows two vertical axes. The left axis is labeled 'LX' and has tick marks at 5, 10, and 15. The right axis is labeled 'De' and has tick marks at 10^5 and 10^{15} . Between the axes, the text 'polluant peu mobile' is positioned near the LX=15 mark, and 'polluant très mobile' is positioned near the LX=5 mark. A circled number 4 is located to the right of the equation above.

Cet indice permet de comparer la mobilité relative de différents éléments sur une échelle uniforme qui varie de 5 à 15.

Ce coefficient n'est pas constant dans le temps, pour un métal donné il a tendance à augmenter [BISHOP, 88, COTE, 83]. Suite à ces observations, un modèle semi empirique a été développé [COTE, 87] :

$$\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_0} = K_1 + K_2 t + K_3 \sqrt{t} \quad \text{⑤}$$

Deux termes supplémentaires sont présents en plus du terme K_3 relatif à la diffusion : K_1 est relatif au lessivage initial du polluant et K_2 aux phénomènes de dissolution.

3.2. Mécanismes de fixation et cinétique d'hydratation des liants pollués.

Les essais sont réalisés sur des suspensions de liant avec un rapport eau sur solide de quatre [MAXIMILIEN, 94]. Nous avons fixé le taux de métaux lourds à 0.024 mole d'élément polluant par kilogramme de liant. Cette valeur est un compromis entre les limites de détection et les concentrations moyennes en polluants rencontrées.

Notre protocole se déroule en deux étapes, **une étape continue** où l'on **mesure la conductivité** des suspensions, et **une étape discrète** (série de mesures ponctuelles) qui permet de suivre en **détail les interactions**.

3.2.1. La conductimétrie.

La conductivité d'une solution se mesure en appliquant une tension alternative entre deux électrodes dans une cellule de conductimétrie. A chaque instant, les ions chargés négativement migrent vers la cathode et les ions chargés positivement vers l'anode. **L'inverse de la résistance de cette solution est la conductance** et se mesure en Siemens. La conductivité d'une solution est la conductance qui serait mesurée dans une cellule standard avec des électrodes de 1cm² de surface, distantes de 1 cm. L'unité de la conductivité est le Siemens par cm (S/cm).

Pour des solutions très diluées, la conductivité suit la **loi de Kohlraush** [WEISS, 85]:

$$\text{Conductivité} = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i^0 C_i}{1000} \text{ avec } \begin{array}{l} \lambda_i^0 : \text{mobilité ionique de l'ion } i \\ C_i : \text{concentration de l'ion } i \end{array}$$

Valeurs des coefficients λ_i^0 (S.cm²/equiv.) pour les ions présents

ion	OH ⁻	H ⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺
λ_o^i	198	350	80	74	60	54	50	76	53
ion	CrO ₄ ²⁻	Pb ²⁺	NO ₃ ⁻	Cd ²⁺					
λ_o^i	50	71	74	54					

La conductivité est la somme de la contribution individuelle de chaque ion multipliée par sa concentration, elle est donc **directement proportionnelle à la concentration des éléments présents en solution**, pour des solutions diluées.

Dans notre cas cette loi n'est qu'approximativement vérifiée. En effet, une suspension avec un rapport eau / liant de quatre ne représente pas une solution diluée et la notion d'activité ionique intervient. Toutefois, il est intéressant de remarquer le **poids important des ions hydroxydes dans le calcul de la conductivité** (coefficient important et concentration élevée pour les OH⁻).

Nous utilisons un **conductimètre multiplexeur** (figure 20) [VERNET 89] qui mesure en simultané la conductivité sur 9 suspensions. L'acquisition de la valeur se fait une fois par minute pour chaque cellule après une stabilisation de 4 secondes. Les cellules sont placées sur une platine d'agitation dans une enceinte à 20°C. Pour éviter les problèmes d'abrasion, un système d'agitation par barreau magnétique suspendu équipe les cellules. Les électrodes sont des anneaux en acier inox de 1 cm² placés à la périphérie des cellules. J. TUSET a développé un programme qui permet l'acquisition et le traitement des données par micro-ordinateur.

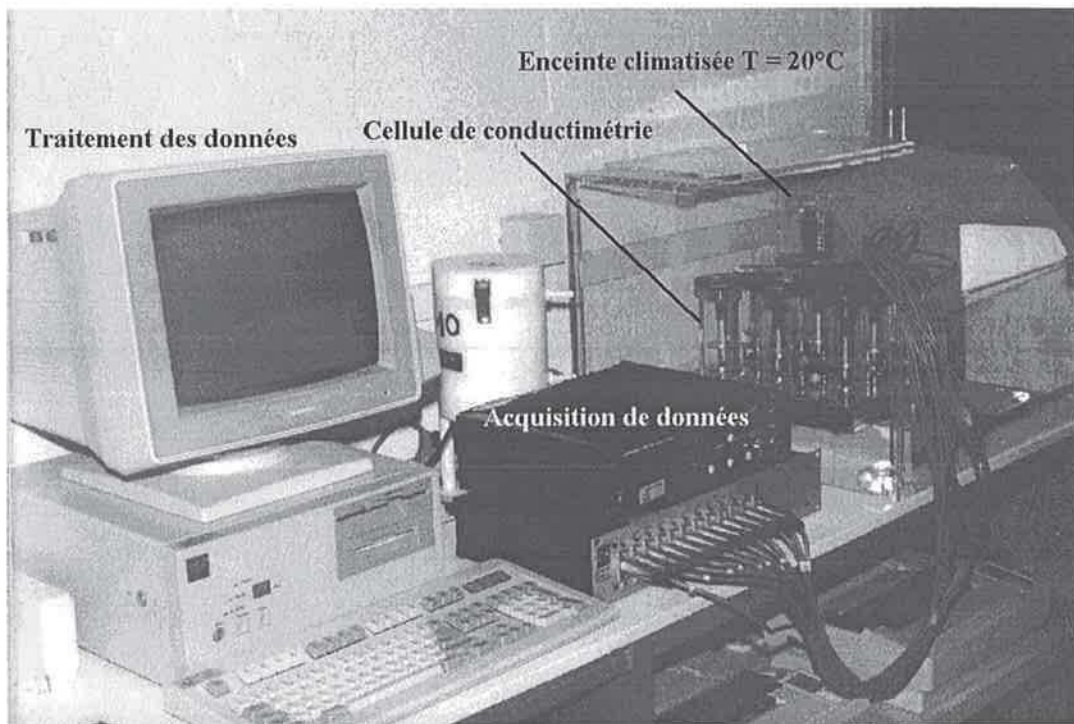


Figure 20. : Conductimètre multiplexeur.

Cet essai simule les interactions lorsqu'une eau de gâchage polluée est utilisée ou un déchet boueux stabilisé. Chaque cellule contient 70 ml d'une **solution de polluant à $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l** (E/L=4 et polluant=0.024 mol/Kg liant), on ajoute après vérification

de la conductivité initiale 17.5g de liant. Les mêmes solutions ont été utilisées pour tous les essais de conductimétrie après vérification de leurs concentrations en plomb, chrome ou cadmium par ICP. Ce type d'essai [COTE et BRIDLE, 87] a déjà été employé avec d'autres conditions expérimentales ($E/L=2$).

La loi de proportionnalité entre la conductivité et la concentration des éléments en solution, fait de la **conductimétrie un outil d'observation préférentiel**. Nous travaillons sur des éléments **polluants** en solution, qui sont **caractérisés par une certaine conductivité** (tableau XXII.).

Tableau XXII. : Conductivité des solutions de polluant.

Polluants	λ_o^i Anion S.cm2 / équiv.	λ_o^i Cation S.cm2 / équiv.	λ polluant théorique S.cm2 / mol/l	Conductivité solution polluante mS/cm
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	50	150	0.9
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	76	54	260	1.6
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	71	54	250	1.5
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	71	71	284	1.7

Si les réactions d'hydratation ne sont pas perturbées par la présence du polluant et si le polluant ne précipite pas suite à l'ajout du liant, la conductivité en présence du polluant devrait être sensiblement égale à la somme des conductivités du liant et du polluant seuls. Si cette équivalence n'est pas vérifiée, les courbes illustreront globalement les modifications qui ont eu lieu et préciseront les échéances où celles-ci se déroulent.

Les événements caractéristiques de l'hydratation des liants hydrauliques seront **modifiés en temps et en amplitude** :

Conductivité instantanée ... Dissolution du clinker, ou du laitier, du gypse, et des sulfates alcalins,

Période dormante Temps nécessaire pour initier la précipitation de la portlandite,

Maximum de conductivité . Éléments en solution lors de la précipitation de la portlandite,

Etc...

Il est intéressant, aux **échéances correspondant à ces événements** particuliers (figure 21), d'analyser ces suspensions et de les comparer aux références non polluées. En complément à ces **points d'analyses isoévènement**, nous comparerons également à **des temps donnés** les suspensions polluées et les références.

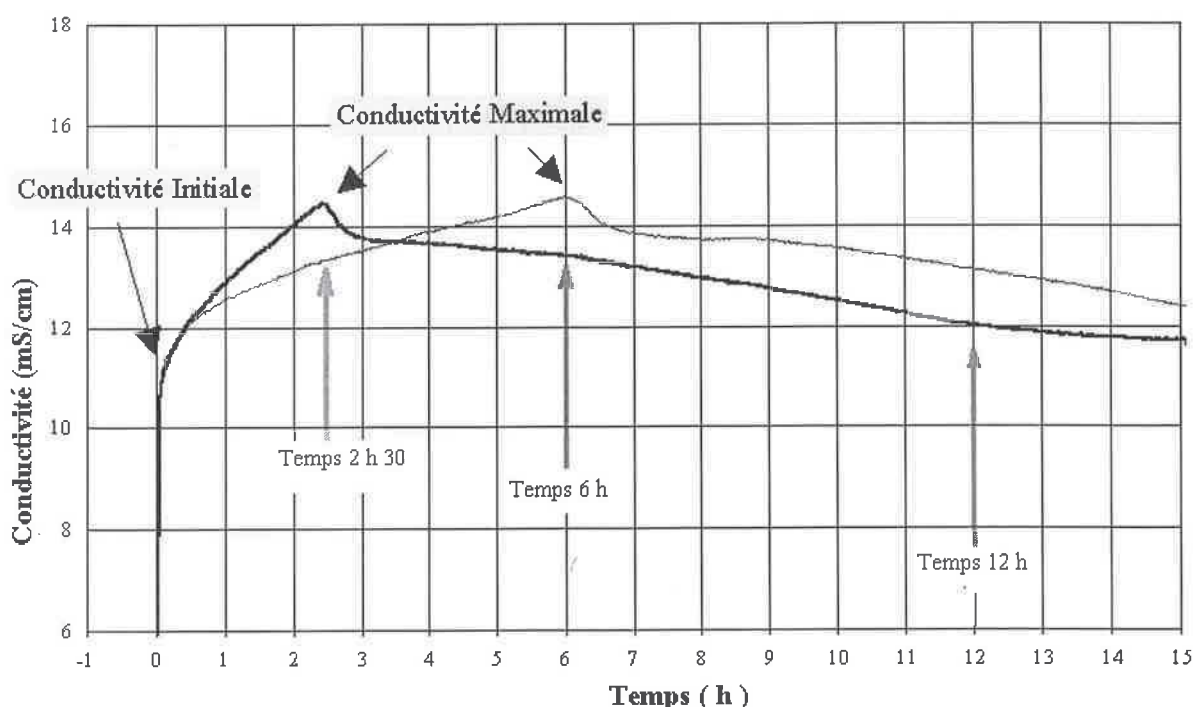


Figure 21. : *Echéances d'analyse des suspensions.*

3.2.2. Suivi ponctuel des interactions liants / polluants.

La figure 22 décrit le protocole expérimental employé, les conditions sont équivalentes à celles utilisées en conductimétrie. La suspension a un **rapport eau sur liant de 4** et le **nombre de moles de polluant ajouté est constant** et égal à **0.024 moles par kilogramme de liant**. Ce protocole d'essai est relativement lourd à mettre en place, il sera appliqué sur un nombre restreint de formules, définies d'après les résultats de conductimétrie et de lixiviations.

Les essais sur des suspensions permettent d'évaluer l'apport des réactions d'hydratation et de sorption à la fixation tout en s'affranchissant des phénomènes d'encapsulation physique [BHATTY, 87].

Aux échéances déterminées pour les essais, les suspensions sont filtrées sur une pompe à vide (filtres whatman 1). Le filtrat est récupéré et soumis à trois types de

tests, un dosage acide/base par HCl 0.01 mol/l pour calculer la concentration en ions hydroxydes, un dosage ICP effectué par un laboratoire extérieur pour évaluer les concentrations en métaux lourds, silicium et aluminium, et enfin un dosage par chromatographie ionique pour déterminer les concentrations des autres éléments.

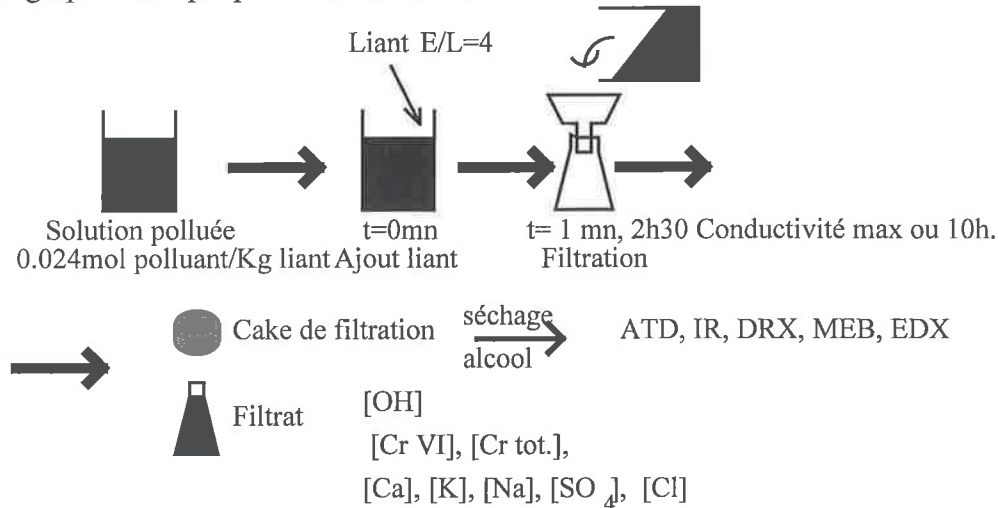


Figure 22. : **Protocole d'essais pour la cinétique d'hydratation des liants pollués.**

Pour éviter la destruction des structures précipitées et figer leur hydratation, les résidus de filtration sont séchés au méthanol [JAWED, 83]. Après broyage et tamisage à 100 microns, les hydrates formés sont analysés par analyse thermique différentielle, spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier, et diffraction des rayons X. Les résultats font l'objet d'une analyse comparative pour déterminer l'impact du polluant sur le liant.

IV. POUVOIR FIXANT DES LIANTS VIS-A-VIS DES METAUX LOURDS.

Pour évaluer le potentiel des liants commerciaux à Solidifier / Stabiliser des déchets, nous confrontons chaque liant à des dosages importants de métaux lourds sous formes très solubles. Deux systèmes de sollicitation qui diffèrent par la granulométrie du matériau testé (< 4mm ou massif), la cinétique de renouvellement du liant (fixe ou dégressive) et le mode d'agitation (mécanique ou pas d'agitation) sont utilisés pour mesurer l'aptitude du liant à intégrer ces déchets étalons.

4.1. Essais de Lixiviation NF X31.210.

Les tableaux XXIII et XXIV regroupent les résultats des tests de lixiviation réalisés à une échéance de 28 jours sur les liants pollués⁵.

Tableau XXIII. : Taux de métaux lourds ajoutés aux liants.

Polluants	n moles / Kg liant	masse élément / Kg liant
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.069	3.6 g de Cr/Kg
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	0.069	7.8 g de Cd/kg
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.069	7.8 g de Cd/kg
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.069	14.3 g de Pb/kg

Tableau XXIV. : Concentration en métaux lourds des lixiviats (NF X31.210).

LIANTS / Polluant	E/C	Chrome VI (mg Cr/kg)	Cadmium (mg Cd/kg)		Plomb (mg Pb/kg)
			Chlorure	Nitrate	
CPA	0.325	9	< 0.3	< 0.3	61
CPA / MK	0.375	30	< 0.3	< 0.3	31
CPA / CV	0.350	62	< 0.3	< 0.3	74
LAITIER	0.325	15	< 0.3	< 0.3	27
ULTRAFIN	0.450	21	< 0.3	< 0.3	5
LAITIER-CENDRES : LC	0.325	37	< 0.3	< 0.3	58
LC / ULTRAFIN	0.350	47	< 0.3	< 0.3	44
LAITIER - CHAUX	0.350	18			73
Limite Détection		1.5	< 0.3	< 0.3	3
NORMES :					
Mise en décharge⁶		< 5mg Cr/kg	< 25mg Cd/kg	< 25mg Cd/kg	< 50mg Pb/k
Rejet lixiviats⁷		< 0.1 mg/l	< 0.2 mg/l	< 0.2 mg/l	< 0.5 mg/l

⁵voir le détail du mode opératoire au chapitre III § III.3.2.

⁶somme [polluant] sur 3 lixiviations < seuil mise en décharge pour déchets stabilisés arrêté du 18/2/94

⁷ [polluant] quelle que soit la lixiviation < seuil de rejet en milieu naturel des lixiviats arrêté du 18/2/94

Tableau XXV. : Pouvoir fixant : fraction de métaux lourds non extraite après trois lixiviations.

LIANTS / Polluants	Chrome	Cadmium		Plomb
		Chlorure	Nitrate	
CPA	99.67 %	> 99.99 %		99.43 %
CPA/MK	98.85 %			99.70 %
CPA/CV	97.66 %			99.29 %
LAITIER	99.44 %	> 99.99 %		99.83 %
ULTRAFIN	99.15 %			99.95 %
LAITIER - CENDRES	98.62 %			99.45 %
L-C / ULTRAFIN	98.22 %			99.58 %
LAITIER - CHAUX	99.30 %			99.29 %
Limite de Détection	99.99 %	99.99 %	99.99 %	99.97 %

4.1.2. Pollution par du bichromate de sodium.

Dans le cas du **bichromate de sodium**, 98.22 à 99.67 % du chrome ajouté sont encore présents dans la matrice après les trois lixiviations (Tableau XXV). Le liant **le plus performant** est le **CPA HP**, suivi par le ciment métallurgique LAITIER, le LAITIER - CHAUX et l' ULTRAFIN. Le liant mixte CPA - Métakaolin, le LAITIER - CENDRES, le liant mixte LAITIER - CENDRES - ULTRAFIN et la formule CPA/CV constituent la fin du classement. Les liants les moins performants sont ceux qui comportent des cendres volantes (LAITIER - CENDRES, LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN et CPA/CV).

L'analyse des lixiviats montre que dans tous les cas, **le chrome extrait est présent sous forme de chrome hexavalent**. De plus, une série de lixiviations sur les liants non pollués confirme que les liants ne rejettent pas intrinsèquement de chrome.

4.1.3. Pollution par du nitrate ou du chlorure de cadmium.

Dans le cas du **cadmium**, sous forme nitrate ou chlorure, **tous les liants** piègent efficacement le polluant (Tableau XXV). Les **rejets sont inférieurs à la limite de détection** de l'appareil. Les seuils d'accès en décharge d'une part et de rejet des lixiviats en milieu naturel sans traitement d'autre part, sont vérifiés.

4.1.4. Pollution par du nitrate de plomb.

Dans le cas du **nitrate de plomb**, le pouvoir fixant varie entre **99.95 et 99.29 %** (Tableau XXV). Le classement du plus au moins performant, est le suivant :

ULTRAFIN, LAITIER, CPA/MK, LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN, CPA, LAITIER - CENDRES, LAITIER - CHAUX et CPA/CV.

L'**ULTRAFIN**, le **LAITIER**, le **CPA/MK (80/20)** et le **LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN (90/10)** donnent lieu à des rejets inférieurs au seuil de la norme de mise en décharge. Les concentrations en plomb obtenues avec la formule **ULTRAFIN** permettent un rejet direct des lixiviats en milieu naturel.

4.1.5. Cinétique de rejet sur trois lixiviations.

L'évolution des rejets au cours des lixiviations suit deux types de comportement. Ces deux modes d'extraction signalent des modes de piégeage distincts (figure 23).

❶ La concentration libérée est **constante**, cas de :

- CPA, ULTRAFIN et LAITIER associés au bichromate de sodium,
- Tous les liants associés au cadmium,

Le polluant est incorporé dans la structure des hydrates formés par le liant.

❷ La concentration libérée est **variable**, cas de :

- Autres liants (CPA-MK, CPA-CV, LC, LC-ULTRA, LT-CHAUX) associés au bichromate de sodium,
- Tous les liants associés au plomb,

Le polluant précipite sur la surface des pores de la matrice cimentaire et, est incorporé dans la structure des hydrates formés par le liant.

Dans le cas du plomb, le caractère bivalent de la fixation est confirmé par la bibliographie. Des équipes [ALFORD, 92, BALZAMO, 92], notent la présence du plomb dans les matrices stabilisées sous la forme d'un gel colloïdal déposé dans les pores et précisent que cette fraction de polluant est caractérisé par l'intensité des rejets observés sur la première lixiviation. Certains chercheurs [GRUTZECK, 92 et BISHOP, 89] mettent d'autre part en évidence la présence de plomb dans des silicates de calcium hydratés après stabilisation par un liant hydraulique.

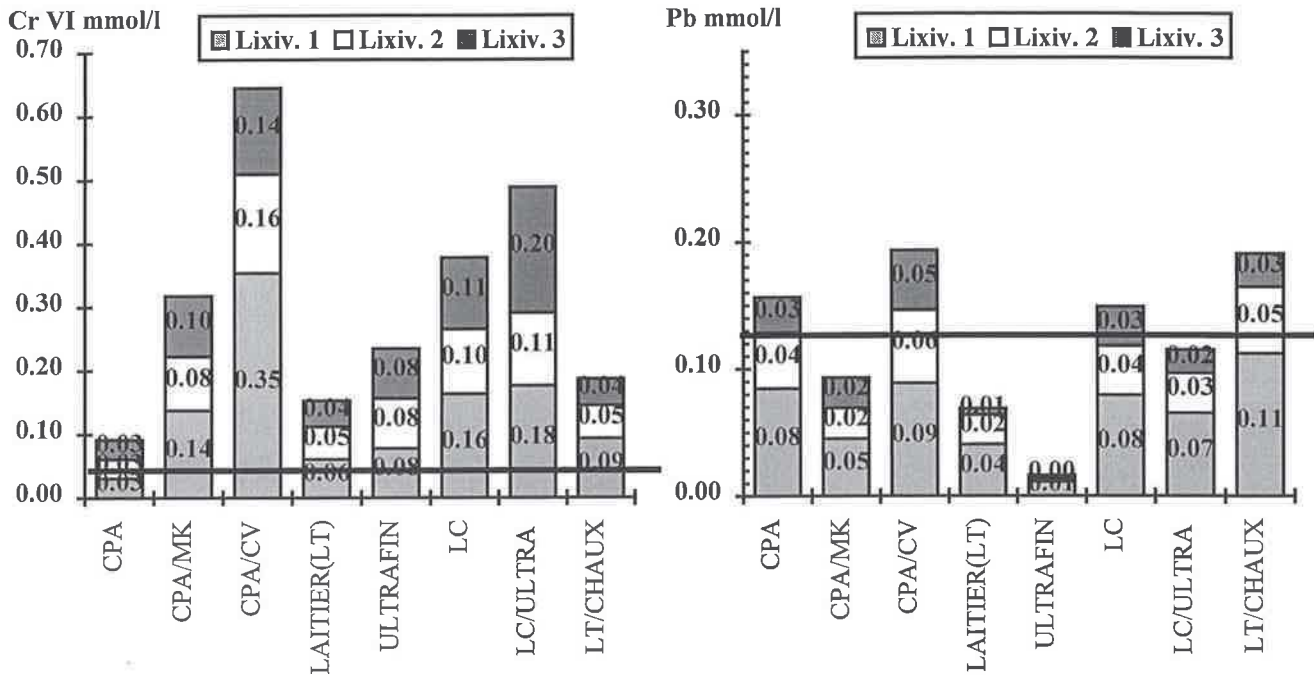


Figure 23. : Evolution des rejets en métaux lourds sur trois lixiviations successives.

4.1.6. Les liants composés.

Les liants composés (CPA/MK et LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN) répondent différemment au bichromate de sodium et au nitrate de plomb. Dans le cas du **chromate**, la présence du métakaolin ou celle du liant ULTRAFIN en substitution induit une **augmentation des rejets**. Dans le cas du **plomb**, ces substitutions conduisent à une **diminution des rejets**.

Nos conditions expérimentales (taux de gâchage équivalent à une consistance normale et conservation en sac étanche) ne nous placent pas dans des conditions d'hydratation optimales et nous observons dans le cas du chrome des rejets importants. FUESSLE [92] relie ces deux événements et indique que l'hydratation incomplète d'une formule mixte CPA-pouzzolanes conduit à des rejets élevés en chrome.

Les résultats obtenus sur la formule CPA/CV sont moins bons que ceux de la formule CPA seul (tableau XXIV : Chrome 62 mg/Kg contre 9 mg/kg et Plomb 74 mg/Kg contre 61 mg/Kg). L'ajout de **cendres volantes n'apporte rien au pouvoir fixant** du CPA, dans le cadre de nos expériences en laboratoire.

De même pour la famille de liants à base de laitiers, la présence de cendres volantes (liant LAITIER - CENDRES) diminue les performances de fixation (tableau XXIV : Chrome 37 mg/Kg contre 15 mg/kg et Plomb 58 mg/Kg contre 28 mg/Kg). La provenance des cendres volantes diffère suivant les liants (CPA-CV et LAITIER-CENDRES), les mauvais résultats ne sont pas spécifiques à un type de cendres.

Ces résultats contredisent les conclusions de TAMAS [92] qui observe une meilleure fixation des chromates et bichromates en présence de cendres volantes.

4.2. Analyses complémentaires sur les lixiviats.

4.2.1. Cas du bichromate de sodium.

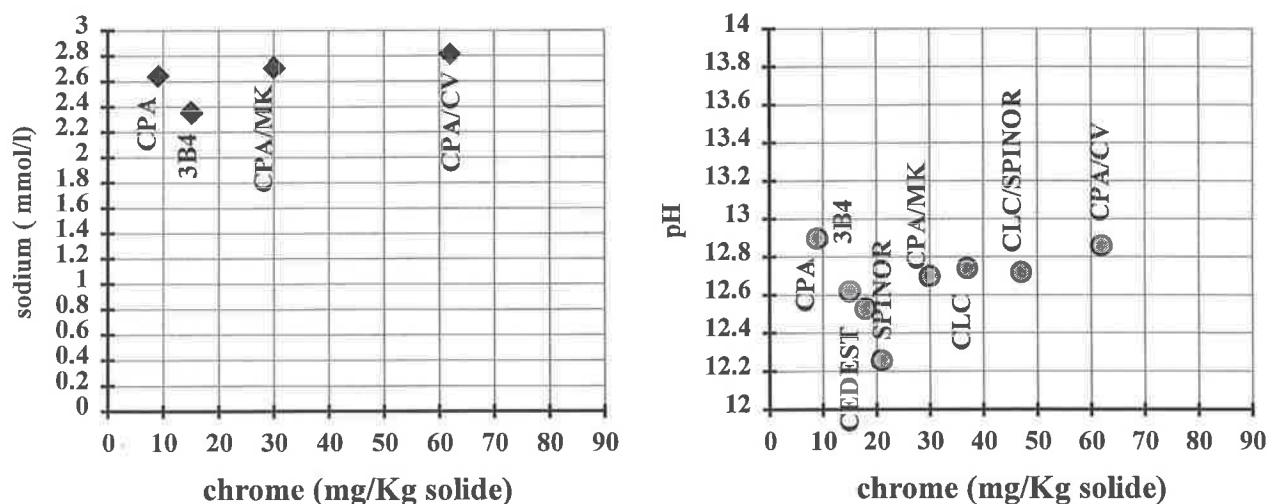


Figure 24. : Concentration en **Sodium** et **pH** des lixiviats en fonction de leur teneur en **chrome**.

En théorie, la solubilité des chromates est fortement liée au pH de la solution [POURBAIX 69]. Nos résultats ne montrent pas de corrélation directe entre les concentrations en chrome des lixiviats et leurs pH (figure 24). L'efficacité d'un liant n'est donc pas uniquement lié au contrôle du pH de la solution interstitielle. Les composés "piégeurs" de chrome qui se forment sont certainement différents suivant le liant employé.

Le sodium, alcalin associé au chromate dans la forme polluante utilisée, ne suit pas le même profil d'extraction que le chromate.

Les liants à base de laitiers possèdent théoriquement un avantage sur les liants à base de clinker portland : leur solution interstitielle (figure 25) est capable de réduire le chrome hexavalent en chrome trivalent de faible solubilité [MACPHEE, 93]. Pratiquement,

les résultats des lixiviations ne traduisent pas cet avantage. La fixation d'un élément est une opération multi-critères qui ne peut pas être contrôlée par une action sur un paramètre donné.

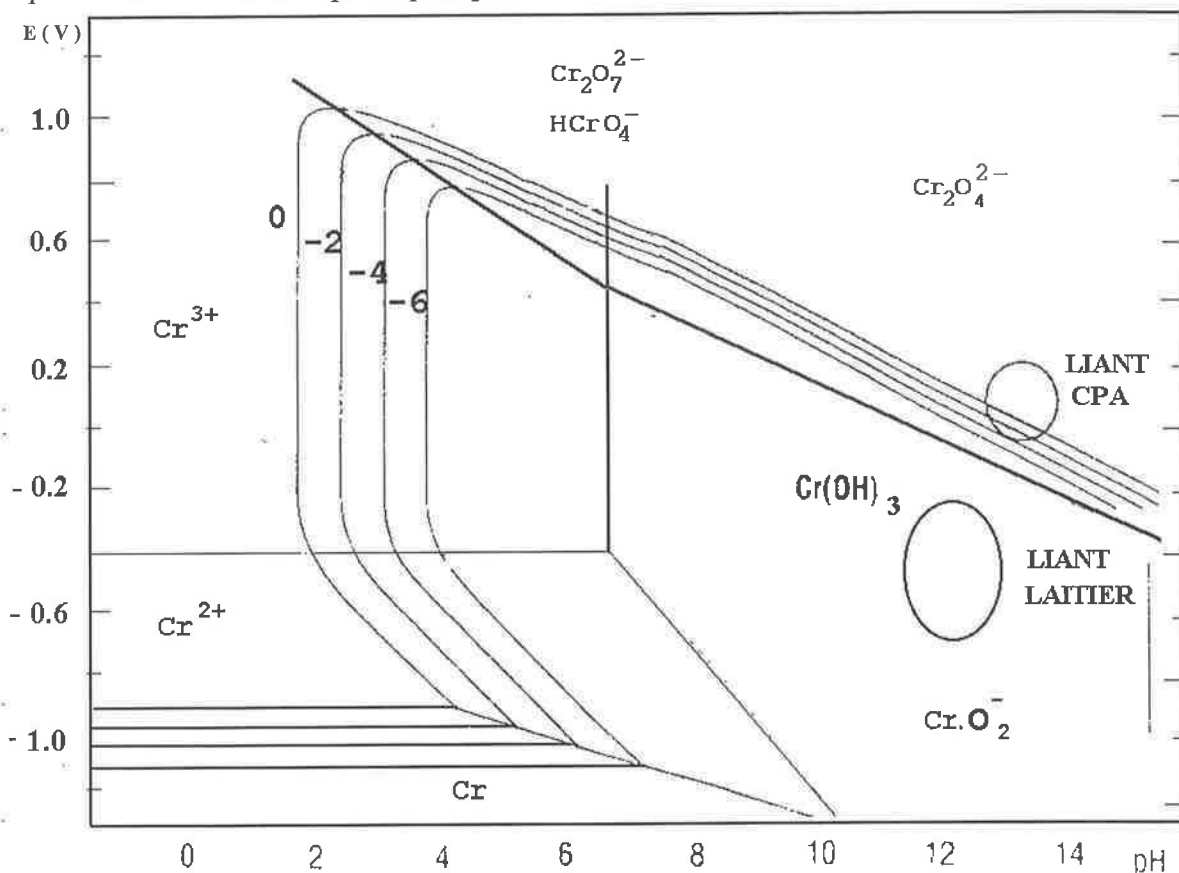


Figure 25. : Diagramme Eh/Ph du chrome avec positionnement des zones des liants¹.

Les liants CPA et LAITIER affichent les meilleurs pouvoirs fixants. Leurs lixiiviats se distinguent des autres par une concentration en potassium, indépendante de la présence du polluant (tableau XXVI). Il conviendra de vérifier le rôle joué par cet élément.

Tableau XXVI : Concentration en cations des lixiiviats.

formule	Cr VI mmol/l	Na mmol/l	K mmol/l	Ca mmol/l	Δ Na mmol/l	Δ K mmol/l	Δ Ca mmol/l
CPA	0	1.28	2.65	14.22			
CPA + Cr	0.017	2.64	2.60	10.34	+ 1.36	-0.05	-3.87
LAITIER	0	1.10	1.21	4.46			
LAITIER + Cr	0.028	2.36	1.14	4.67	+ 1.26	-0.07	+0.21
CPA/MK	0	0.78	1.81	9.65			
CPA/MK + Cr	0.058	2.71	2.31	8.68	+ 1.93	+0.50	-0.98
CPA/CV	0	1.24	2.95	10.89			
CPA/CV + Cr	0.119	2.82	3.40	12.38	+ 1.58	+0.45	-1.49

¹ Aucune explication n'est donnée dans la publication référencée sur la manière dont sont déterminées les zones correspondants au deux liants.

4.2.2. Cas du nitrate de plomb.

Les lixiviats qui contiennent de **faibles teneurs en plomb** sont également caractérisés par un **pH** et une **concentration en nitrates faibles** (figure 26). Le **mécanisme d'extraction est fortement lié au pH** ; la **surface spécifique** du liant utilisé semble garantir la fixation, les **meilleurs résultats sont obtenus avec les liants les plus fins** (blaine > 4 500cm²/g). Les liants se comportent de la même façon vis-à-vis de l'anion et du cation polluant , les liants qui fixent le plomb, fixent également les nitrates.

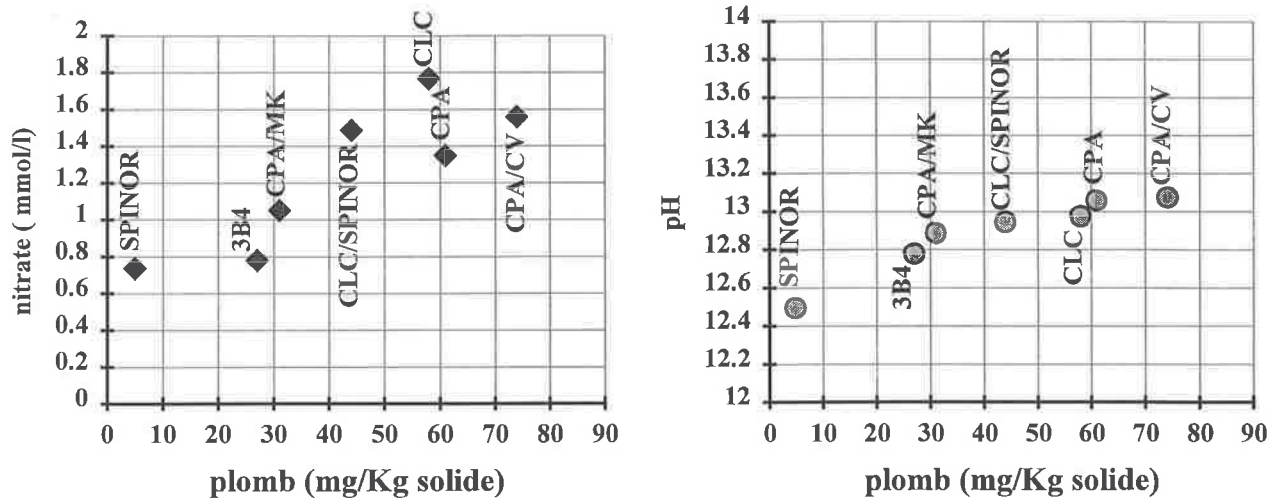


Figure 26. : *Concentration en Nitrate et pH des lixiviats en fonction de leur teneur en plomb.*

4.2.3. Conclusion.

Il n'existe pas de liant universel capable de fixer n'importe quel métal lourd. Ce test de lixiviation confirme que chaque couple liant / polluant est spécifique (figure 27).

Les dosages élevés utilisés permettent dans le cas du bichromate de sodium et du nitrate de plomb d'étalonner les performances des liants. Le pouvoir de fixation vis-à-vis du cadmium n'intervient pas puisque tous les liants sont satisfaisants. Un **classement global des liants par ordre décroissant de performances** pour les quatre polluants, nous conduit à dresser la liste suivante :

1. LAITIER,
2. CPA et ULTRAFIN,
3. CPA/MK,
4. LAITIER - CHAUX,
5. LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN
6. LAITIER - CENDRES,
7. CPA/CV.

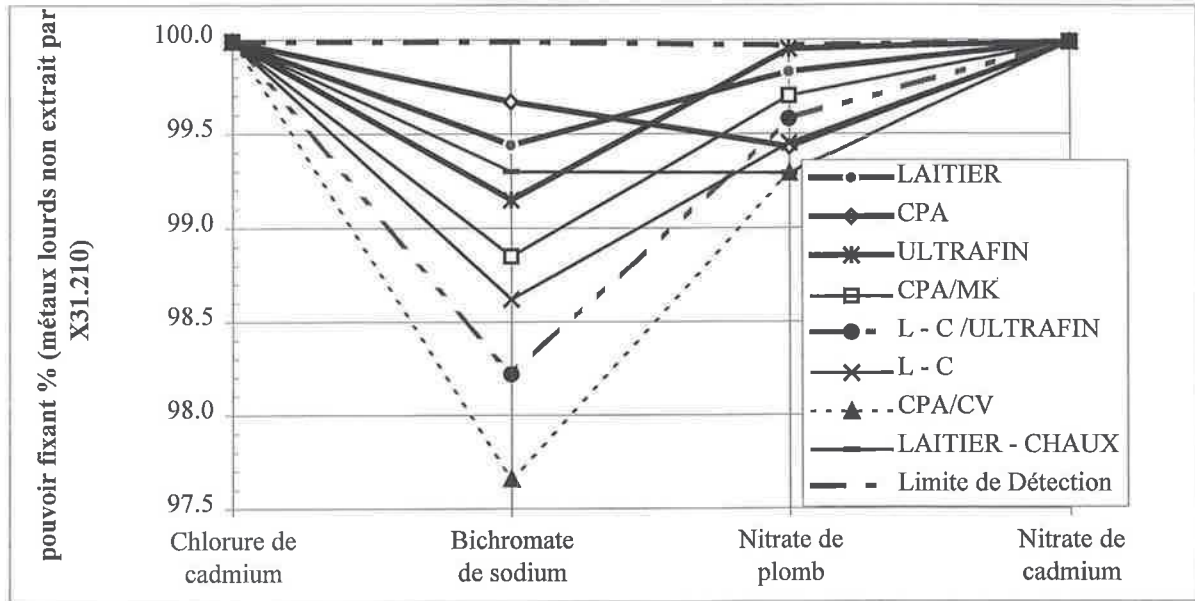


Figure 27. : *Quantités relatives de métaux lourds non rejetés après le test de lixiviation.*

Les quantités de métaux lourds extraites sur les trois lixiviations sont faibles par rapport aux quantités initiales introduites. Elles varient de 0.33 à 2.34 % pour le chrome et de 0.05 à 0.71 % pour le plomb.

Aucun des liants testés ne permet de fixer efficacement le chrome hexavalent, les déchets comportant ce polluant devront donc être prétraités avant l'utilisation d'un liant de stabilisation / solidification. D'autres références confirment cette conclusion [JACCOB, 92, RAZZEL, 90].

Il est intéressant de remarquer que ces formulations sur pâtes pures, malgré une charge polluante importante, de plomb ou de cadmium, vérifient pour certains liants les conditions d'acceptation en décharge, (LAITIER, ULTRAFIN, LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN ou CPA/MK + $Pb(NO_3)_2$; tous + Cadmium). **Les résultats sur des matériaux formulés devraient donc être prometteurs.** La capacité des liants à stabiliser le bichromate de sodium et le nitrate de plomb varie fortement lorsqu'elle est mesurée par le test de lixiviation NF X31.210 ; il nous a donc semblé judicieux de compléter ces premiers résultats en soumettant les éprouvettes à un test de lixiviation statique non destructif .

4.3. Essai de lixiviation DLT (DLT, 1986).

Cet essai porte sur des éprouvettes massives, conservées dans un milieu diffusif, l'eau permutée dans notre cas, qui est régulièrement renouvelé et analysé. Les détails de l'essai et les modes d'interprétation des résultats sont brièvement rappelés au paragraphe 3.2.1 de ce chapitre.

4.3.1. Résultats du test de diffusion DLT sur des éprouvettes polluées par du bichromate de sodium.

La figure 28 présente l'évolution des rejets cumulés de chrome hexavalent en fonction du temps sous la forme d'une échelle log / log, pour chacune des matrices testées. Les courbes obtenues ne sont pas systématiquement des droites de pente 0.5, **la loi de diffusion de Fick n'est donc pas applicable sur l'ensemble de la période d'essai.** Il faut implémenter le modèle ou restreindre la période d'application.

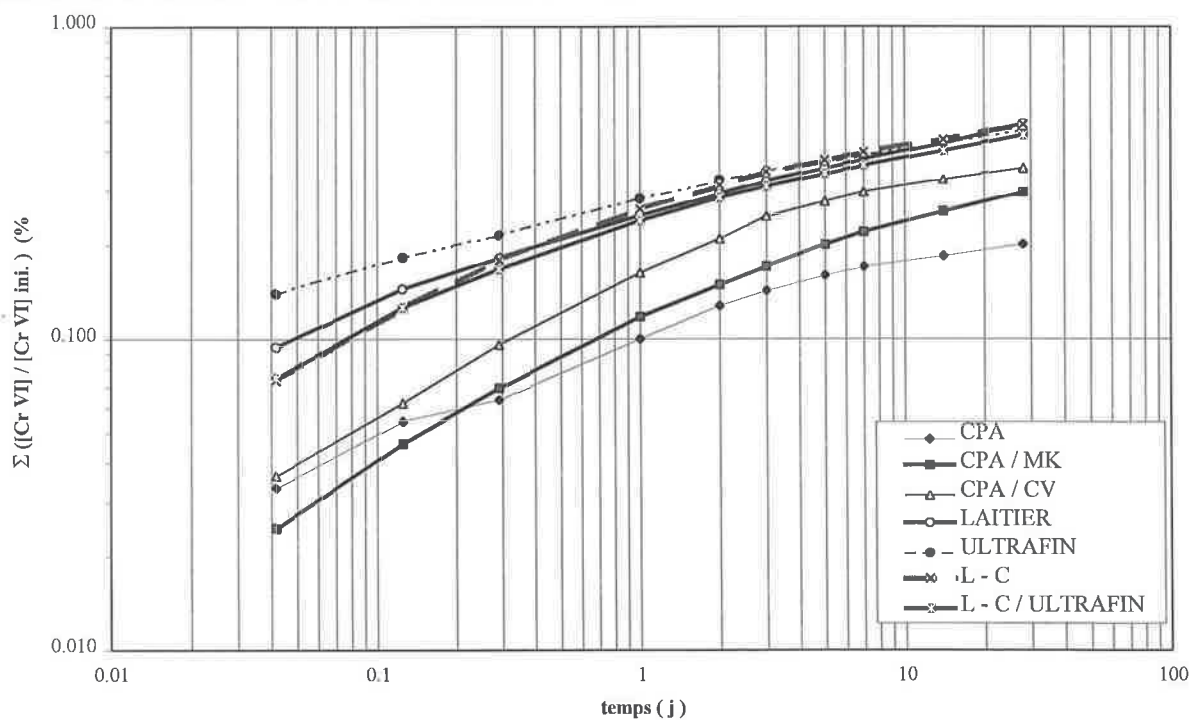


Figure 28. : Pollution par $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fraction lixiviée cumulée en fonction du temps.

Le cumul des concentrations en chrome hexavalent dans les lixiviats représente de 0.15 à 0.5 % des concentrations initiales selon les liants. Ces valeurs sont inférieures au seuil limite fixé par les hypothèses du modèle de diffusion, qui est de 20%, et qui caractérise les milieux semi-infinis.

La concentration maximale en chrome relevée sur une séquence de lixiviation est de 0.74 ppm, cette valeur est très faible par rapport aux valeurs d'équilibre ($[Cr]_{max}$ sur NF X 31.210 = 3.4ppm). Les conditions aux limites sont par conséquent vérifiées.

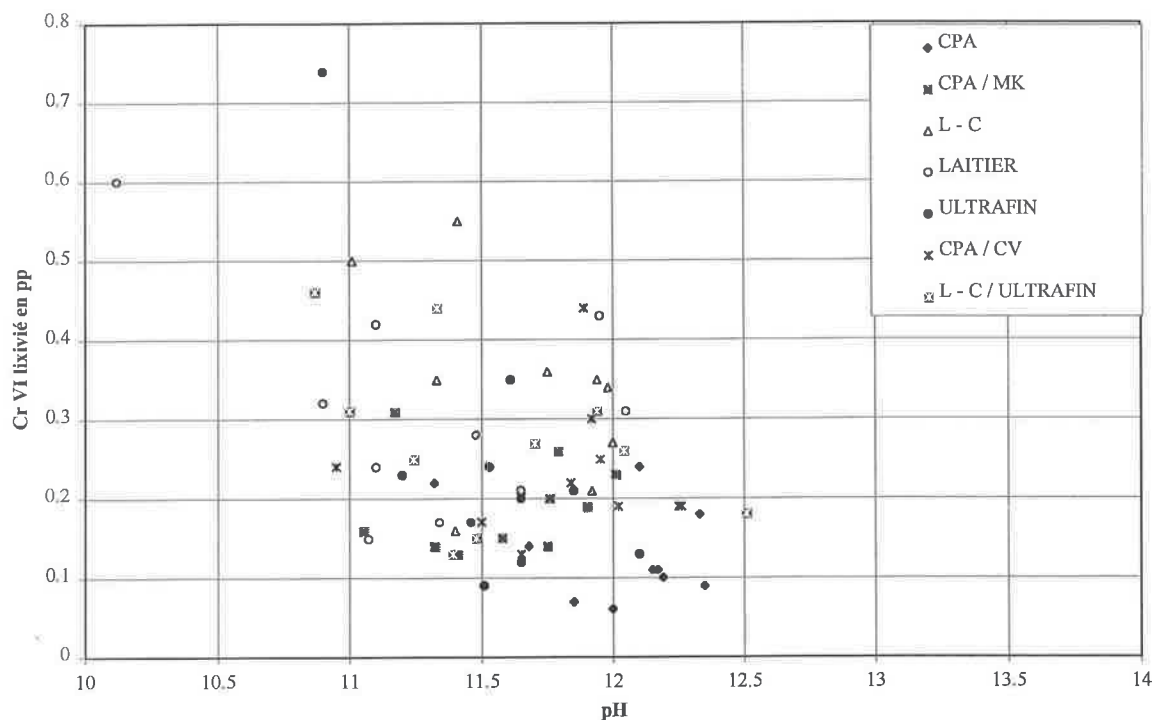


Figure 29. : Concentration en chrome hexavalent du lixiviat en fonction de son pH.

Le pH des lixiviats varie sur l'intervalle [10.05 ; 12.50] ; les hydroxydes métalliques sont stables sur ce domaine. Le tracé des concentrations en chrome hexavalent des lixiviats en fonction de leur pH forme un nuage de points dispersés de façon aléatoire. Il n'existe pas de lien direct entre ces deux paramètres (figure 29).

La cinétique de rejet du chrome hexavalent est modélisable comme la somme de deux phénomènes (figure 30):

● **Rejet initial par diffusion de la partie solidifiée et non stabilisée** du polluant, représenté par deux valeurs : une temporisation ou un coefficient de lessivage initial ($L_{initial}$), et un coefficient de diffusion apparent ($D_{a \text{ non fixé}}$ cm^2/s) qui est élevé sur un laps de temps assez court inférieur à 1 jour.

$$[0,1 \text{ jour}] : \frac{\text{Re jets cumulés CrVI}}{[Cr VI]_{\text{initiale}}} = L_{\text{initial}} + \text{pente} \times \sqrt{t} : D_{a \text{ non fixé}} = f(\text{pente})$$

② **Rejet de la partie solidifiée/stabilisée** par le liant hydraulique, après consommation de la fraction polluante faiblement fixée (période ①), la fraction fixée est rejetée très progressivement, le coefficient de diffusion apparent ($D_{a \text{ fixé}} \text{ cm}^2/\text{s}$) est faible.

$$[1,28 \text{ jours}] : \frac{\text{rejets cumulés CrVI}}{[\text{Cr VI}]_{\text{initiale}}} = L_{\text{fixé}} + \text{pente} \times \sqrt{t} : D_{a \text{ fixé}} = f(\text{pente})$$

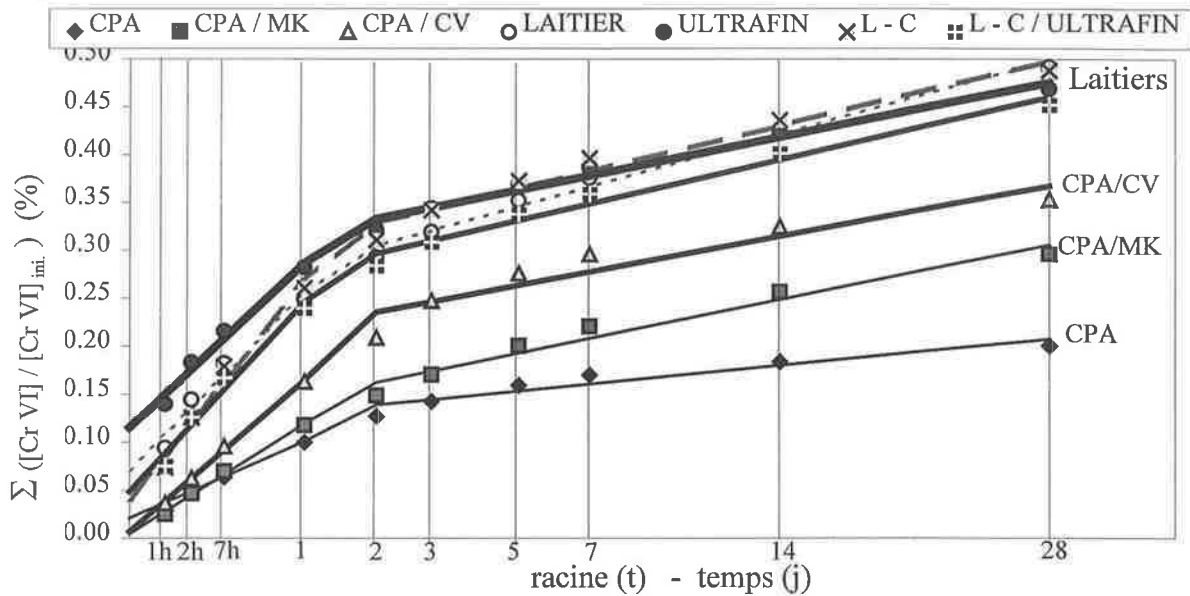


Figure 30. : Cumul de la fraction lixiviée en fonction de \sqrt{t} , modélisation par deux périodes de diffusion ($t < 1h$, partie non fixée ; $t > 1h$ partie fixée).

Les coefficients correspondant- à cette modélisation sont regroupés dans le tableau XXVII, ils ont été calculés selon l'équation suivante $D_a = \pi \left[\frac{C_i}{C_0} \times \frac{V}{S} \times \frac{1}{\Delta t_i} \right]^2 \times T_i$, le détail des calculs est présenté au paragraphe 3.2.3 de ce chapitre.

Tableau XXVII. : Double période de diffusion : coefficients de modélisation.

LIANTS	Partie non fixée		Partie fixée	
	L_{ini}	$D_{a \text{ non fixé}} \text{ cm}^2/\text{s}$	$L_{\text{fixé}}$	$D_{a \text{ fixé}} \text{ cm}^2/\text{s}$
CPA	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-10}$	$11.40 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-11}$
CPA/MK	$0.44 \cdot 10^{-4}$	$4.3 \cdot 10^{-10}$	$11.02 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-11}$
CPA/CV	$0.66 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-10}$	$18.69 \cdot 10^{-4}$	$12.5 \cdot 10^{-11}$
LAITIER	$7.07 \cdot 10^{-4}$	$30.0 \cdot 10^{-10}$	$23.36 \cdot 10^{-4}$	$12.6 \cdot 10^{-11}$
ULTRAFIN	$11.56 \cdot 10^{-4}$	$58.0 \cdot 10^{-10}$	$28.07 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-11}$
L - C	$4.05 \cdot 10^{-4}$	$23.0 \cdot 10^{-10}$	$26.66 \cdot 10^{-4}$	$14.3 \cdot 10^{-11}$
L - C / ULTRAFIN	$4.85 \cdot 10^{-4}$	$22.0 \cdot 10^{-10}$	$23.64 \cdot 10^{-4}$	$11.4 \cdot 10^{-11}$

a. Les liants CPA.

Les liants à base de ciment portland sont p[^]lus résistants à la lixiviation que les liants à base de laitier (figure 30). La présence de cendres volantes ou de métakaolin en substitution d'une partie de CPA modifie l'aptitude du liant à stabiliser le bichromate de sodium.

Les deux substitutions envisagées minimisent le lessivage initial du polluant (tableau XXVII: $2.11 \cdot 10^{-4}$ pour le CPA contre $0.44 \cdot 10^{-4}$ et $0.66 \cdot 10^{-4}$ pour CPA/MK et CPA/CV). L'adsorption du polluant en surface des ajouts dont les surfaces spécifiques sont élevées, et la plus faible porosité des échantillons substitués peuvent expliquer ce phénomène.

Dans le cas des cendres volantes, l'amélioration est uniquement initiale, le coefficient de diffusion relatif à la partie non fixée (fonction des pentes respectives des droites : $3.4 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le CPA contre $6.6 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ pour CPA/CV) ainsi que la fraction totale non fixée (ordonnée du point d'intersection des droites : $13 \cdot 10^{-4}$ pour le CPA contre $24 \cdot 10^{-4}$ pour CPA/CV) sont majorés.

L'apport du métakaolin est par contre mesurable sur toute la phase de rejet de la partie non fixée du polluant, les paramètres sont inférieurs ou égaux à ceux observés sur le CPA seul. Le coefficient de diffusion relatif à la fraction stabilisée/solidifiée du bichromate de sodium est majoré sur la matrice avec métakaolin ($3.9 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le CPA contre $7.0 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ pour CPA/MK). Le "chrome fixé" est présent sous une forme plus soluble dans le cas d'une matrice CPA/MK.

b. Les liants au LAITIER.

Les rejets des quatre liants LAITIER, ULTRAFIN, L-C, L-C/ULTRAFIN sont confondus sur un même fuseau pour cet essai de diffusion. Le caractère LAITIER est un paramètre majeur dans le contrôle des rejets, substitution, surbroyage, et ajout de cendres ont une influence mineure.

Le liant ULTRAFIN est pénalisé par un fort rejet de chrome hexavalent sur le premier point de mesure. Cette valeur peut être due à une mauvaise performance du liant ou à un défaut de rinçage de l'éprouvette au début de l'essai. En excluant ce point de mesure, le liant ULTRAFIN se replace comme un intermédiaire entre les liants CPA/CV et L - C. Le

coefficient de diffusion relatif à la fraction de bichromate de sodium fixée par le liant ULTRAFIN est faible ($8.9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$), la fraction fixée est peu soluble.

L'association des liants LAITIER CENDRES et ULTRAFIN donne de meilleurs résultats que les deux liants pris indépendamment (tableau XXVII et figures 30 et 31)

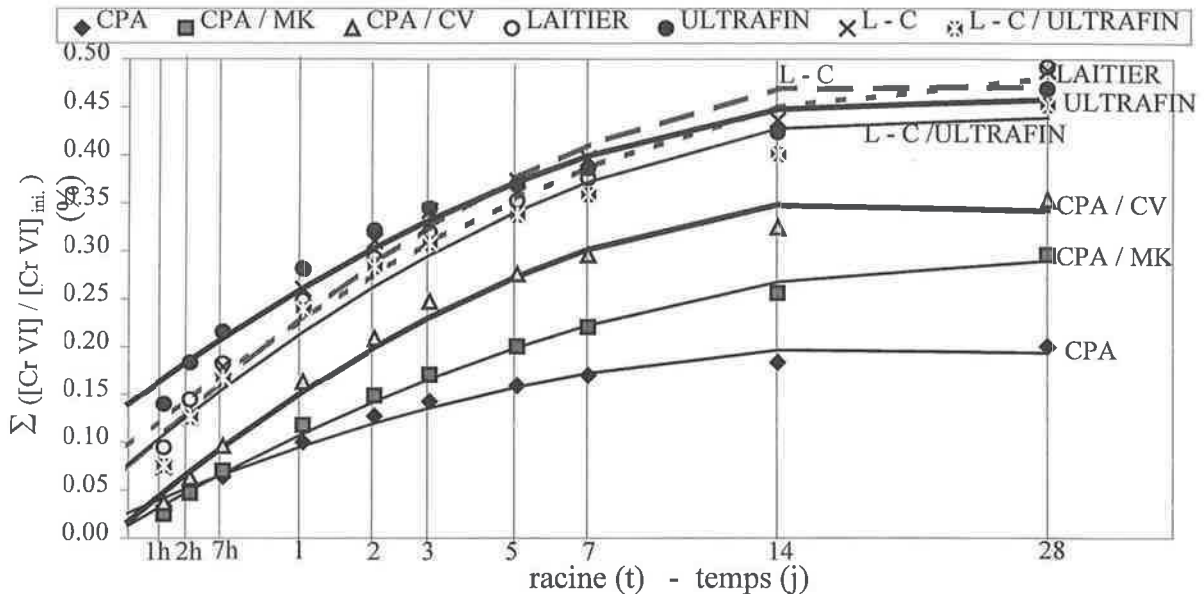


Figure 31. : Cumul de la fraction lixiviée en fonction de \sqrt{t} , modèle semi empirique.

Nos résultats (figure 31) vérifient également le modèle semi-empirique proposé par COTE [86] qui comprend trois termes proportionnels aux poids respectifs du lessivage initial, de la diffusion et de la dissolution (voir paragraphe 3.2.3).

4.3.2. Résultats du test de diffusion DLT sur des éprouvettes polluées par du nitrate de plomb.

La figure 32 présente l'évolution des rejets cumulés en plomb en fonction du temps sous la forme d'une échelle log / log pour chacune des matrices testées. Les tracés relatifs aux liants ULTRAFIN et LAITIER forment des droites de pentes voisines de 0.5. Pour les autres liants, les courbes présentent un point d'inflexion et sont assimilables à deux segments de droite de pentes distinctes. Les rejets sont alors considérés comme la somme de deux phénomènes successifs. Sur une première période, la partie faiblement fixée est libérée, le coefficient de diffusion est élevé. Une fois cette "fraction immobilisée par solidification"

consommée, la partie solidifiée / stabilisée est sollicitée, les rejets évoluent à un rythme plus lent, le coefficient de diffusion est faible, la pente du segment de droite diminue.

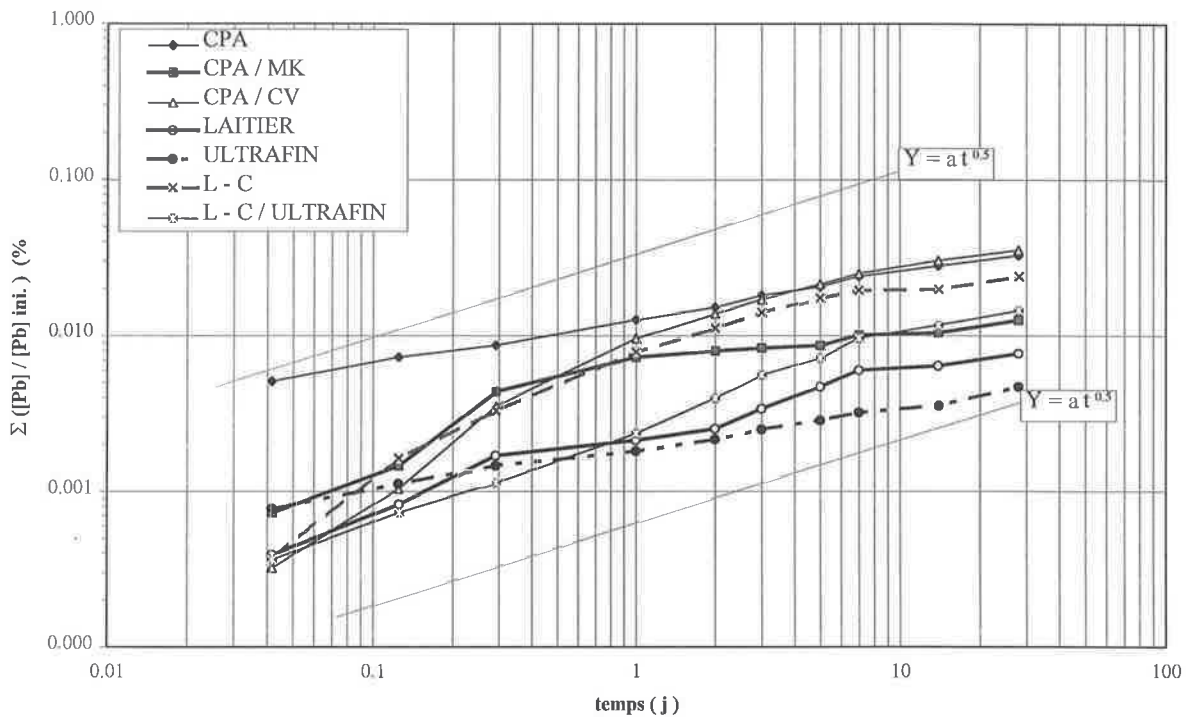


Figure 32. : Pollution par du nitrate de plomb, fraction lixiviée cumulée en fonction du temps.

Le cumul des concentrations en plomb dans les lixiviats varie entre 0.005 et 0.04 % de la masse initiale suivant le liant considéré. Dans tous les cas, le seuil de 20 % qui représente la limite des milieux semi-infinis est respecté [ANDRES, 95].

La concentration maximale en plomb relevée sur une séquence de lixiviation est de 0.14ppm. Cette valeur est faible par rapport aux valeurs d'équilibre (3.4ppm sur NF X 31.210), les conditions aux limites pour l'application du modèle de diffusion sont donc vérifiées.

Le pH des lixiviats varie sur l'intervalle [10 ; 13.2], les hydroxydes de plomb sont stables sur ce domaine [POURBAIX, 69]. Le tracé de la concentration en plomb de chaque lixiviat en fonction de son pH (figure 33), montre que ces deux paramètres ne sont pas liés. Le type de liant est un facteur qui surclasse le paramètre pH. Pour le liant ULTRAFIN, les rejets sont inférieurs à 0.03 ppm pour un pH qui varie sur l'intervalle [10.5 ; 13] ; en revanche pour le liant CPA / CV les rejets varient entre [0.07 ; 0.17 ppm] sur un intervalle de pH [11.5 ; 12.5].

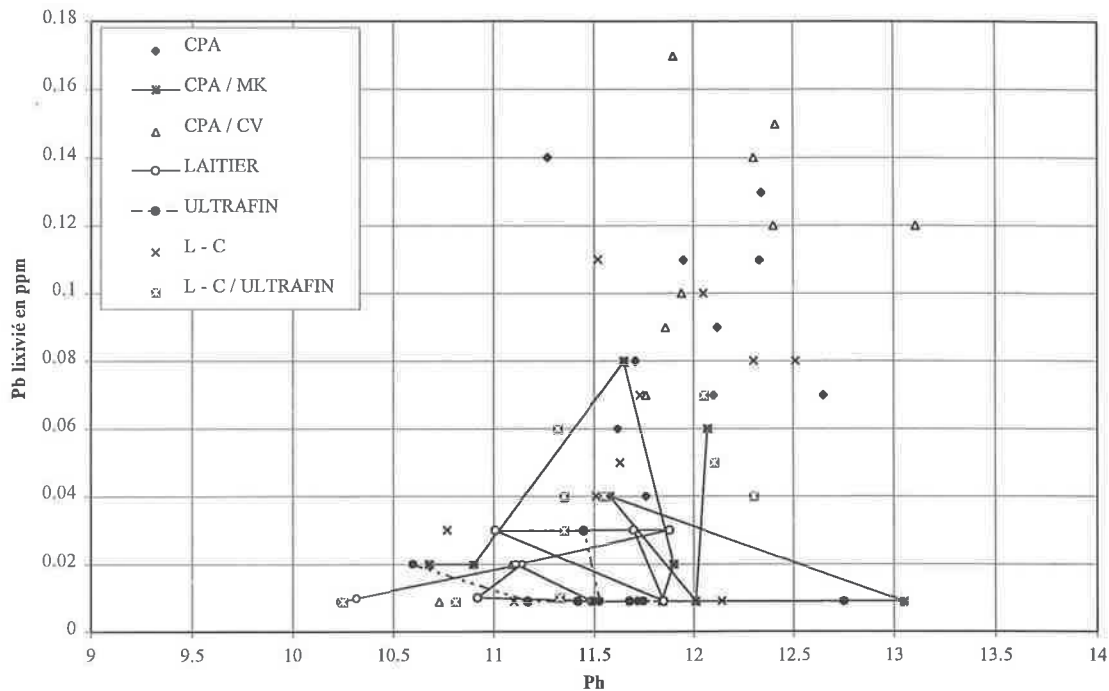


Figure 33. : Concentration en plomb du lixiviat en fonction de son pH.

Le mode de calcul des paramètres de modélisation est identique à celui exposé pour le bichromate de sodium (§ 4.4.1). Les coefficients sont regroupés dans le tableau XXVIII et les tracés sur la figure 34.

Le classement des liants par ordre croissant de performances pour la fixation du plomb est inchangé par rapport au test de lixiviation précédent (NF X 31.210) :

CPA / CV CPA L-C L-C/ULTRAFIN CPA / MK LAITIER ULTRAFIN

Tableau XXVIII. : Double période de diffusion : coefficients de modélisation.

LIANTS	Partie non fixée		Partie fixée	
	L_{ini}	$D_a \text{ non fixé cm}^2/\text{s}$	$L_{\text{non fixé}}$	$D_a \text{ fixé cm}^2/\text{s}$
CPA	$4.00 \cdot 10^{-5}$	$60 \cdot 10^{-13}$	$13 \cdot 10^{-5}$	$4.65 \cdot 10^{-13}$
CPA/MK	$- 0.25 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$0.42 \cdot 10^{-13}$
CPA/CV	$- 2.00 \cdot 10^{-5}$	$20 \cdot 10^{-13}$	$15 \cdot 10^{-5}$	$8.49 \cdot 10^{-13}$
LAITIER			$0.35 \cdot 10^{-5}$	$0.84 \cdot 10^{-13}$
ULTRAFIN			$0.50 \cdot 10^{-5}$	$0.81 \cdot 10^{-13}$
L - C	$- 1.15 \cdot 10^{-5}$	$13.0 \cdot 10^{-13}$	$12 \cdot 10^{-5}$	$5.25 \cdot 10^{-13}$
L - C / ULTRAFIN	$- 0.75 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$0.90 \cdot 10^{-13}$

Les quantités de plomb rejetées sont très faibles, de l'ordre du dixième des valeurs enregistrées pour le bichromate de sodium. La distinction entre les liants (figure 34) est artificielle et fortement liée au phénomène d'échelle.

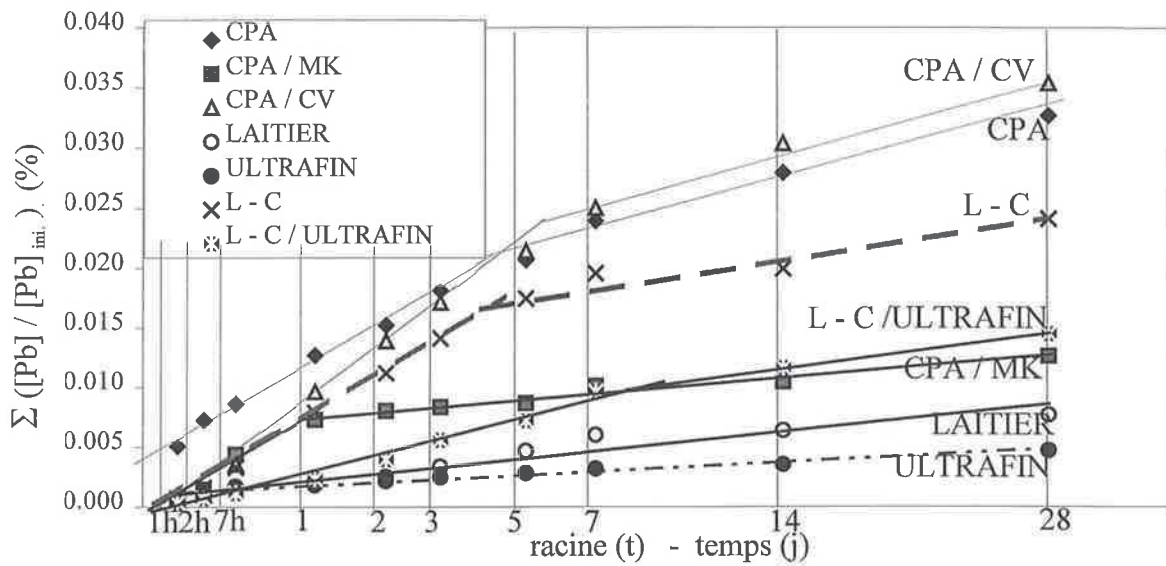


Figure 34. : Concentration en plomb du lixiviat en fonction de son pH.

a. Les Liant CPA.

La substitution du CPA par 20% de métakaolin permet de minorer de manière substantielle les deux coefficients de diffusion ainsi que la fraction représentative de la part faiblement fixée (figure 34 : changement de pente à 1 jour). Deux axes peuvent expliquer l'apport du métakaolin. La réaction pouzzolanique du métakaolin déplace le diamètre moyen des pores vers les micro-pores, la surface de contact solvant / éprouvette représenté par le réseau poreux diminue, la masse lixiviée est donc plus faible. La présence du métakaolin induit la formation d'hydrates spécifiques incorporant le plomb, ces hydrates peu solubles sont moins mobilisables que ceux formés dans une matrice CPA, les rejets diminuent.

La substitution par des cendres volantes minore le lessivage initial et le coefficient de diffusion de la partie non fixée (tableau XXXI : 4.10^{-5} et $60.10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ contre - 2.10^{-5} et $20.10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$). Cette baisse est compensée par un décalage dans le temps de la frontière entre les deux modes de rejets (4 jours contre 6). Les quantités totales rejetées par le CPA/CV sont plus élevées que celles relevées sur le CPA pur. Les cendres volantes ont une surface spécifique élevée ; ce sont des sites préférentiels pour l'adsorption des métaux [TAMAS, 92], Le plomb déposé sur ses sites est facilement lixiviable, le coefficient de

diffusion est majoré jusqu'à l'épuisement de ce matériau. Dans un second temps, le comportement redevient similaire à celui observé sur un CPA pollué par du nitrate de plomb.

b. Les liants au LAITIER.

Le liant LAITIER assure la fixation du nitrate de plomb, les rejets sont faibles et modélisables par une droite (figure 34).

La présence de cendres volantes associées à un liant LAITIER minimise le lessivage initial mais induit un fort coefficient de diffusion sur les quatre premiers jours d'essai. Les cendres volantes fournissent des sites d'absorption mais la fixation assurée est plus faible que celle fournie par le LAITIER seul.

L'ajout en substitution de 10% de liant ULTRAFIN améliore l'aptitude du liant LC à fixer le nitrate de plomb. Le coefficient de diffusion relatif à la phase faiblement fixée passe de $13.0 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ à $1.2 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ (tableau XXVIII). Le liant ULTRAFIN est un substrat de fixation préférentiel par rapport aux cendres volantes.

Le liant ULTRAFIN employé seul rejette peu de plomb, les valeurs relevées sont souvent inférieures aux limites de détection. L'augmentation de la surface spécifique induit une amélioration de la fixation, ceci peut être lié à la présence d'un plus grand nombre de sites de piégeage ou à une meilleure progression de l'hydratation malgré la présence du polluant.

4.4. Conclusion.

Les tests de lixiviation permettent d'évaluer suivant deux systèmes d'observation l'intensité de la fixation du polluant et sa cinétique de rejet. Les quantités de métaux lourds extraites par lixiviation, rapportées aux masses théoriquement disponibles sont infimes. Cette tendance se vérifie pour les deux systèmes de lixiviation et les trois polluants :

bichromate de sodium0.33 à 2.34 % sur NF X.31.210 et 0.03 à 0.5 % sur ANS,
 nitrate de plomb.....0.05 à 0.7 % sur NF X.31.210 et 0 à 0.35 % sur ANS,
 nitrate ou chlorure de cadmium.....inférieur aux limites de détection sur NF X.31.210.

Dans le cas du **bichromate de sodium**, l'évaluation du liant est **fonction du test de lixiviation** utilisé, dans le cas du nitrate de plomb, elle en est indépendante.

Les liants LAITIER et ULTRAFIN très performants sur le test de lixiviation NF X31.210 sont nettement inférieurs aux liants CPA sur le test de diffusion (figure 35). Plusieurs éléments sont susceptibles d'expliquer cette différence de comportement : la porosité des éprouvettes, ou une dégradation des éprouvettes au laitier entre 28 jours et un an.

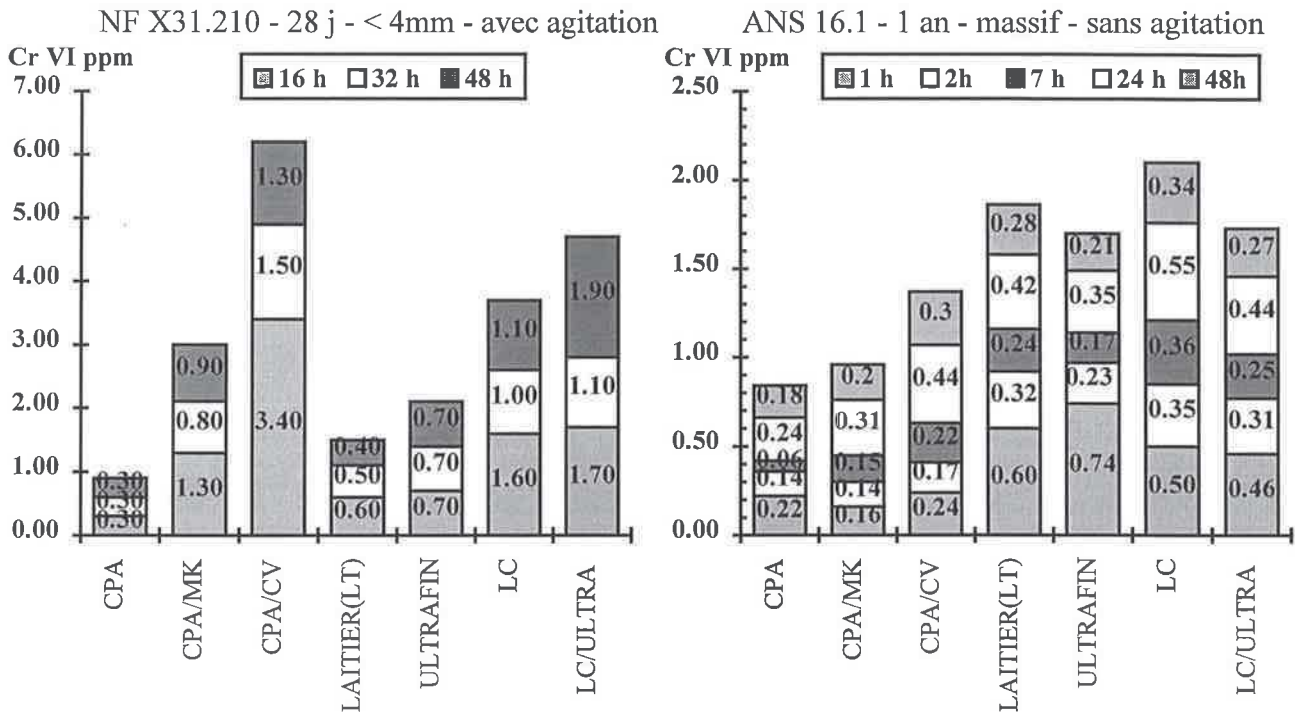


Figure 35. : Comparaison des rejets de chrome hexavalent suivant le test de lixiviation employé.

Dans un test de lixiviation sur échantillon massif, le volume poreux ou plutôt la longueur du trajet parcouru par le solvant à l'intérieur de l'échantillon est déterminant.

Un réseau poreux ramifié et tortueux offre un parcours développé important et donne accès à toutes les régions de la matrice. Les hydrates qui incorporent le polluant sont plus sollicités par le solvant, dans le cas d'une fixation de faible énergie le polluant est mobilisé.

Un réseau poreux plus fermé empêche le contact solvant / polluant et restreint par conséquent les rejets par diffusion.

Les résultats de porosimétrie au mercure⁸ (tableau XXIX) confirment que les différences de performances observées sur les liants CPA et ULTRAFIN pollués sont

⁸Les résultats complets sont en annexe

associées à une différence des réseaux poreux entre les pâtes pures testées (distribution, capillaires et facteur de porosité). Les essais sur les suspensions devraient confirmer si il existe également une influence spécifique au niveau du mode de fixation du chrome par chacun des liants.

Tableau XXIX. : Résultats de porosimétrie sur échantillons prélevés après l'essai de diffusion.

LIANTS	Porosité totale	distribution poreuse		
		Micro	Méso	Macro
CPA	15.57 %	80.17 %	16.95 %	2.88 %
CPA/MK	21.56 %	93.92 %	1.33 %	4.75 %
CPA/CV	21.20 %	95.81 %	3.47 %	0.73 %
LAITIER	19.97 %	82.78 %	12.48 %	4.75 %
ULTRAFIN	28.98 %	92.92 %	1.61 %	5.46 %
LAITIER - CENDRES	21.31 %	92.58 %	3.42 %	3.99 %
L-C / ULTRAFIN	22.53 %	89.45 %	4.22 %	6.33 %

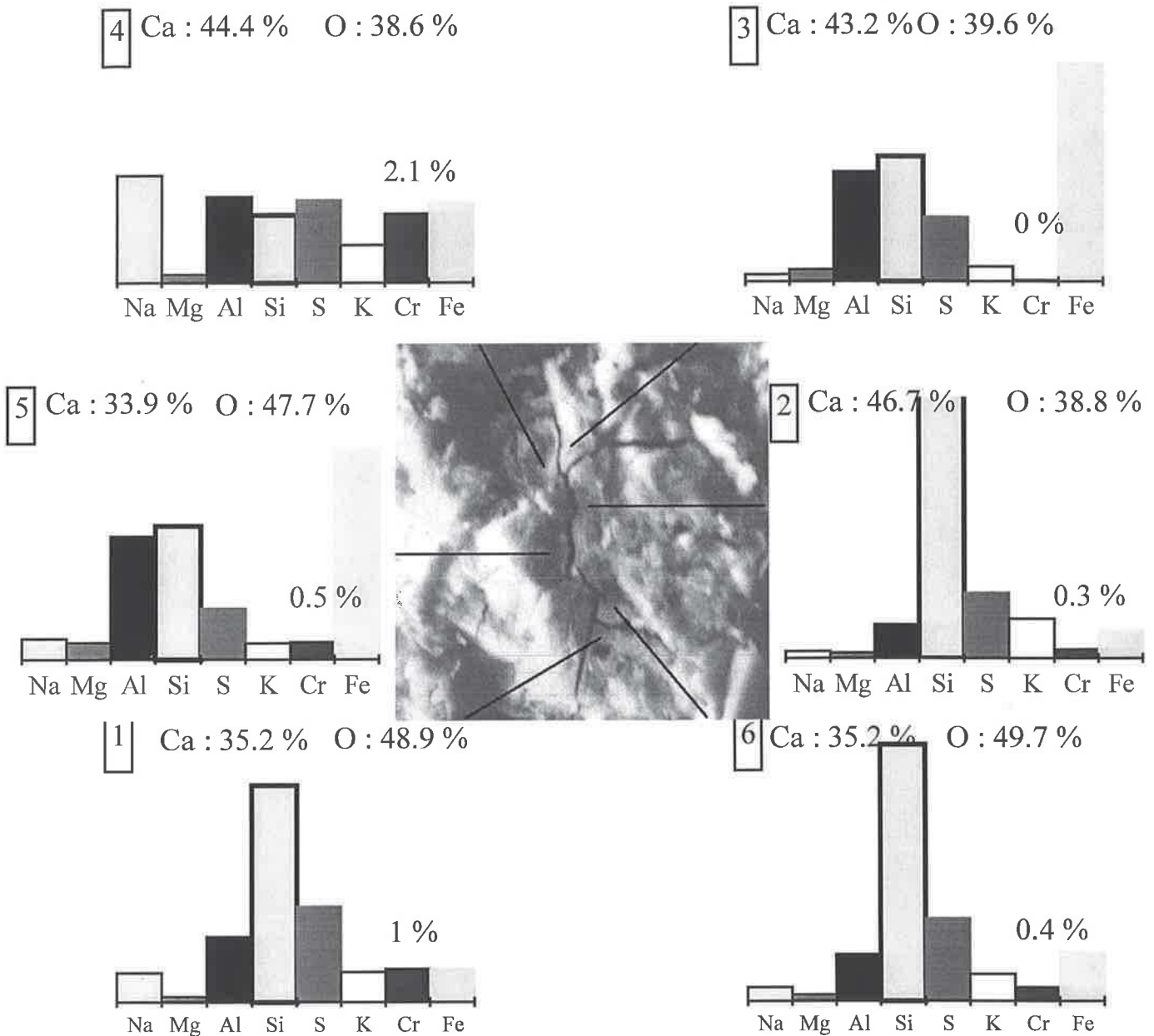


Figure 36. : Observation MEB d'une tranche d'éprouvette CPA après l'essai de diffusion

Nous avons observé les trois matrices (CPA, LAITIER et ULTRAFIN) au microscope électronique à balayage. Pour les trois liants, la **répartition en chrome n'est pas modifiée par l'essai de diffusion**, il n'existe pas de front de dissolution, ni de gradient de concentration entre le coeur et la périphérie de l'éprouvette. L'analyse des **anhydres persistants** à cette échéance par EDX, C2S ou grain de laitier, indique **l'absence de chrome sur ces éléments**. Le phénomène à l'origine de la **fixation du chrome** n'est donc **pas lié à une**

simple réaction de précipitation. Le caractère des matériaux observés reste par contre très spécifique suivant le liant utilisé.

La **matrice CPA** est fortement micro-fissurée. la répartition du chrome sur la tranche observée est assez uniforme. Le polluant est inclus dans chacun des produits d'hydratation du liant. L'analyse **EDX d'un hydrate** conduit toujours à une **valeur de chrome voisine de 0.35 % égale à la concentration en polluant introduite** dans l'échantillon. Les micro-fissures observées (figure 36) sont certainement liées à la formation d'un gel expansif (figure 36). Une série d'analyses EDX ponctuelles au voisinage de ces fissures indique **une forte disparité des concentrations en chrome sur un même hydrate suivant le point analysé** (figure 36. : 0.2 à 2.10 % de chrome en masse). Ceci confirme l'hypothèse **d'une fixation du chrome par substitution ponctuelle** d'un élément par le chrome (Ettringite \Rightarrow Chromoettringite, CSH \Rightarrow Cr - CSH). Les formes de cristallisation particulières aux matrices cimentaires polluées sont observées (rose des sables, oursins ...).

La matrice **LAITIER** comporte des pourcentages de chrome plus élevés en moyenne, la **répartition observée est plus disparate**. La matrice est **hétérogène** au niveau de la distribution en chrome, de la **topographie** rencontrée, et des **cristallisations** trouvées sur les différentes zones observées.

La matrice **ULTRAFIN** affiche une **distribution de chrome aussi hétérogène** que la matrice LAITIER. Moins micro-fissurée que la matrice CPA, elle inclut deux faciès de cristallisation particuliers, une structure fibreuse et **un réseau cotonneux** qui est systématiquement **plus riche en chrome que son environnement**.

Notre second axe de recherche qui porte sur le mode de fixation de métaux lourds par les liants devrait nous permettre d'expliquer les différences observées.

V. CONDUCTIMÉTRIE.

Les essais sont réalisés sur des suspensions avec un rapport eau sur solide de quatre. Nous avons fixé le taux de métaux lourds à 0.024 mole d'élément polluant par kilogramme de liant. Cette valeur est un compromis entre les limites de détection et les concentrations moyennes en polluants rencontrés. Chaque série d'essais (1 liant, 4 polluants) est répétée trois fois pour assurer la reproductibilité des résultats. La conductimétrie, mesure continue sur un milieu dilué, nous donne une approche globale des interactions liants / polluants.

5.1. Liants à base PORTLAND.

5.1.1. Liant CPA.

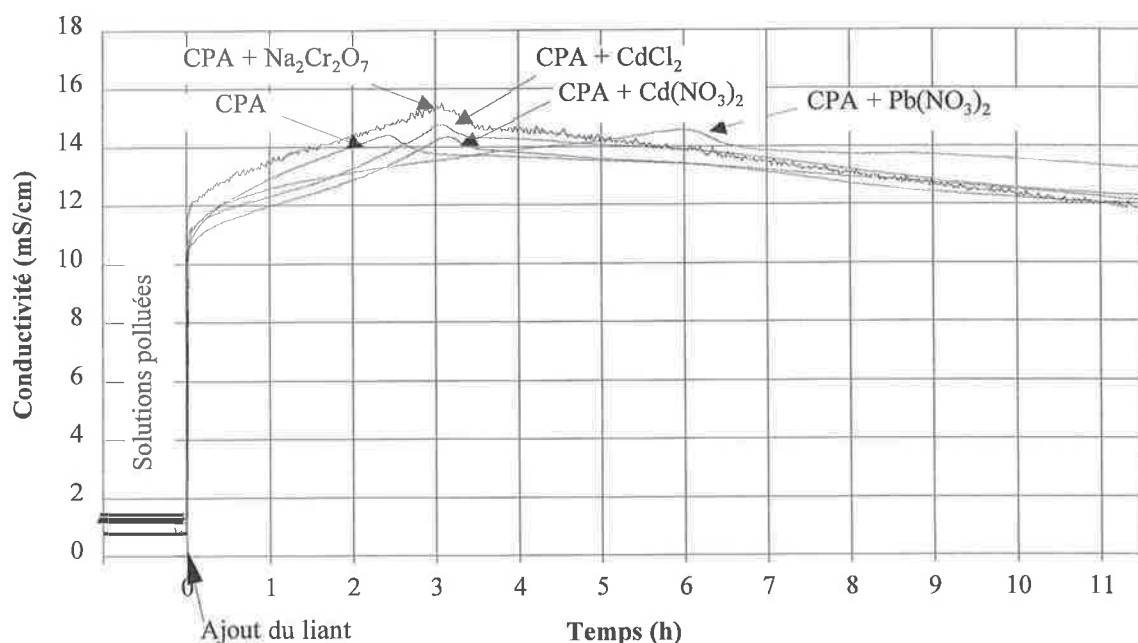


Figure 37. : Interactions liant CPA / polluants en conductimétrie.

a. Influence du **bichromate** de sodium.

La présence du bichromate de sodium accroît la conductivité de la suspension CPA (+ 0.8 mS/cm), cette augmentation correspond sensiblement à la conductivité de la solution de bichromate de sodium seule (+ 1 mS/cm) (tableau XXX). Ceci indique que **la réaction de précipitation du bichromate de sodium n'est pas immédiate**. Le **décalage d'amplitude** entre suspension polluée et référence **diminue progressivement à partir de 6 heures**. La conductivité de la suspension avec bichromate devient inférieure à la

conductivité de la référence à une échéance de 8h30 (figure 37). L'analyse des solutions permettra d'identifier le phénomène à l'origine de cette modification.

La fin de la période dormante est déterminée par l'atteinte du seuil de saturation en ions calcium, qui donne lieu à la précipitation de la portlandite. La chute des concentrations en ions calcium et hydroxyle induit une baisse de la conductivité. La durée de la **période dormante augmente** de 30 minutes, l'évolution des concentrations en ions calcium de la solution polluée devrait expliquer ce retard (déficit initial en ions calcium, ou taux de passage en solution modifié).

Tableau XXX: Valeurs caractéristiques de conductimétrie du CPA, impact des polluants

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante	
	1mn	2h30	max.	pente (mS/cm/h)	durée
CPA	10.5	14.3	14.4	1.15	2 h 30
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O	+ 0.8	+ 0.2	+ 1.0	1.15	+ 0 h 30
Pb(NO ₃) ₂	/	- 1.0	/	0.80	+ 3 h 30
Cd(NO ₃) ₂	- 0.5	- 1.0	/	1.20 - 1.60	+ 0 h 30
CdCl ₂	/	- 0.5	+ 0.3	1.20 - 1.60	+ 0 h 30

b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.

La **conductivité des deux suspensions polluées par du Cadmium** est **plus faible** que la **conductivité** de la suspension de **CPA seul** (tableau XXX), la conductivité du nitrate et du chlorure de cadmium ne s'ajoute pas à la conductivité du liant. Il y a donc dès les premières minutes, **précipitation du cadmium, de l'anion associé** et / ou **limitation des phénomènes de dissolution et d'hydrolyse** du liant.

La suspension polluée par du **nitrate de cadmium** a toujours une conductivité **plus faible (- 0.4 mS/cm)** que la suspension polluée par le **chlorure de cadmium**. La différence théorique de contribution à la conductivité entre les ions nitrate ($\lambda=71$) et les ions chlorure ($\lambda=76$), ne constitue pas une explication satisfaisante puisque que la différence de conductivité n'est pas significative sur les solutions polluées seules (1.4 mS/cm pour les deux). La réaction de précipitation impliquée, propre à la présence de nitrate de cadmium, sera mise en évidence par l'analyse des suspensions.

La présence de **Cadmium augmente et fractionne la période dormante**. Celle - ci ne correspond plus comme sur la référence, à une augmentation linéaire de la conductivité, les courbes de conductivité présentent **un point d'inflexion** à une échéance de 1h30. **Avant 1h30**, la pente de la courbe est faible (0.8 mS/cm/h), ceci indique un ralentissement de la **cinétique de passage en solution** ; **après 1h30** la pente augmente (1.5 mS/cm/h) et reprend une **valeur supérieure à celle observée sur la référence** (1.15 mS/cm/h). Le processus limitant le passage en solution des ions est temporaire, il sera déterminé par les essais complémentaires sur les suspensions.

c. Influence du Nitrate de plomb.

La conductivité mesurée sur la suspension **nitrate de plomb et CPA** reste sur la période dormante **inférieure** ou égale à la **somme** de la conductivité de la cellule **CPA seul** et de la cellule **nitrate de plomb seul** (figure 37). La conductivité est une grandeur additive, ceci montre donc que les éléments polluants, **nitrate ou plomb précipite** au cours des premières minutes de réaction. La conductivité est également une grandeur proportionnelle à la concentration des ions en solutions, un **effet retard sur la dissolution du ciment** contribuerait aussi à expliquer cette différence.

La longueur de la période dormante est majorée de 3h30, le **précipité formé** initialement **retarde** donc le **passage** des éléments **en solution**. La conductivité augmente toujours linéairement (0.4 mS/cm/h) mais à un rythme bien plus faible que sur la référence (1.15 mS/cm/h) (tableau XXX), le **mécanisme retardateur** dans le cas du **plomb** est donc **distinct** de celui observé sur le **cadmium**.

Le maximum de conductivité a une amplitude similaire à la référence et la période postérieure dite période de durcissement n'est pas modifiée par le nitrate de plomb.

5.1.2. Liant CPA / MK 80/20.

Les **observations sont similaires à celles émises sur le liant CPA seul**. La présence de 20 % de métakaolin en substitution du CPA génère toutefois **des effets retards plus importants** pour le plomb et le cadmium (figure 38 et tableau XXXI).

a. Influence du bichromate de sodium.

La différence de conductivité entre cellule polluée et référence est voisine de la conductivité du bichromate de sodium seul. Cette différence décroît après le maximum de conductivité et devient négative à une échéance de 9h30. La durée de la période dormante augmente de 15mn.

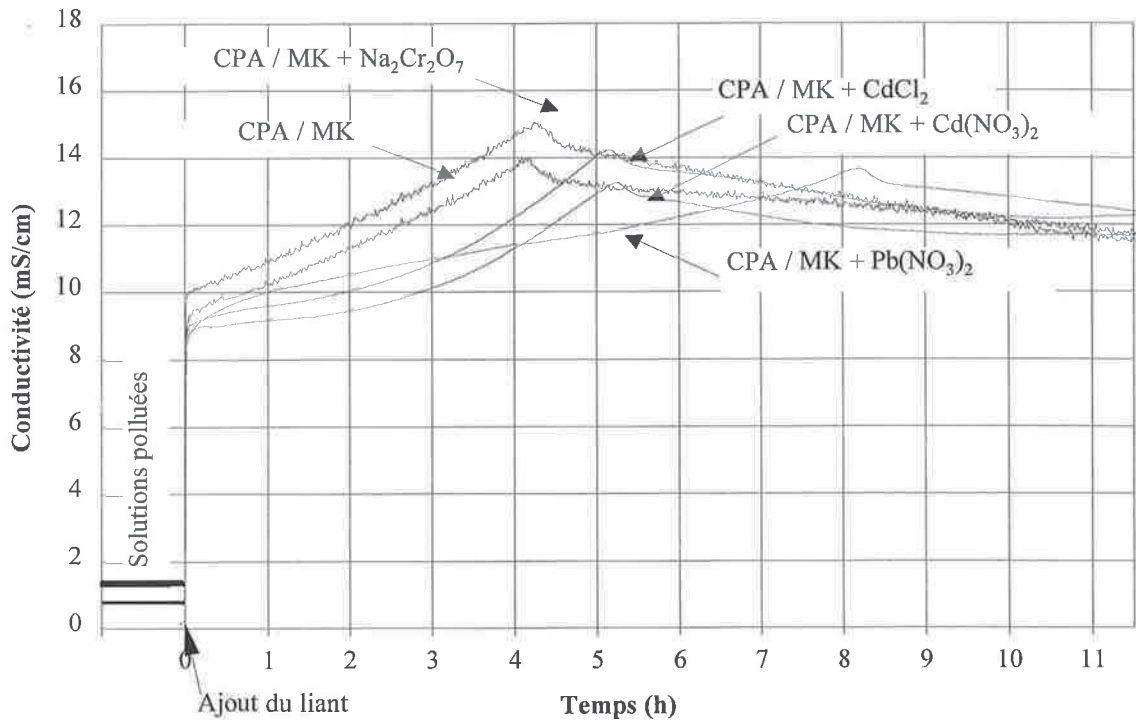


Figure 38. : Interactions liant CPA HP / MK 80/20 polluants en conductimétrie.

b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.

La présence de cadmium produit une période dormante divisée en deux phases linéaires (figure 38 et tableau XXXI). Avant 2h30, la courbe présente une pente de 0.3 mS/cm/h, après 2h30 la cinétique de passage en solution est modifiée et se fait au rythme de 1.6 mS/cm/h. La pente de la courbe de la première période est nettement inférieure à celle enregistrée sur un liant CPA pollué (1.2 mS/cm/h).

c. Influence du Nitrate ou du Chlorure de plomb.

La pente de la courbe de conductivité sur la période dormante est divisée par deux dans le cas du **nitrate de plomb** (0.4 pour CPA-MK et 0.8 mS/cm/h pour le CPA seul).

Tableau XXXI : Valeurs caractéristiques de conductimétrie de CPA/MK, impact des polluants.

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante	
	1mn	2h30	max.	pente (mS/cm/h)	durée
CPA/MK	9.2	12.2	14.2	1.2	3 h 45
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O	+ 0.2	+ 1.0	+ 1.5	1.2	+ 0 h 15
Pb(NO ₃) ₂	- 0.2	- 1.0	- 0.3	0.4	+ 4 h 00
Cd(NO ₃) ₂	- 0.2	- 2.2	- 0.8	0.3 - 1.6	+ 1 h 00
CdCl ₂	-0.1	- 1.5	+0.2	0.3 - 1.6	+ 1 h 00

5.1.3. Liant CPA / CV 80/20.

Les observations sont du même ordre que celles émises sur les liants CPA et CPA/MK (figures 37 à 39).

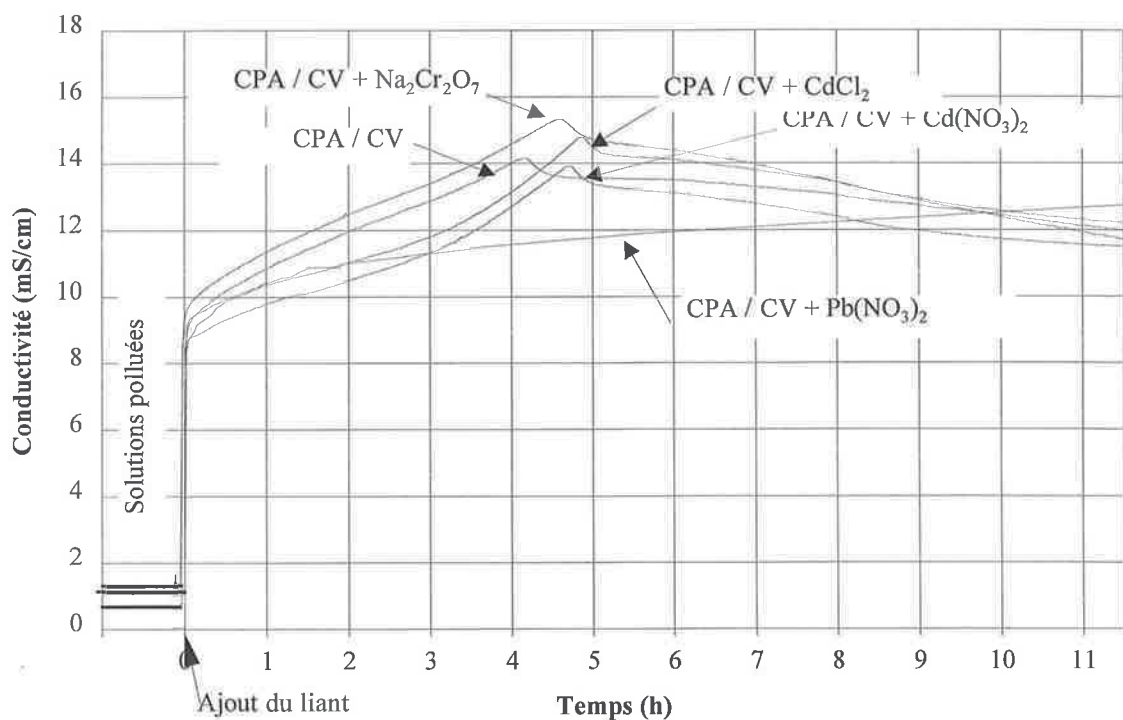


Figure 39. : Interactions liant CPA HP / CV 80/20 polluants en conductimétrie.

a. *Influence du bichromate de sodium.*

L'apport de conductivité dû au bichromate de sodium est visible jusqu'à une échéance de 9h30. La période dormante augmente de 30mn (tableau XXXII).

b. *Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.*

Dans le cas d'une pollution par du cadmium, la période dormante est scindée en deux phases séparées par un point d'inflexion (figure 39). Ce phénomène a déjà été

observé sur les liants pollués CPA et CPA-MK, **la pente de la courbe sur la première phase est fonction du liant**, égale à 0.7 pour un liant CPA/CV, elle est intermédiaire entre les valeurs de 0.4 et 1.3 trouvées respectivement pour le liant mixte CPA métakaolin et le liant CPA seul (tableau XXX à XXXII).

c. Influence du Nitrate de plomb.

La présence de 20 % de **cendres volantes interfère** avec le **nitrate de plomb**, la fin de la période dormante est obtenue avec 11 h 30 de retard (figure 45). L'élément nitrate n'est pas à l'origine de cet important effet retardateur, en effet la période dormante augmente de 30 minutes seulement dans le cas du nitrate de cadmium (tableau XXXII). **Le plomb retarde fortement la prise des liants mixtes CPA/CV, l'utilisation d'un liant de stabilisation incluant des cendres volantes est donc à proscrire en présence de plomb.**

Tableau XXXII : Valeurs caractéristiques de conductimétrie de CPA / CV, impact des polluants.

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante	
	1mn	2h30	max.	pente (mS/cm/h)	durée
CPA / CV	8.8	12.4	14.1	1.0	4 h 15
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O	+ 0.5	+ 0.5	+ 1.2	1.0	+ 0 h 30
Pb(NO ₃) ₂	- 0.3	- 1.6	+ 1.0	0.2	+ 11 h 30
Cd(NO ₃) ₂	- 0.5	- 1.8	- 0.2	0.7 - 1.7	+ 0 h 30
CdCl ₂	/	- 1.4	+ 0.6	0.7 - 1.7	+ 0 h 45

5.2. Liants LAITIERS.

5.2.1. Liant LAITIER.

Les **modifications** induites par les polluants évoluent par rapport au scénario observé avec les liants à base de portland (figure 40), les différences sont marquées dès les premières valeurs de conductivité (tableau XXXIII).

a. Influence du bichromate de sodium.

Sur la **période dormante, les conductivités sont équivalentes** à celles enregistrées sur la cellule de référence, l'apport de conductivité du bichromate de sodium n'est pas observé. La longueur de la **période dormante augmente de 15 mn**, les cinétiques de passages en solution étant du même ordre, **le maximum de conductivité est plus élevé** en

présence de **bichromate de sodium** (tableau XXXIII). Cette différence de conductivité persiste sur toute la période de durcissement. La réaction de précipitation observée sur les liants à base de portland sur la période de durcissement n'est pas mise en évidence dans le cas du liant LAITIER.

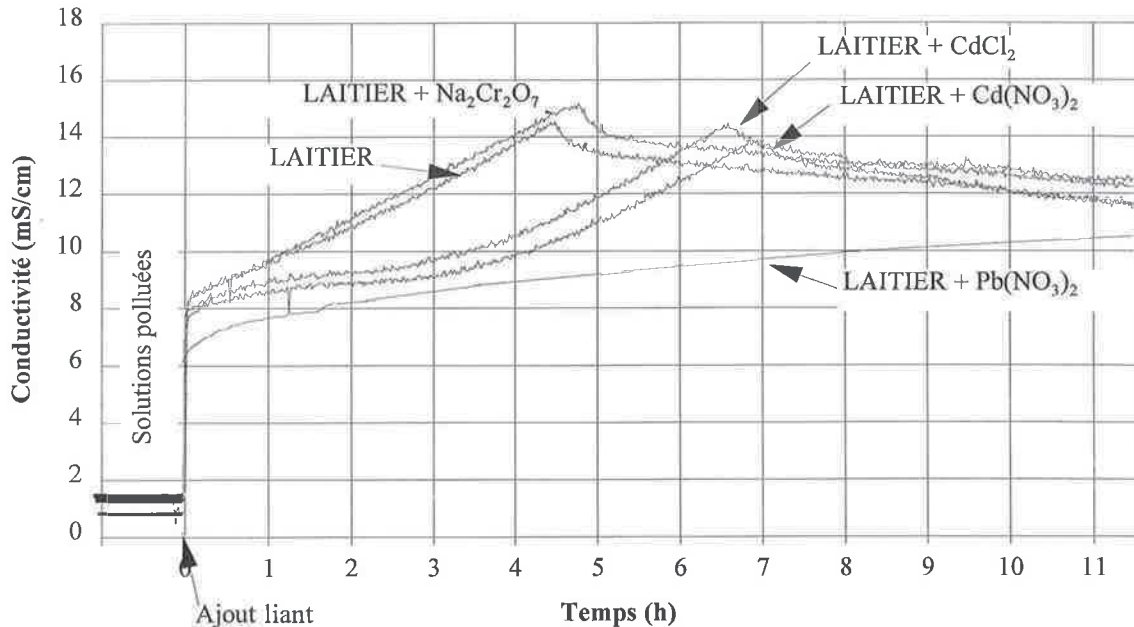


Figure 40. : Interactions liant **LAITIER** polluants en conductimétrie.

Tableau XXXIII: Valeurs caractéristiques de conductimétrie du **LAITIER**, impact des polluants.

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante	
	1mn	2h30	max.	pente (mS/cm/h)	durée
LAITIER	8.2	11.5	14.5	1.4	4 h 30
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	/	+ 0.2	+ 0.5	1.4	+ 0 h 15
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	- 1.8	- 3.5	+ 0.8	0.2	+ 16 h 15
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	- 0.6	- 1.4	- 0.5	0.2 - 1.4	+ 2 h 15
CdCl_2	- 0.3	- 1.0	/	0.2 - 1.4	+ 2 h 00

b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de *cadmium*.

Les valeurs de conductivité sont inférieures à la référence (figure 40), le **nitrate**, le **chlorure** et/ou le **cadmium précipitent donc dès l'ajout du liant** et **retardent la dissolution** des composés du liant. La période dormante se déroule en deux phases, avant 3h30, la conductivité évolue peu (0.2 mS/cm/h), après 3h30 la conductivité reprend une progression normale (1.4 mS/cm/h). Deux hypothèses sont possibles, soit le **cadmium précipite en surface des éléments réactifs**, et forme une enveloppe imperméable qui doit être

brisée pour permettre la reprise de l'hydratation ; soit le précipité initial est instable, et il change de forme en consommant les ions nécessaires à la formation des hydrates cimentaires.

La conductivité est **plus faible avec la forme nitrate** qu'avec la forme chlorure, cette observation confirme celles effectuées sur les liants à base de clinker portland.

c. Influence du Nitrate de plomb.

Les valeurs de conductivité initiales sont inférieures de 1.8 mS/cm aux valeurs du liant non pollué, le nitrate et/ou le plomb précipite immédiatement après l'ajout du liant et limite la dissolution des éléments réactifs (tableau XXXIII et figure 40). La conductivité augmente linéairement sur la période dormante avec une progression de 0.2 mS/cm/h contre 1.4 mS/cm/h pour la référence, le maximum de conductivité est atteint avec **16 heures de retard**. La **présence de nitrate de plomb fait obstacle à l'hydratation** normale du liant LAITIER.

5.2.2. Liant ULTRAFIN.

Le liant ULTRAFIN est un liant laitier surbroyé, les surfaces de contact liant/solution sont plus importantes ; les réactions d'hydratation mais aussi de fixation des polluants sont favorisées (figure 41) ; les différences de conductivité initiales observées avec le cadmium et le plomb sont plus faibles pour ce liant (Tableau XXXIV) que pour le liant LAITIER.

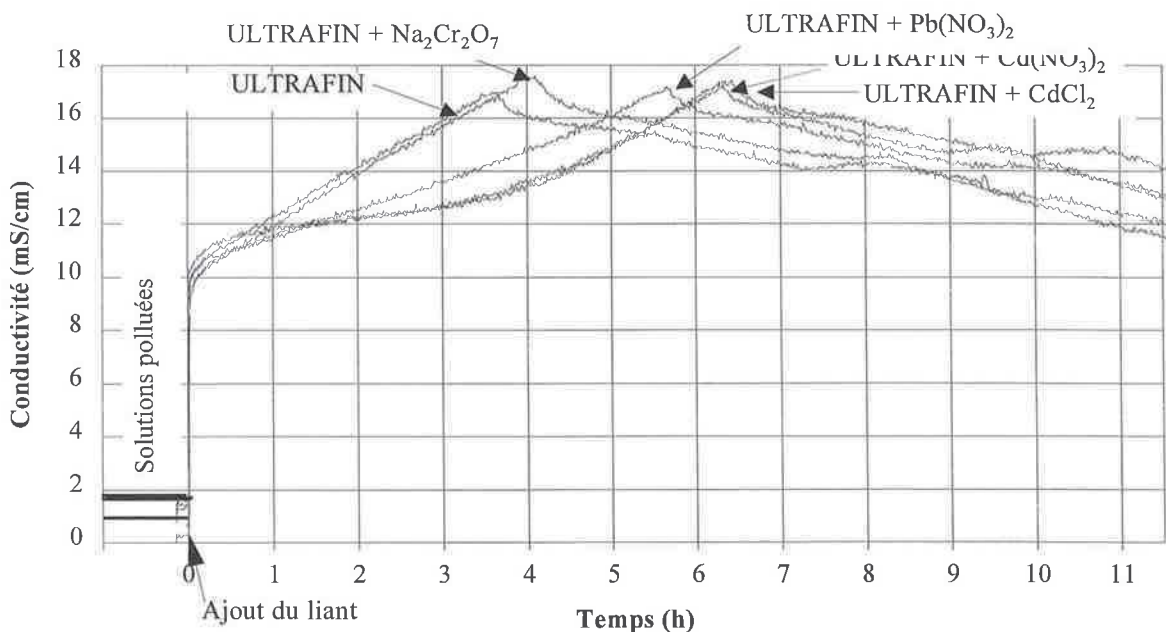


Figure 41. : Interactions liant ULTRAFIN polluants en conductimétrie.

a. *Influence du bichromate de sodium.*

Les tracés de la référence et de la cellule polluée sont confondus sur la période dormante (figure 41). Les cinétiques de passage en solution sont similaires, (tableau XXXIV : 2 mS/cm/h) mais la période dormante dure 15mn de plus en présence de bichromate de sodium. Le maximum de conductivité atteint est par conséquent plus élevé, cette différence ne persiste pas sur la période de durcissement. La conductivité chute et devient inférieure à la référence à une échéance de 7 heures, la réaction de précipitation mise en jeu devra être déterminée.

b. *Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.*

Comme pour les autres liants la période dormante est modifiée (+ 2h30) et se déroule en deux phases. Il n'y a par contre pas de différence de conductivité, ou de longueur de période dormante entre les cellules avec nitrate et chlorure de cadmium.

Tableau XXXIV : Valeurs caractéristiques de conductimétrie du ULTRAFIN, impact des polluants.

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante	
	1mn	2h30	max.	penne (mS/cm/h)	durée
ULTRAFIN	10.0	16.0	17.0	1.8	3 h 30
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O	- 0.5	/	+ 0.5	1.8	+ 0 h 15
Pb(NO ₃) ₂	- 0.5	- 2.0	/	1.2	+ 2 h 00
Cd(NO ₃) ₂	/	- 2.5	+ 0.2	0.5 - 1.6	+ 2 h 30
CdCl ₂	/	- 2.5	+ 0.2	0.5 - 1.6	+ 2 h 30

c. *Influence du Nitrate de plomb.*

La période dormante augmente de 2 heures, le retard est inférieur à celui enregistré avec les formes de cadmium (tableau XXXIV). Le liant ULTRAFIN au contraire des autres liants est moins retardé par le plomb que par le cadmium.

5.2.3. Liant LAITIER - CENDRES.

L'effet des polluants est visible sur les valeurs de la conductivité instantanée (figure 42).

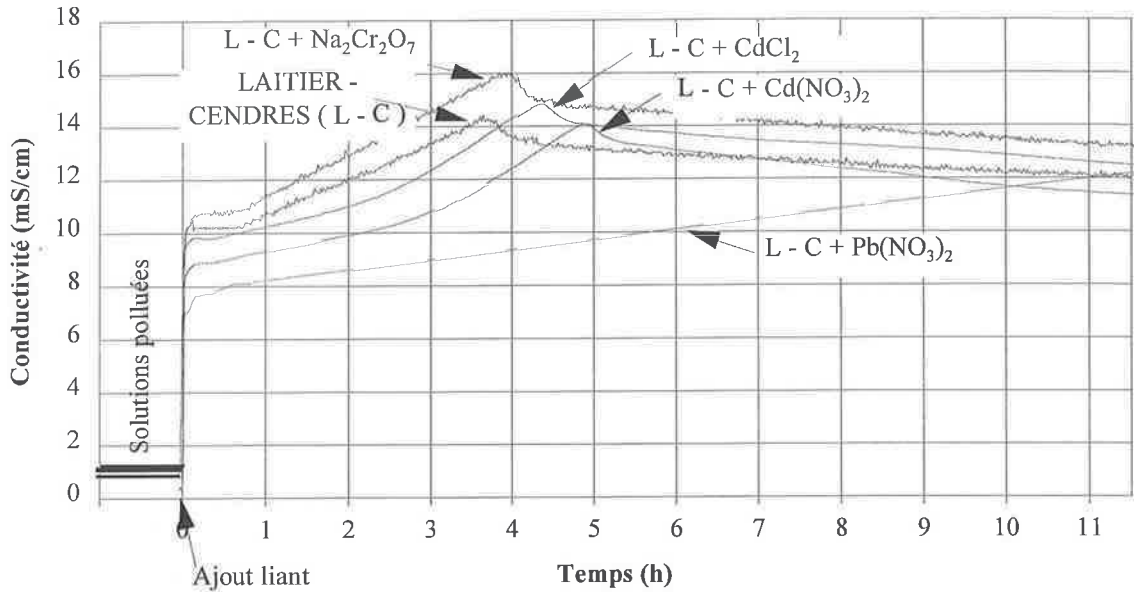


Figure 42. : Interactions liant LAITIER - CENDRES polluants en conductimétrie.

a. Influence du bichromate de sodium.

La conductivité reste supérieure à la conductivité de la cellule polluée, la différence observée est égale à la conductivité de la solution de bichromate de sodium (tableau XXXV). Cette différence de conductivité sur la période dormante n'est pas observée sur les liants au laitier précédents (LAITIER et ULTRAFIN, figures 40 à 42). La fin période dormante est retardée de 15 minutes, ceci conduit à augmentation du maximum de conductivité, cette différence persiste sur toute la période de durcissement.

b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.

Le cadmium précipite instantanément. La période dormante présente deux phases distinctes, le polluant implique un retard de 45 minutes et 1h15 respectivement pour le chlorure et le nitrate de cadmium. La conductivité est à nouveau systématiquement plus faible en présence de nitrate de cadmium (-1 mS/cm par rapport au chlorure de cadmium), cette différence due à une réaction initiale persiste sur toute la durée de la mesure.

c. Influence du Nitrate de plomb.

La conductivité est minorée par rapport à la référence (- 3mS/cm à 1mn) le plomb et/ou le nitrate semblent précipiter lors de l'ajout du liant et limiter la dissolution des

éléments . La cinétique de passage en solution se trouve ralentie, la longueur de la période dormante est presque multipliée par quatre.

Tableau XXXV: Valeurs de conductimétrie du LAITIER CENDRES, impact des polluants.

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante	
	1mn	2h30	max.		
L - C	9.6	12.5	14.4	1.2	3 h 30
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O	/	+ 1.0	+ 1.5	1.5	+ 0 h 15
Pb(NO ₃) ₂	- 3.0	- 3.5	+ 1.0	0.4	+ 13 h 15
Cd(NO ₃) ₂	- 0.4	- 1.0	+ 0.4	0.6 - 1.8	+ 0 h 45
CdCl ₂	- 1.4	- 1.4	- 0.2	0.6 - 1.8	+ 1 h 15

5.2.4. Liant LAITIER - CENDRES/ULTRAFIN 90/10.

La présence de **10 % de ULTRAFIN dope** partiellement les réactions, les différences de conductivité initiale observées avec 100% de LAITIER - CENDRES sont réduites (figure 43).

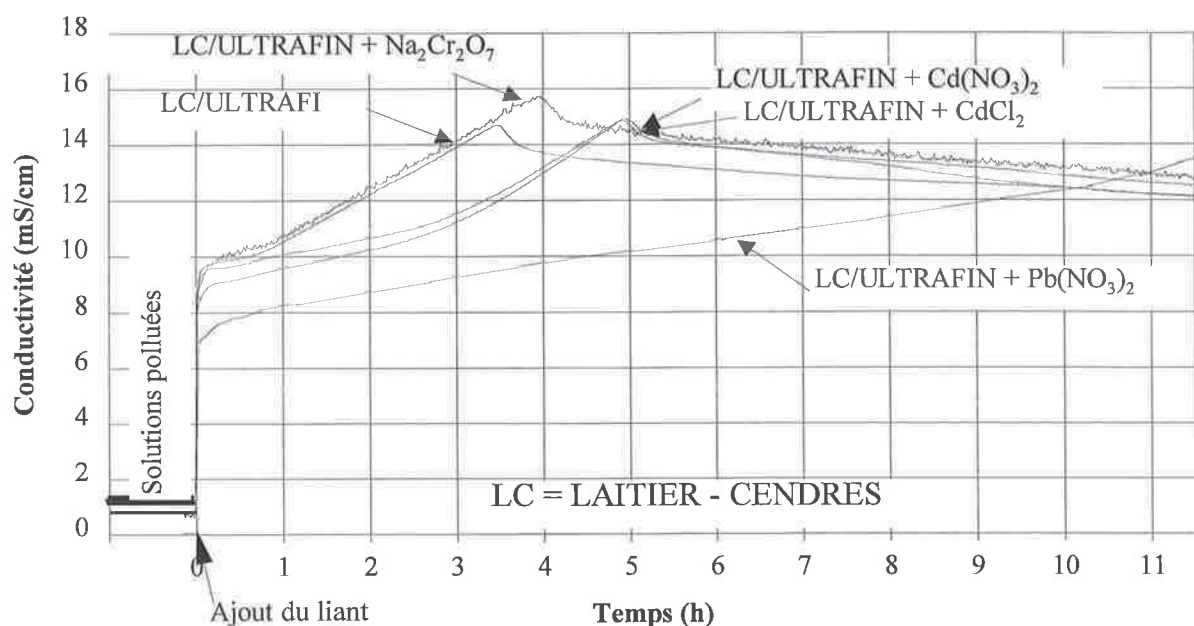


Figure 43. : Interactions liant LAITIER - CENDRES/ ULTRAFIN polluants en conductimétrie.

a. Influence du bichromate de sodium.

La différence de conductivité équivalant à la conductivité du bichromate seul n'est plus observée sur la période dormante. La période dormante dure 30 minutes de plus, et le maximum de conductivité est plus élevé (+ 1 mS/cm) (tableau XXXVI).

Cette différence de conductivité s'estompe très lentement au cours de la période de durcissement (figure 43).

Tableau XXXVI: Valeurs caractéristiques de conductimétrie du LC / ULTRAFIN, impact des polluants.

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante	
	1mn	2h30	max.		
L-C ULTRAFIN	9.0	13.0	14.8	1.6	3 h 30
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O	- 0.4	/	+ 1.0	1.6	+ 0 h 30
Pb(NO ₃) ₂	- 2.5	- 3.0	+ 1.0	0.4	+ 10 h 00
Cd(NO ₃) ₂	- 0.2	- 1.7	+ 0.2	0.5 - 1.8	+ 1 h 30
CdCl ₂	- 0.7	- 2.0	+ 0.4	0.5 - 1.8	+ 1 h 50

b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.

La période dormante se déroule en deux étapes (figure 43). Sa durée est équivalente pour les cellules avec nitrate et chlorure de cadmium. Les 10 % de liant ULTRAFIN substitués au liant LAITIER - CENDRES permettent d'atténuer les différences de conductivité entre les cellules polluées par du nitrate et du chlorure de cadmium.

c. Influence du Nitrate de plomb.

L'impact du plomb sur la conductivité initiale diminue (-2.5 mS/cm contre -3mS/cm sans ULTRAFIN), l'effet retardateur reste cependant important, la durée de la période dormante est multipliée par trois (tableau XXXVI).

5.2.5. Liant LAITIER - CHAUX.

Le liant LAITIER - CHAUX ne comporte **pas de gypse**, sa courbe de conductimétrie est totalement distincte des autres. Elle se caractérise par un pic initial lié au passage en solution de la chaux magnésienne, la saturation en ions calcium est quasi instantanée, la précipitation de la portlandite conduit à une chute rapide de la conductivité (figure 44).

a. Influence du bichromate de sodium.

La courbe présente un épaulement intermédiaire après le pic initial, la chute de la conductivité est progressive. La conductivité est majorée sur l'ensemble de l'essai

d'une valeur supérieure à la conductivité de la solution de bichromate de sodium seule (tableau XXXVII).

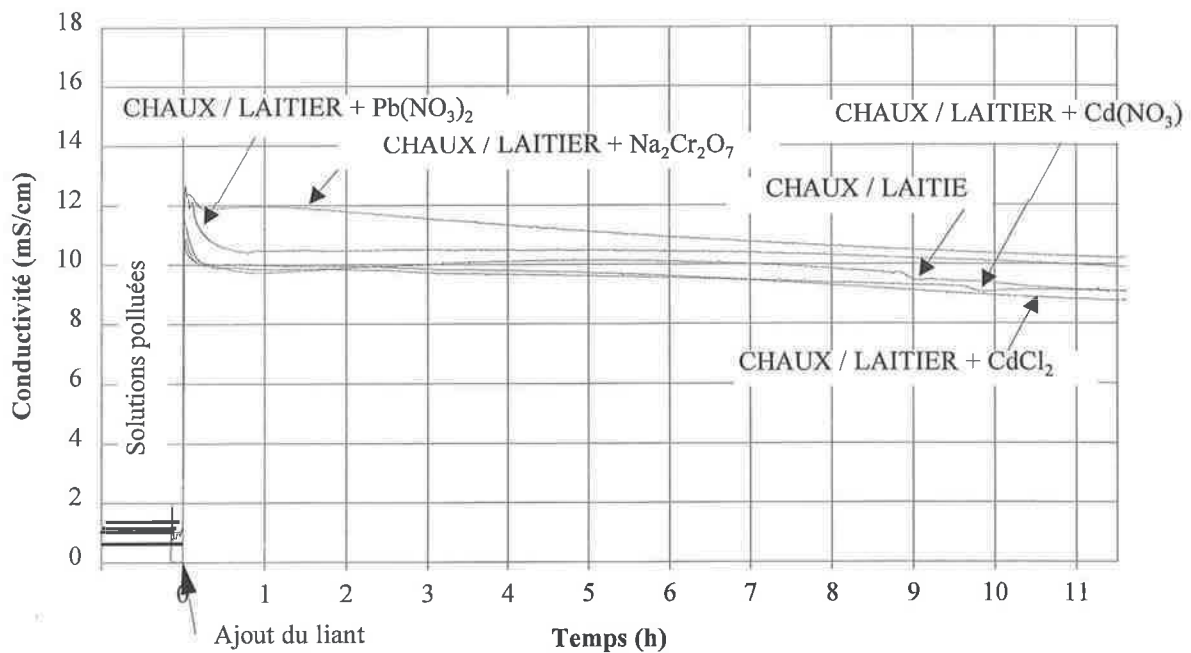


Figure 44. : Interactions liant CHAUX / LAITIER polluants en conductimétrie.

b. Influence du Nitrate ou du Chlorure de cadmium.

La conductivité initiale est minorée, la réaction de précipitation initiale a bien lieu (figure 44). Cette différence de conductivité est rapidement comblée et la conductivité devient identique aux valeurs enregistrées sur la solution non polluée, la réaction de précipitation ne fait donc pas obstacle au début de l'hydratation. Les suspensions avec nitrate et chlorure de cadmium donnent les mêmes résultats.

Tableau XXXVII: Valeurs caractéristiques de conductimétrie du LAITIER CHAUX, impact des polluants.

	Conductivité (mS/cm)			Période dormante
	1mn - max.	15mn	2h30	
LAITIER - CHAUX	11.6	10.0	9.8	/
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2H ₂ O	+ 1.0	+ 1.6	+ 1.6	/
Pb(NO ₃) ₂	+ 1.0	+ 1.0	+ 0.5	/
Cd(NO ₃) ₂	- 0.8	/	/	/
CdCl ₂	- 0.8	/	/	/

*c. Influence du Nitrate de **plomb**.*

Contrairement aux autres liants testés, la conductivité en présence de nitrate de plomb est plus forte que la conductivité de la référence, la différence est cependant inférieure à la conductivité de la solution de nitrate de plomb seule (tableau XXXVII).

5.3. Conclusion.

Les couples **liant - polluant** sont **spécifiques**. Des **associations mal adaptées** entre liants et polluants peuvent donner lieu à des **modifications drastiques des phénomènes d'hydratation** (exemple LAITIER et nitrate de plomb). Les principes de stabilisation/solidification reposant sur les mécanismes d'hydratation, il est **crucial de sélectionner le liant adéquat**.

Le **bichromate de sodium** produit systématiquement une **augmentation de la période dormante** de 30 à 60 mn suivant le liant employé. Il ne modifie pas les cinétiques de passage en solution, les pentes des courbes de conductimétrie restent sur cette période inchangées. Les valeurs des maxima de conductimétrie sont plus élevées de 1 mS/cm en présence de bichromate de sodium.

La **conductivité** est généralement **plus forte** en présence de bichromate de sodium. L'**accroissement enregistré** correspond sensiblement à la **conductivité de la solution de bichromate de sodium seule**. Cet accroissement n'est **pas visible** sur la période dormante pour les **liants ULTRAFIN, LAITIER et LAITIER-CENDRES/ULTRAFIN**. Par référence à la théorie de MACPHEE [93], cette différence de comportement s'expliquerait par la formation de chrome trivalent dans le cas des mélanges riches en laitier (ULTRAFIN, LAITIER et LAITIER-CENDRES/ULTRAFIN), et la formation de chrome hexavalent dans le cas des autres liants.

Dans certains cas (tous les liants CPA, et le liant ULTRAFIN), la différence entre la référence et la cellule polluée s'inverse **au cours de la période de durcissement**. Cette inversion est initiée sur la période où l'épaulement d'épuisement du gypse est mis en

évidence. Il convient de déterminer la nature de la réaction de précipitation liée à ce changement de conductivité.

Ces modifications en deux temps, simultanées avec la formation d'ettringite d'une part et la formation de monosulfoaluminate d'autre part indiquent que **les sulfoaluminates jouent un rôle dans les mécanismes de stabilisation du bichromate de sodium.**

La conductivité du liant LAITIER / CHAUX est majorée par la présence du bichromate de sodium. Aucune réaction de précipitation liée au bichromate de sodium n'est mise en évidence. Il est intéressant de noter que ce liant ne comporte pas de sulfates.

Dès les premières minutes, les conductivités en présence de **cadmium** sont inférieures ou égales à celles des liants non pollués. Les concentrations des éléments (cadmium, chlore, nitrate) sont donc modifiées suite à l'ajout du liant. Dans le cas des liants à base de laitier ou de cendres volantes, les premières valeurs enregistrées sont minorées (- 0.5 à 1.5 mS/cm), ceci est significatif d'une baisse des concentrations libérées (inhibition de la dissolution du liant), concurrente à une précipitation du cadmium et/ou de l'anion qui lui est associé.

Pour les deux formes de cadmium, **la période dormante est divisée en deux phases.** La première phase de durée variable suivant le liant est linéaire et caractérisée par une pente faible, la seconde phase est identique à la période dormante du liant seul en durée et cinétique de passage en solution. **Les effets retards les plus importants sont enregistrés avec les liants ULTRAFIN et LAITIER.**

La conductivité sur les cellules avec **nitrate de cadmium** est toujours **plus faible** que celle des cellules avec **chlorure de cadmium, sauf avec les liants ULTRAFIN, LAITIER - CENDRES / ULTRAFIN ou LAITIER/CHAUX.** Le précipité spécifique formé suite à l'interaction des liants CPA, CPA/MK, CPA/CV, LAITIER ou LAITIER /CENDRES avec le nitrate de cadmium devra être déterminé.

Le **nitrate de plomb** est un **retardateur puissant**, son action peut être décuplée en présence de certains liants (figure 45):

ULTRAFIN Période dormante + **2h**

CPA ou CPA/MK..... Période dormante + **3 à 4h**

ULTRAFIN/L-C, CPA/CV,

LAITIER - CENDRES, LAITIER..... Période dormante + **10 à 16h**

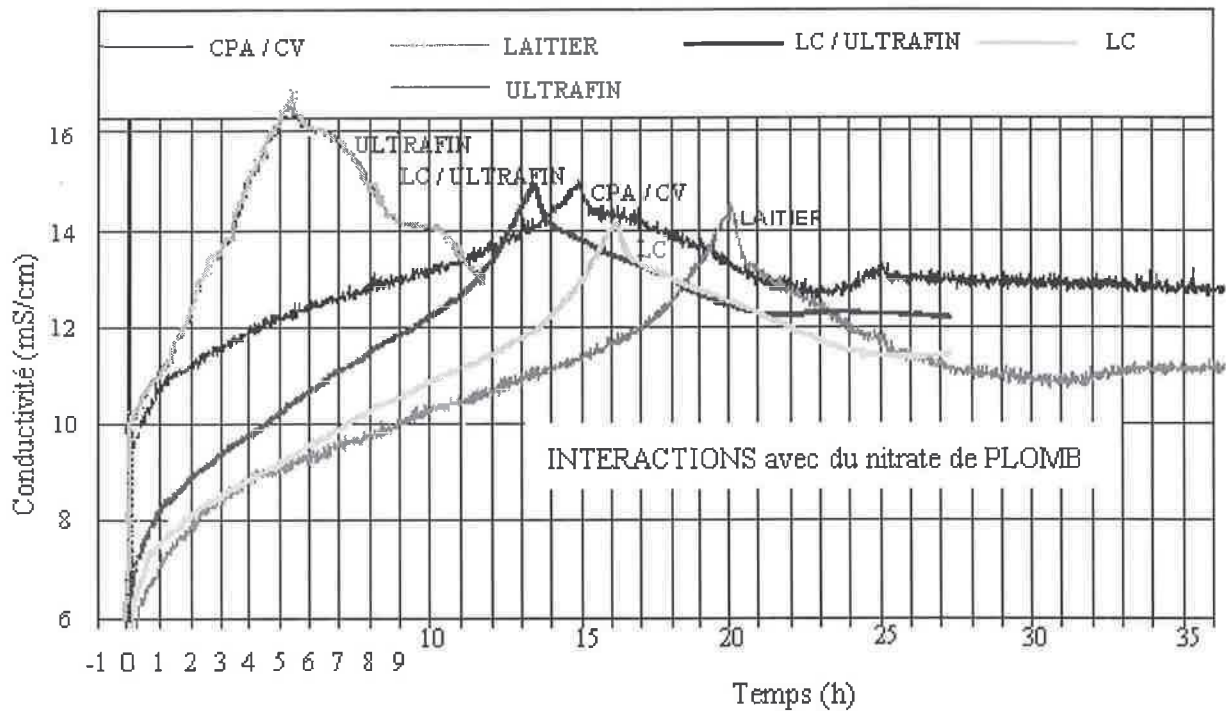


Figure 45. : Interactions liants / nitrate de plomb.

Ce **ralentissement de la cinétique** sur la période dormante, conduit à proposer deux théories : La première repose sur la **formation d'un précipité plus ou moins insoluble qui empêche physiquement l'hydratation**. En effet, le plomb et le calcium ont des potentiels ioniques voisins (0.5 et 0.62), ils ont par conséquent tendance à précipiter sur les mêmes surfaces [TASHIRO, 77]. La surface des grains de liant est ainsi recouverte par des ions ou des complexes métalliques, qui forment une barrière imperméable et inhibent l'hydratation, seuls les phénomènes de diffusion restent actifs dans ces conditions [COCKE, 89].

La seconde implique **des réactions concurrentes entre hydratation et inertisation**. Les phases présentes sont consommées pour former d'autres hydrates que les

silicates de calcium hydratés ou monosulfoaluminates habituels qui intègrent **le nitrate de plomb**. Il y a compétition entre les réactions d'hydratation des ciments et les réactions de stabilisation, tant que les phases polluantes sont présentes en solution. L'étude des réactions d'hydratation des ciments portland [JAWED, 83] a montré que les métaux lourds présents lors de l'hydratation forment des oxoanions complexes ou de sels de calcium (Cf. diagramme de spéciation en annexe 5). Ces réactions modifient les concentrations en ions calcium et hydroxydes de la solution et par conséquent la cinétique des réactions d'hydratation.

L'analyse ponctuelle des suspensions devrait permettre d'expliquer les différences observées et **d'approcher les mécanismes de stabilisation** mis en jeu lors de l'immobilisation des polluants. Comme nous l'avons indiqué dans la partie décrivant la méthode expérimentale, nous effectuerons ces essais sur un nombre réduit de formulations. Les deux tests de lixiviation utilisés pour évaluer la capacité de fixation des liants ont donné des résultats discordants sur les formulations au LAITIER associées au bichromate de sodium. Nous avons donc choisi de retenir deux liants LAITIER et un liant CPA pour caractériser le mode de fixation du chrome.

VI. CINETIQUE D'HYDRATATION ET MECANISMES DE FIXATION DES LIANTS POLLUES PAR DU BICHROMATE DE SODIUM.

Les résultats ci-dessous concernent les liants **CPA**, **ULTRAFIN** et **LAITIER** associés au **bichromate de sodium** à raison de **0.024 mol/Kg liant**. Ce taux de pollution est un compromis entre les impératifs techniques des moyens de mesure utilisés (limites de détection) et les taux de pollution rencontrés sur des déchets réels. La conductimétrie (figure 46) nous a permis d'**approcher de manière globale les modifications** apportées par le bichromate de sodium¹ et de définir des échéances d'observation (1mn, 2h30, 6h, 12h et le maximum de conductivité). La caractérisation des suspensions nous permet de **comprendre les phénomènes mis en jeu**, et le cas échéant, de **valider les hypothèses émises** lors de l'étude de la conductivité des suspensions. Pour simplifier la méthodologie expérimentale, nous considérons que chaque suspension est la réunion d'une partie solide et d'une partie solution, qui sont scindées par filtration, puis analysées séparément².

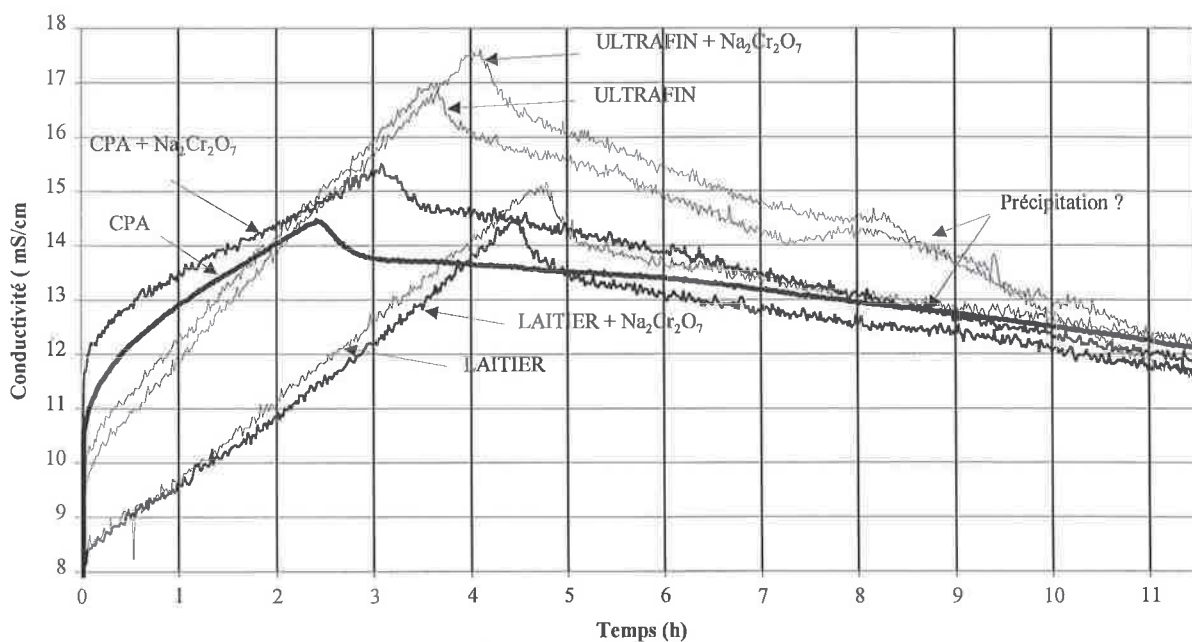


Figure 46. : Conductivités des liants **CPA**, **ULTRAFIN** et **LAITIER** associés au **bichromate de sodium**.

¹Les résultats complets de conductimétrie sont dans le chapitre III § V

²Voir le mode opératoire détaillé au chapitre III § 3.2.1, tous les essais sont triplés.

Les cellules contiennent **initialement 6 mmol/l de Chrome hexavalent**. Quelle que soit l'échéance et le liant utilisé, les dosages indiquent que le chrome est toujours présent sous sa **forme hexavalente**.

Pour les trois liants, les tracés des **concentrations en sodium** des références et des formules polluées sont parallèles et distants de 6 mmoles/l. Cette différence correspond à la quantité d'ions sodium apportée par la solution de bichromate de sodium (figures 47, 63, et 71). Avec les liants testés, la partie sodium du polluant reste en solution sur les 12 heures de l'essai.

6.1. Suspensions avec du ciment portland : CPA.

6.1.1. Analyse des filtrats des suspensions.

Une **baisse** des ions chromate en solution de **0.67 mmol/l** est enregistrée dès la première minute (figure 47) ; la nature du précipité chromé formé à cet instant devra être déterminée. Sur une seconde période bornée par les points de mesures 1mn, 6h, la **concentration en chrome VI reste bloquée** au voisinage du **seuil de précipitation initial**. La troisième phase est caractérisée par une **consommation progressive du chrome VI en solution**, 2 mmol/l de chrome sont précipités en six heures (figure 47), les hydrates impliqués dans cette réaction devront être caractérisés. Cette dernière réaction correspond à la chute de conductivité mise en évidence sur la suspension avec bichromate à partir de 6 heures (figure 46).

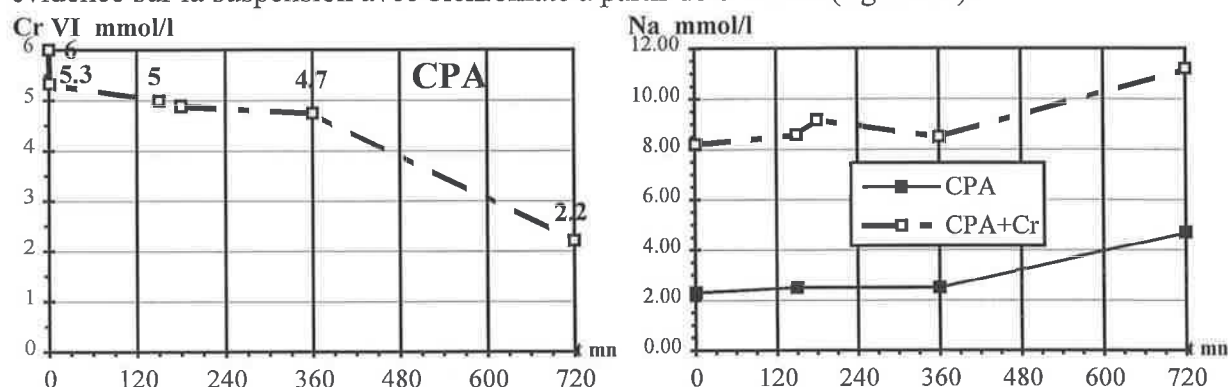


Figure 47. : Concentration en ions **Chrome et Sodium** des suspensions polluées **CPA / Na₂Cr₂O₇.2H₂O**.

Dès le début de l'expérience la solution est déficitaire en ions calcium (figure 48), cette différence persiste jusqu'au point de mesure 6h, elle est rattrapée parallèlement à la seconde phase de précipitation du chrome. Deux hypothèses peuvent nous

permettre de formaliser le manque de calcium initial : le composé formé dans les premiers instants est un sel mixte calcium / chrome qui mobilise les ions calcium libérés ; ou bien la dissolution du clinker et/ou celle du gypse sont inhibées, le passage en solution des ions calcium est alors plus lent que sur la référence.

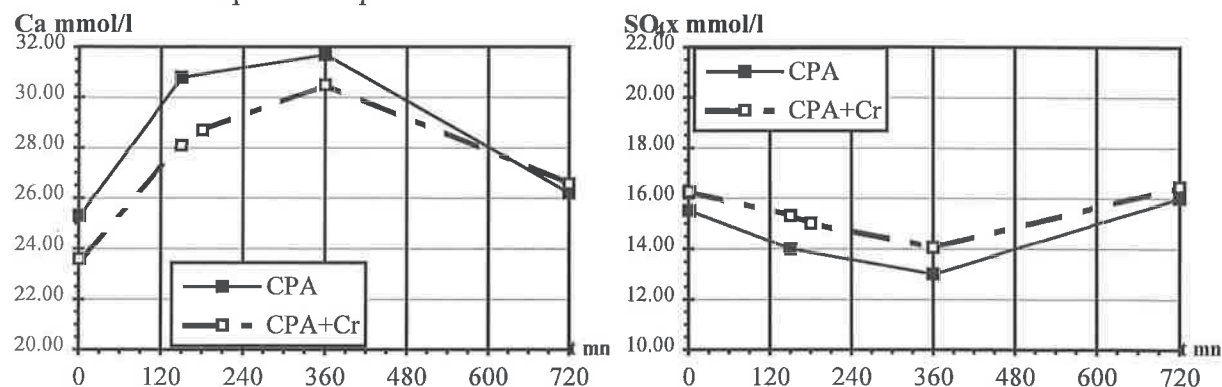


Figure 48. : Concentration en ions **Calcium** et **Sulfate** des suspensions polluées CPA / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La concentration en ions sulfate de la suspension polluée est toujours supérieure (+ 1 mmol/l) à la référence (figure 48). Cet excès d'ions sulfates, nous permet d'éliminer l'hypothèse d'une action du polluant sur la dissolution du gypse.

En théorie, les ions sulfates devraient être consommés par la formation d'ettringite, leur excès en solution implique donc la non-formation de l'ettringite ou bien la substitution d'une partie des ions sulfate incorporés dans les hydrates par des ions chromate. Ce type de modification a été observé par différents auteurs [TASHIRO, 79, POELLMANN 93].

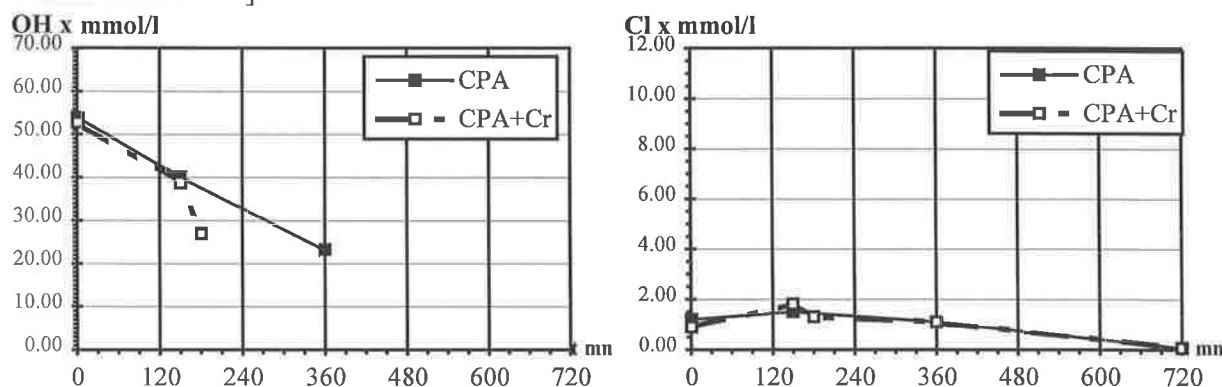


Figure 49. : Concentration en ions **Hydroxyle** et **Chlorure** des suspensions polluées CPA / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La concentration en hydroxydes de la suspension polluée devient inférieure à la référence (figure 49) après 2h30. Ceci indique la précipitation de formes hydroxydes ou

une inhibition de la dissolution du clinker. La concentration en chlorures n'est pas modifiée par la présence du bichromate de sodium.

6.1.2. Caractérisation de la partie solide de la suspension.

Le thermogramme ATD nous informe sur l'évolution de l'hydratation du liant et sur la cinétique de précipitation du chrome (figure 50). A une échéance de 1mn, quatre hydrates sont théoriquement présents : ettringite, CSH, gypse et sel de chrome pour la forme polluée.

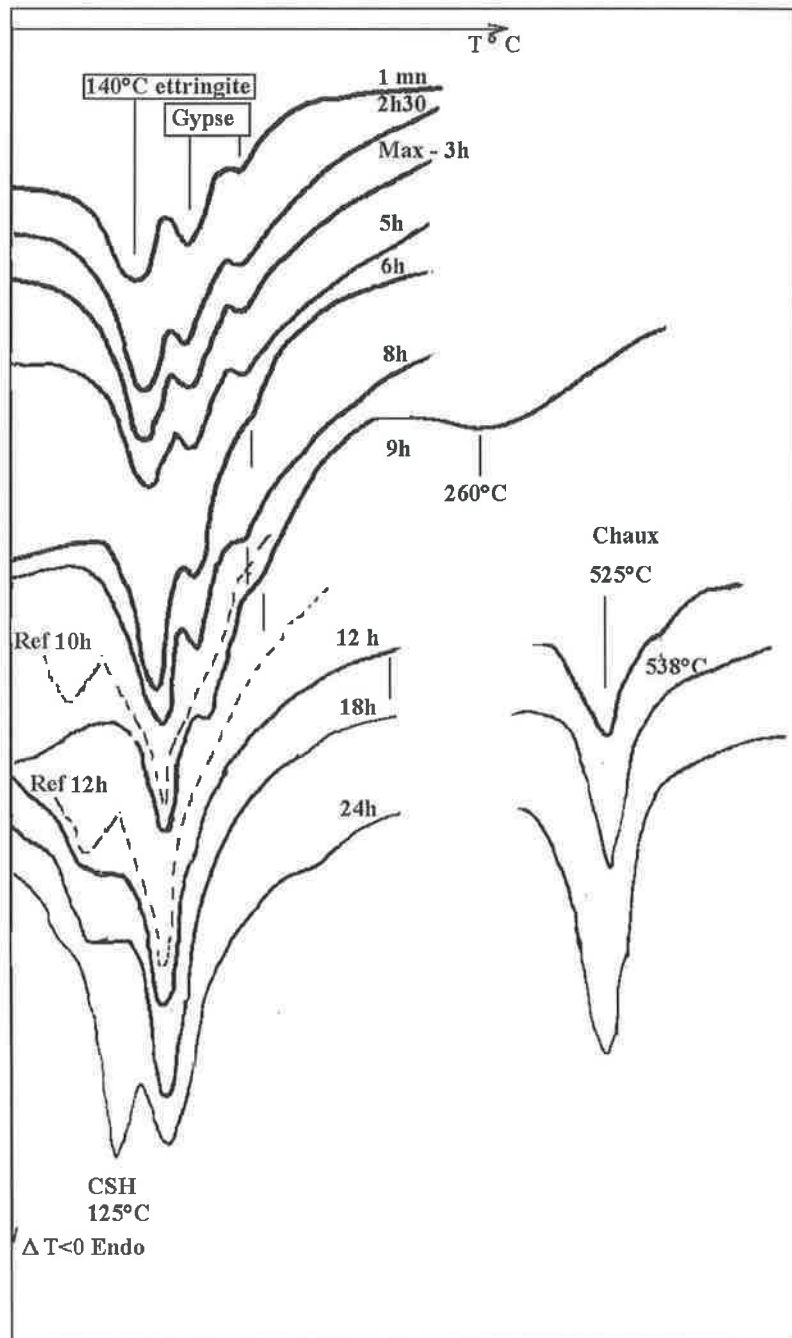


Figure 50. : Thermogrammes ATD des cakes de filtration du CPA avec bichromate de sodium.

En pratique entre 0 et 8h, la présence de deux hydrates est mise en évidence (figure 50), l'ettringite (140°C) formée est représentée par des pics d'amplitude croissante, le gypse consommé par les réactions d'hydratation est au contraire caractérisé par des pics décroissants (160°C, 180°C). Sur cette période la formation d'ettringite est favorisée par la présence de bichromate de sodium, cette différence se résorbe sur les échéances ultérieures. L'hydratation des silicates de calcium conduit à la formation de CSH (125°C) et de portlandite (525°C). Le mode de formation des CSH est influencé par la présence du polluant, un méplat remplace le pic hydrate sur les thermogrammes avec bichromate, pour toutes les échéances avant 18h. D'autres auteurs [ROY 92, COCKE, 94] assimilent la fixation du chrome à une réaction d'incorporation dans le gel CSH.

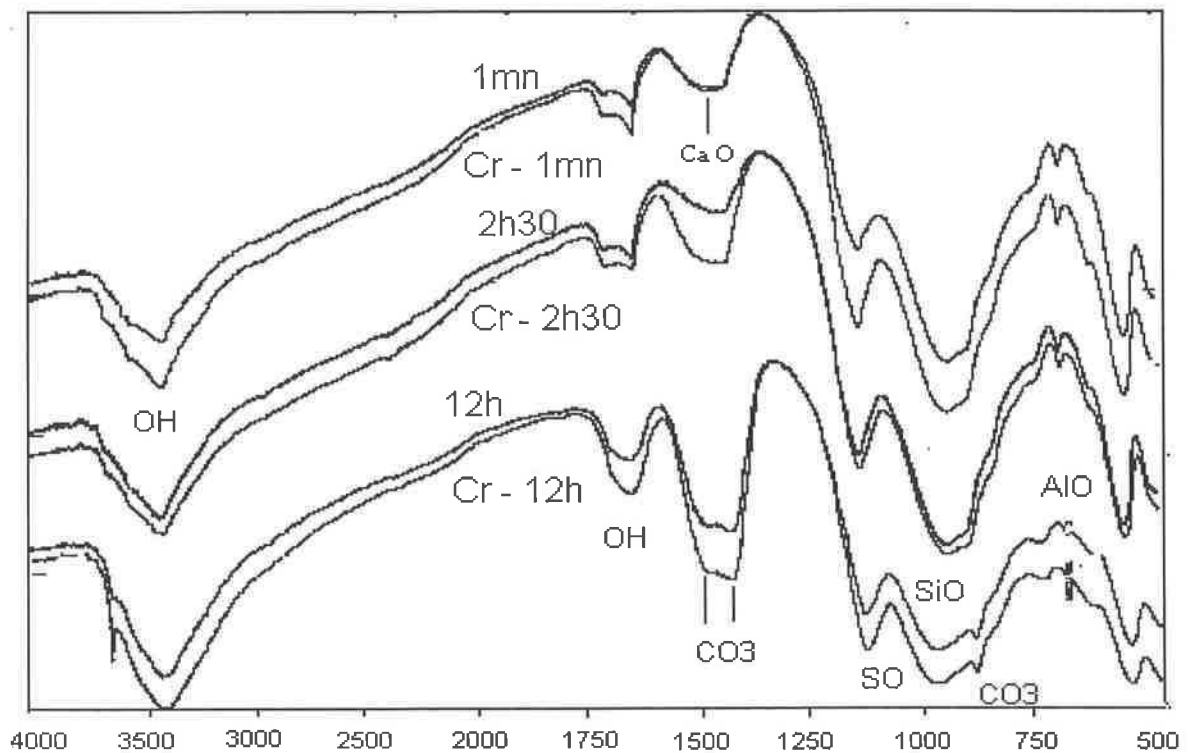


Figure 51. : Spectrogrammes FTIR du cake de filtration CPA HP / Bichromate de sodium.

Le spectre infra-rouge montre pour toutes les échéances une augmentation de l'absorption en présence de polluants (figure 51). A une échéance de 12h, une quantité importante d'ions chromate ne se trouve plus en solution (4 mmol / l consommés), la comparaison des spectres infrarouge des parties solides fait ressortir les différences suivantes :

- l'épaulement Al-O à 670 cm^{-1} n'est plus visible en présence de bichromate de sodium.

- les bandes des liaisons Carbonates ($1420, 1480\text{cm}^{-1}$) et Si-O (970cm^{-1}) sont modifiées.
- un pic marque nettement la bande O-H ($3\,640\text{cm}^{-1}$) au lieu d'un simple épaulement sur le spectre de référence. L'analyse thermique différentielle indique aussi cette modification.

La caractérisation de la partie solide de la suspension, nous permet de conclure à une modification des liaisons carbonate, aluminates et silicium des hydrates CPA. Les résultats indiquent une formation avancée de la portlandite en présence de bichromate de sodium.

6.1.3. Essais complémentaires.

Pour confirmer la cinétique de précipitation du chrome, nous avons repris l'essai en augmentant la quantité de polluant (0.056 mol/kg de liant soit une eau polluée avec une concentration en chrome de 14 mmol/l). A chaque échéance, après avoir filtré la suspension et récupéré la solution, nous avons rincé la fraction solide avec 250ml d'eau permutée. La partie solution de la suspension et l'eau de lessivage recueillie, sont analysées pour évaluer la quantité de chrome précipité suite à l'ajout du liant, et la solubilité des précipités formés.

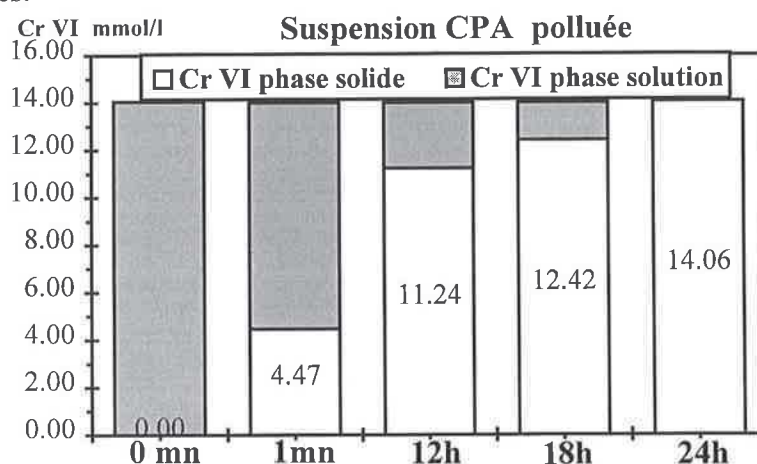


Figure 52. : Suspensions CPA HP / Bichromate de sodium filtrées, évaluation du Cr VI fixé.

La tendance déjà observée (figure 47) sur l'évolution de la concentration en chrome VI se vérifie. L'ajout du liant CPA HP à une solution de bichromate de sodium conduit à la précipitation du chrome. A une échéance de 24h, la concentration de chrome VI en solution est tombée à 0.04 mmol/l soit 0.3% de la concentration initiale (figure 52).

En valeur absolue, la quantité de chrome mobilisée par un lessivage à l'eau permutée du résidu solide **après 12h** d'hydratation (1.46 mmol/l) **est plus forte** que celle obtenue sur un solide **après 1mn** d'hydratation (0.6 mmol/l). (figure 53) Elle est en revanche **constante**, si les **résultats sont ramenés aux quantités relatives** de chrome présentes dans la partie solide à ces échéances ($1.46/11.24 = 0.6/4.47$) ; la solubilité du précipité contenant du chrome est constante sur la période 1mn, 12h..

Les concentrations mobilisées par le lessivage à l'eau permutée de la partie solide (figure 53) sont ensuite très faibles sur les échéances 18 et 24h, 0.07 à 0.04 mmol/l (1.8 ppm), la solubilité du précipité formé dépend de l'échéance, elle devient minimale à partir de 18h. Le **chrome n'est pas simplement déposé sous une forme soluble** dans la matrice. Il convient de vérifier s'il est présent sous **une forme insoluble** ou si les précipités qu'il forme sont **encapsulés par les produits d'hydratation** de la matrice.

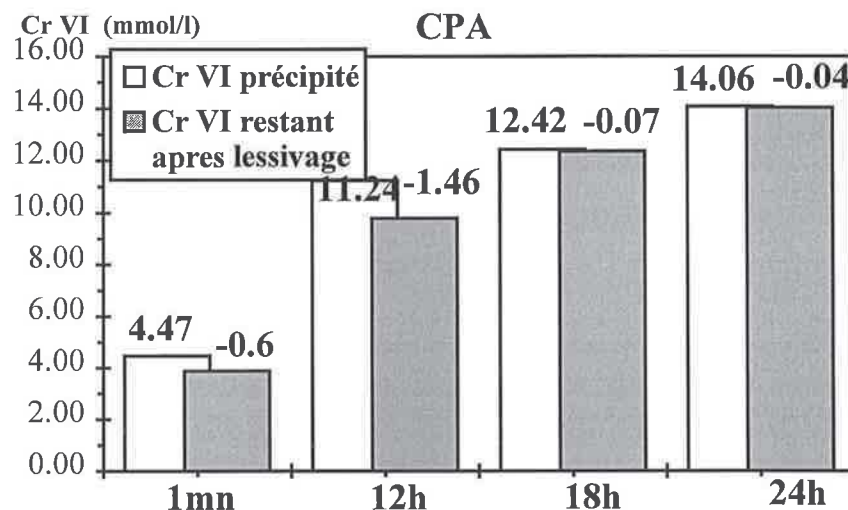


Figure 53. : Solubilité du précipité de chrome formé en fonction du temps.

Les diffractogrammes X de la partie solide des suspensions confirment les informations apportées par l'analyse des solutions. Un chromate de calcium, $\text{Ca}_3[\text{CrO}_4]_2$, du monochromoaluminate $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CrO}_{10} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ et de la chromo-ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{O}_{18} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ sont mis en évidence. D'autres formes chromées présentent une phase qui coïncide ponctuellement avec le spectre de la forme polluée, nous ne les avons pas retenues (figure 54).

La comparaison des diffractogrammes ciment pollué et référence à une échéance de 24h apporte de nouveaux éléments sur la modification des réactions d'hydratation. En présence de bichromate de sodium : l'intensité des pics ettringite est plus

faible alors que la consommation de C3A reste identique à la référence, la consommation de C3S est amplifiée et la quantité d'amorphe diminue (figure 54).

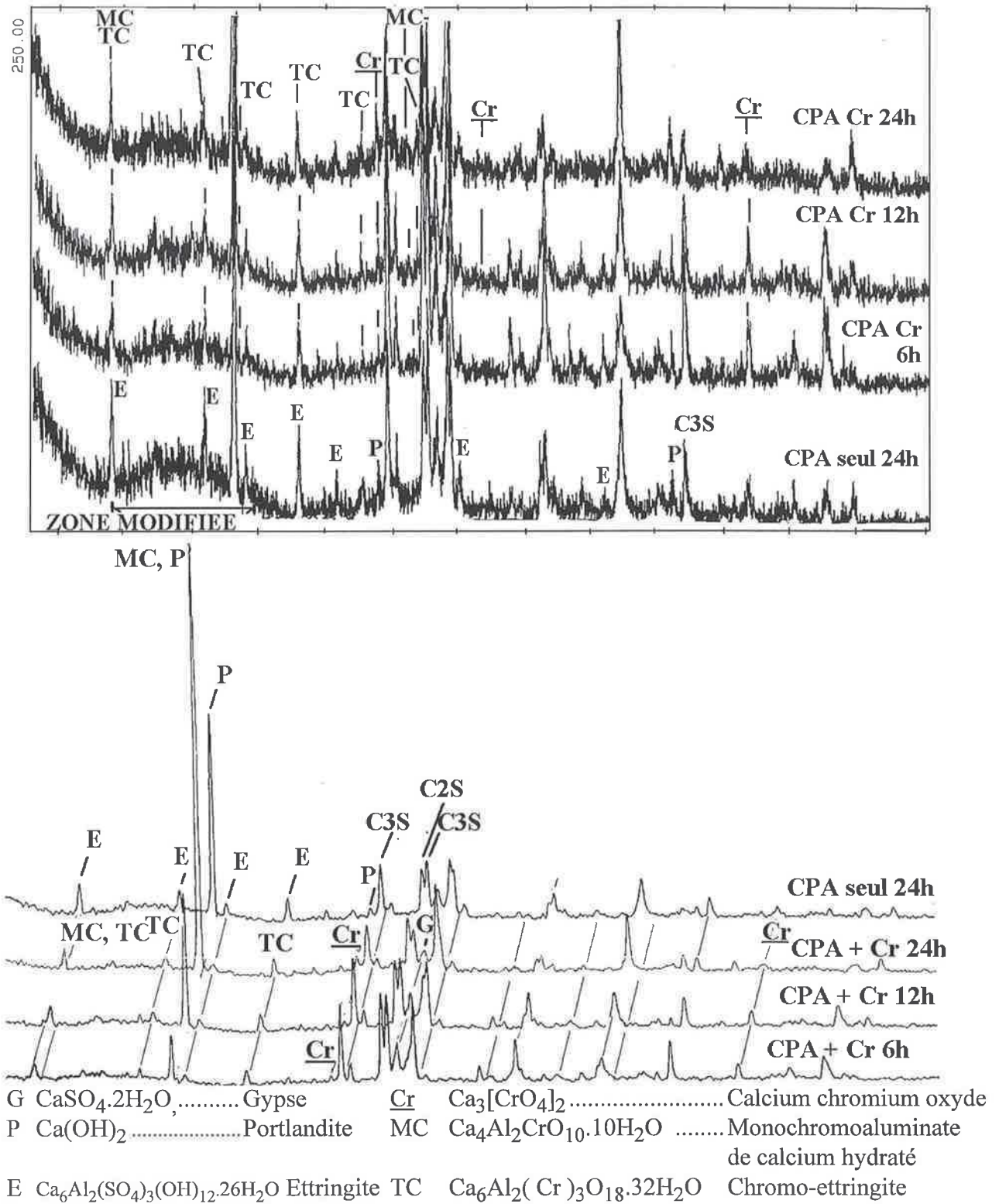


Figure 54. : DRX* de la partie solide des suspensions à des échéances de 12, 18 et 24 h.

* les diffractogrammes complets sont présentés dans l'annexe 5

L'observation au microscope électronique à balayage des fractions solides des suspensions, couplée à une analyse des éléments présents par microsonde confirme les résultats précédents sur la modification des réactions d'hydratation.

L'ettringite qui cristallise sous forme d'aiguilles est présente en quantité moins importante sur la forme polluée (figures 55 et 56). Les aiguilles d'ettringite germent préférentiellement à la surface des plaques de chaux, ou en oursin autour d'un noyau (figure 58). Cette dernière forme de cristallisation est reliée par KURDOWSKI [83] à la formation d'ettringite substituée.

La référence comporte également un mode distinct de cristallisation de l'ettringite, celui-ci se présente sous la forme d'enchevêtrements désordonnés d'aiguilles, et est caractéristique des milieux déficitaires en chaux [JAWED, 83]. Les autres essais effectués le confirment, Il reste moins de C3S sur la forme polluée que sur la référence, et il s'est formé plus de chaux et de CSH (figure 54). Le milieu est largement excédentaire en chaux, il ne comprend pas le faciès de cristallisation relatif aux milieux déficitaires.

Le mode de cristallisation de la chaux est lui aussi influencé par la présence du bichromate de sodium. Les empilements réguliers de feuillets de forme parallélépipédique (figure 59) sont remplacés par une disposition aléatoire des plaques dans un plan (figure 60).

Bien que l'échantillon observé contienne 0.3% de chrome, l'examen détaillé des hydrates présents ne permet pas de mettre en évidence des composés incluant l'élément chrome. Ceci nous amène à conclure que le chrome est présent de manière discrète dans les hydrates formés, la réponse produite par cet élément pour ce taux de pollution est inférieure aux limites de détection (dispersion d'énergie 1%). DIET [95] a fait le même type d'observation.

Pour s'affranchir des limites de détection nous avons préparé des échantillons en utilisant une solution de bichromate de sodium vingt fois plus concentrée (120 mmol de Cr / l), soit un résidu de filtration pour observation au MEB qui comporte au maximum 5.8 % de chrome en masse. Le protocole de préparation des échantillons reste inchangé, (voir c essais complémentaires). Compte tenu des dosages élevés utilisés la fraction solide inclut encore des composés chromés solubles (la partie solution est jaune).

L'observation de la matrice indique la présence d'un nouveau composé. Il cristallise sous la forme d'un feuilleté rectangulaire de 25 par 50 microns environ, et comprend les éléments calcium et chrome (figures 61, 62 et EDX).

Ce chromate de calcium est certainement le composé soluble mis en évidence lors de la préparation de l'échantillon. En effet, il est totalement absent de la seconde matrice. Cette matrice est préparée de manière identique à la première puis est soumise à des rinçages successifs pour éliminer les traces de chrome soluble (eau de lessivage non colorée).

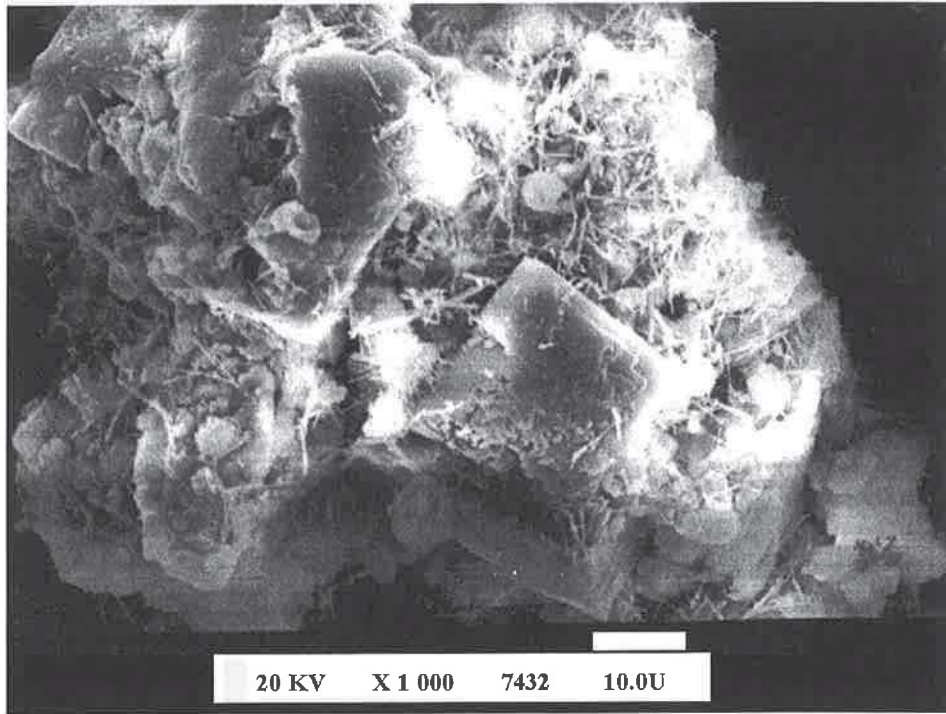


Figure 55. : MEB, échantillon CPA non pollué échéance 24h .

- ❶ plaque chaux parallélipédique ❷ champignon CSH ❸ Aiguille ettringite

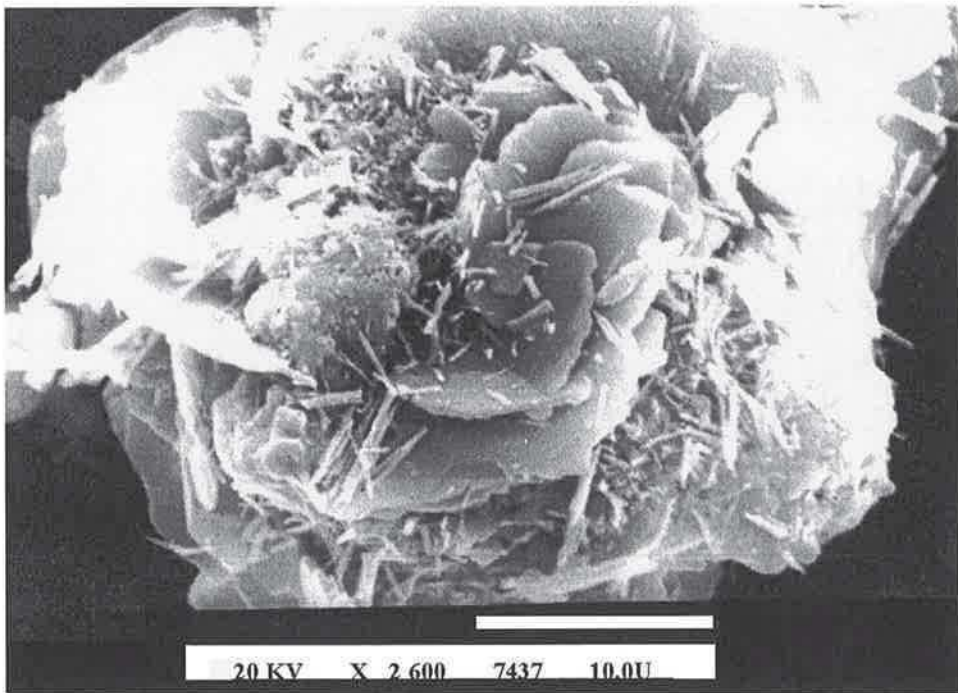


Figure 56. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium 0.3 % 24h.

- ❶ plaque chaux "rose des sables" ❷ composé spongieux ❸ Aiguille ettringite

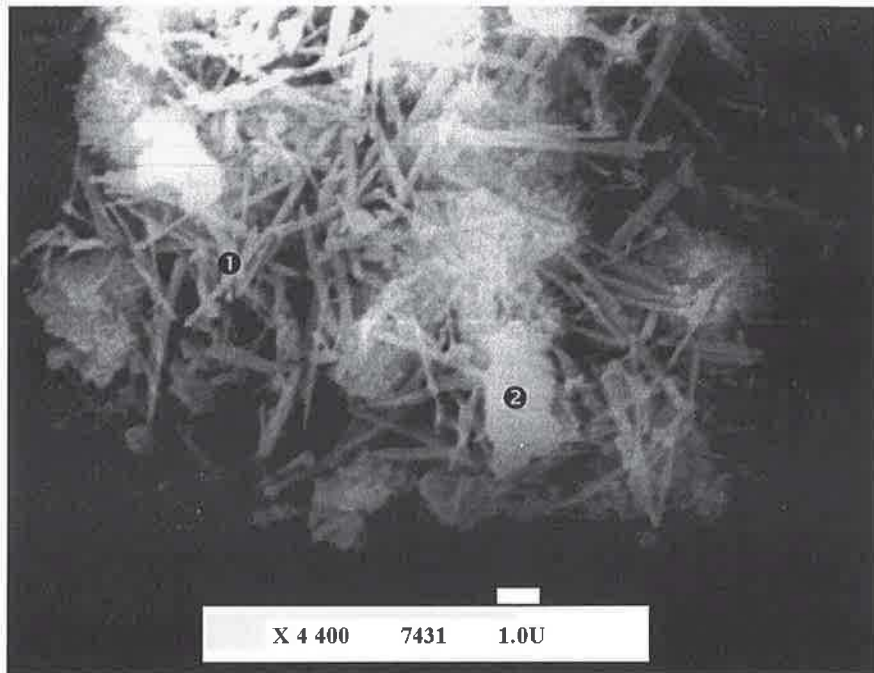


Figure 57. : MEB, échantillon CPA non pollué échéance 24h - Cristallisation désordonnée d'ettringite.

① EDX aiguille Ca + Si + Al : ettringite ② EDX support Ca - Si : C2S ou C3S

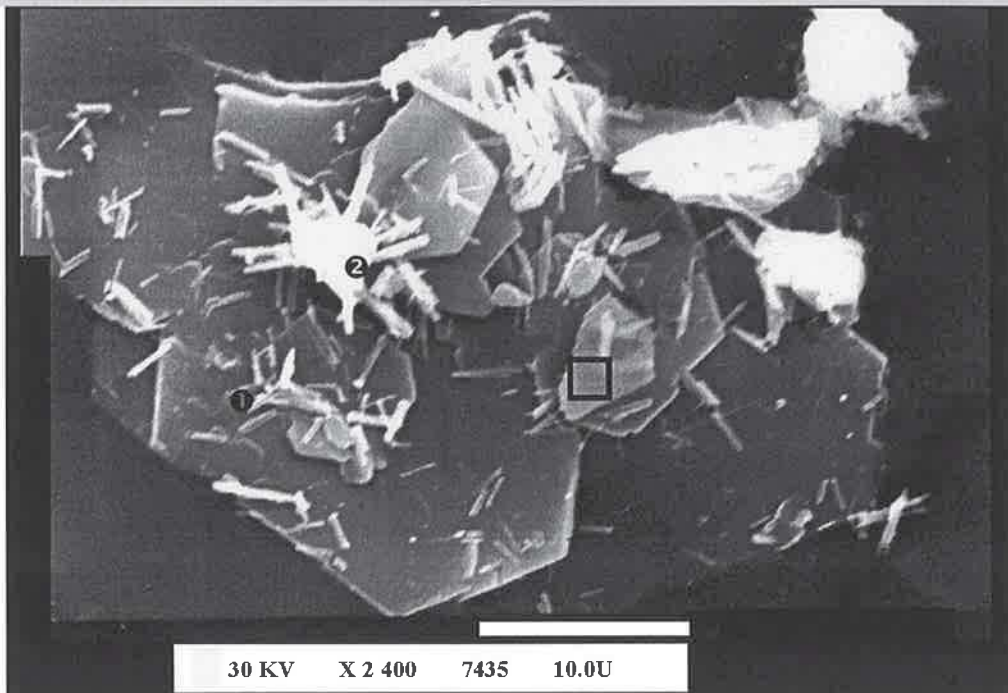
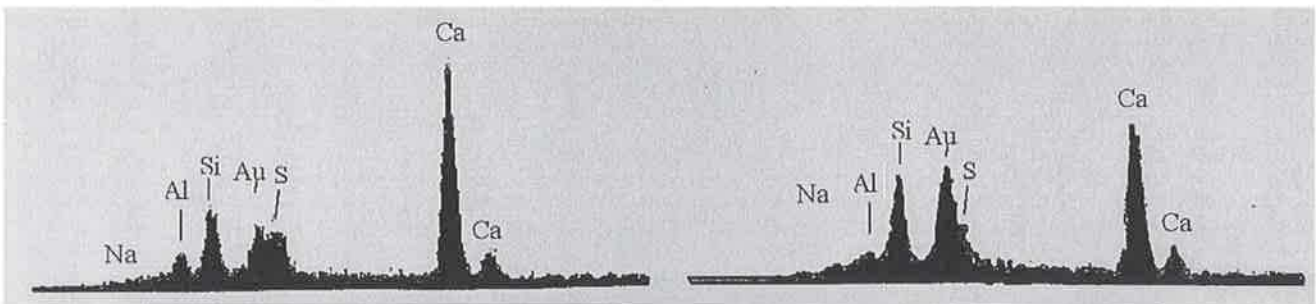
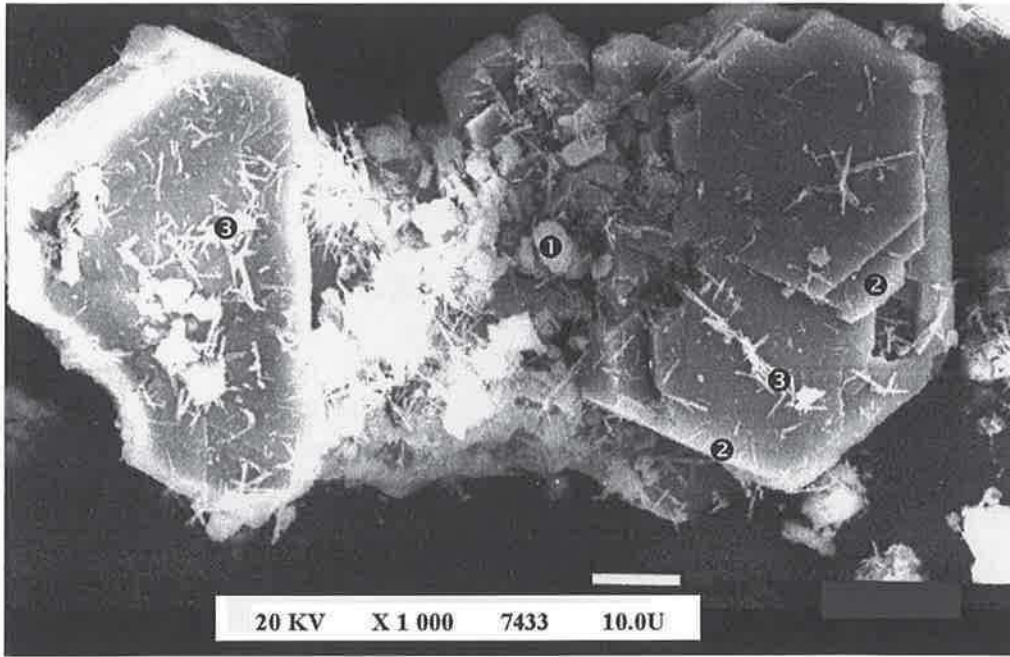


Figure 58. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium 24h.



① ettringite sur plaque de chaux ② ettringite en oursin

Figure 59. : MEB, échantillon CPA non pollué échéance 24h.

① C2S et C3S en cours hydratation ② plaques de chaux hexagonales empilées ③ ettringite

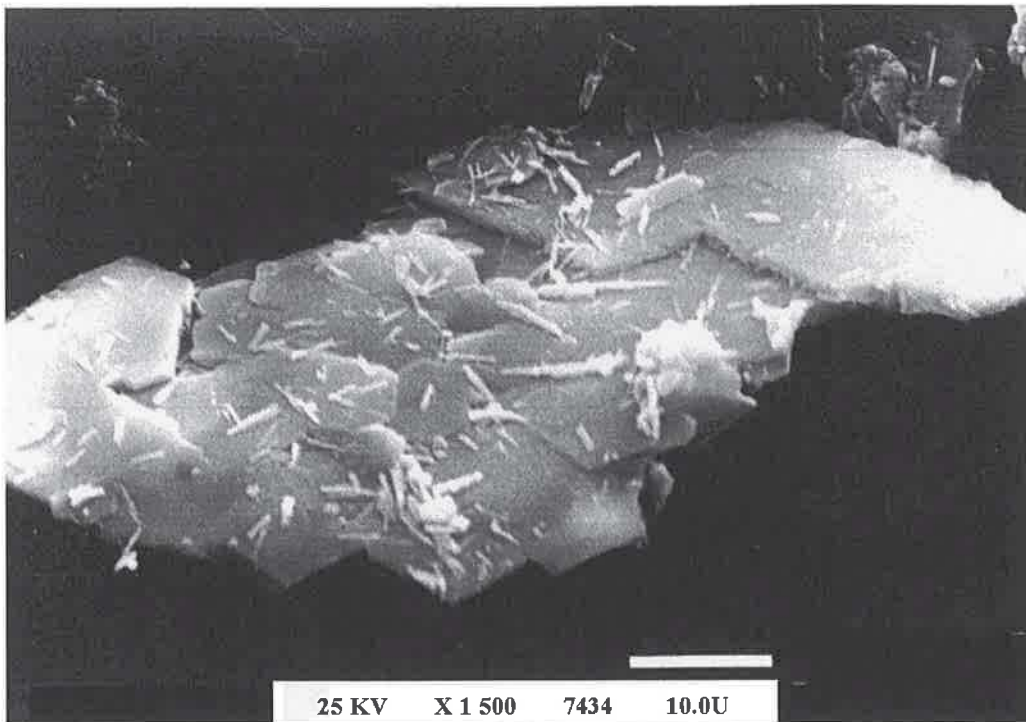


Figure 60. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium 0.3 %. 24h

① enchevêtrement plan de plaques de chaux

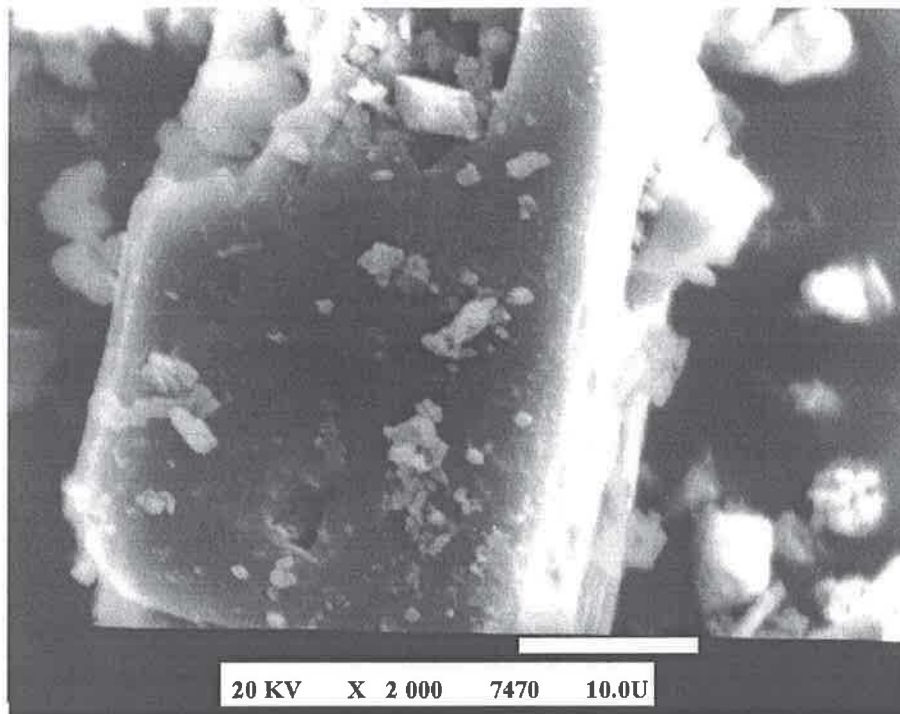


Figure 61. : MEB/EDAX, échantillon CPA et bichromate de sodium ($0.3 < [Cr] < 5.8$) 24h

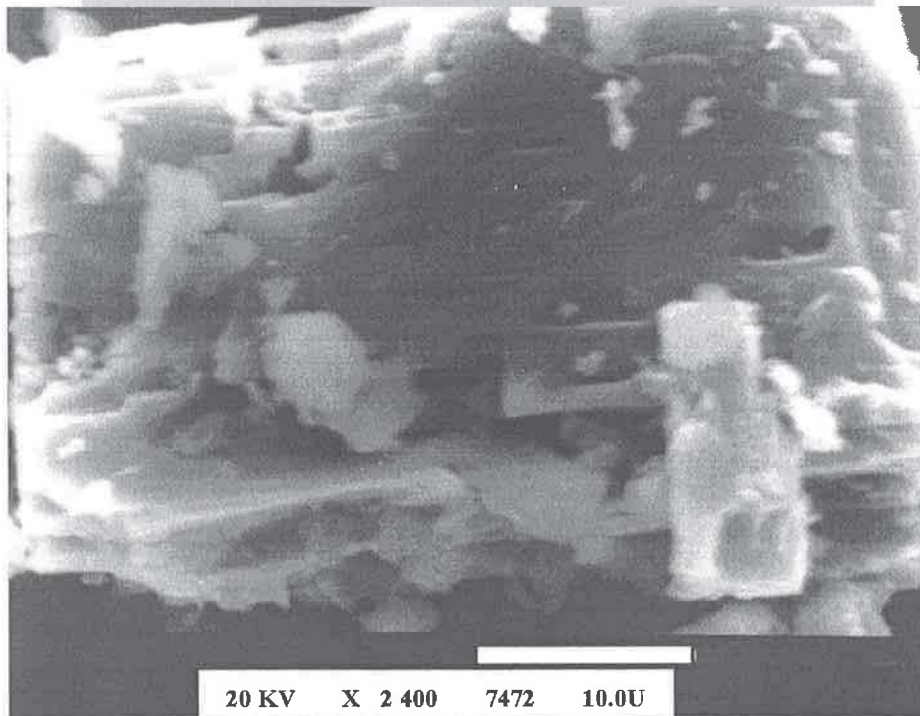
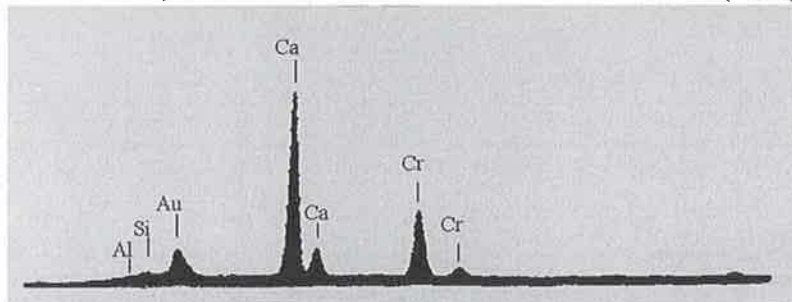


Figure 62. : MEB, échantillon CPA et bichromate de sodium ($0.3 < [Cr] < 5.8$) 24h
Feuilleté chrome / calcium.

6.2. Suspensions avec du laitier : LAITIER.

6.2.1. Analyse des filtrats des suspensions.

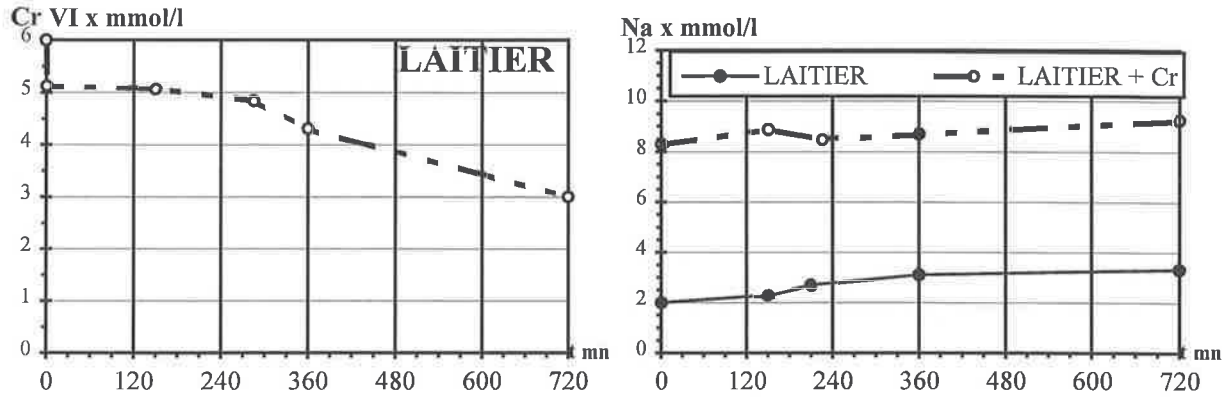


Figure 63. : Concentration en ions Chrome et Sodium des suspensions polluées LAITIER / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

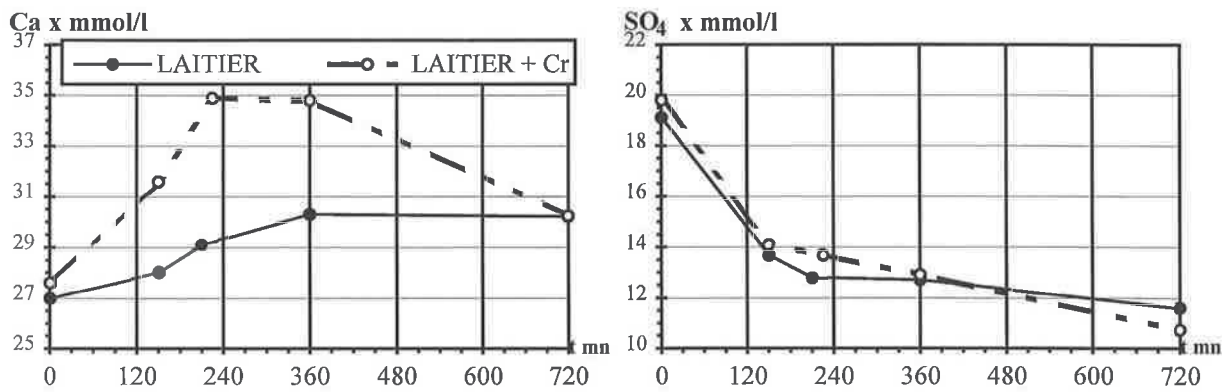


Figure 64. : Concentration en ions Calcium et Sulfate des suspensions polluées LAITIER / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

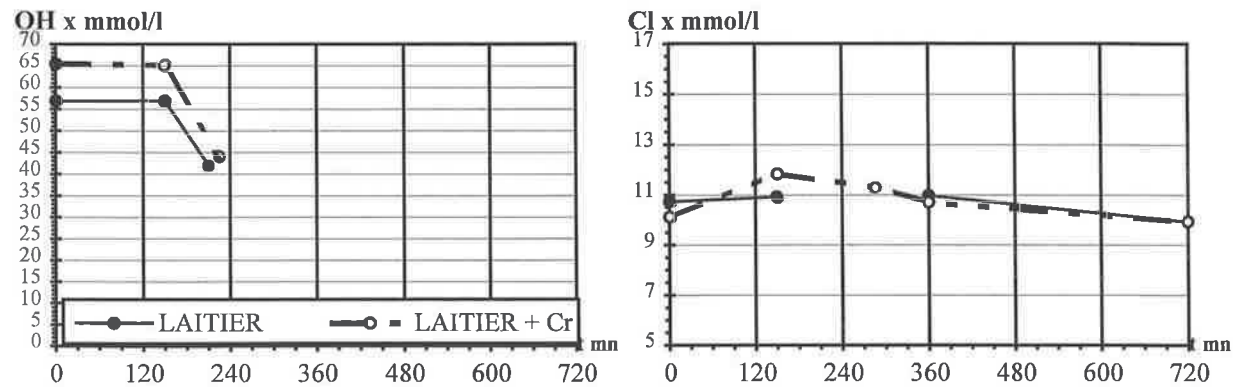


Figure 65. : Concentration en ions Hydroxyle et Chlorure des suspensions polluées LAITIER / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Comme pour la suspension à base de ciment portland, la concentration en chrome VI (figure 63) évolue selon trois tableaux. Les réactions initiales la font tout d'abord baisser de 0.86 mmol/l, elle reste ensuite stable sur une période de 4h, puis reprend une chute linéaire. La cinétique de précipitation observée sur cette dernière phase, 0.21 mmol/l par heure, est plus lente que sur une suspension à base de CPA (figure 47).

L'hydratation du liant LAITIER par une solution de bichromate de sodium modifie les concentrations des éléments présents en solution. Les concentrations en calcium, en hydroxyles et en sulfates à une moindre échelle sont majorées par rapport à celles relevées sur une suspension de LAITIER et d'eau permutée (figures 64, 65). Deux scénari sont possibles pour illustrer l'impact du polluant, soit il agit en aval en empêchant la formation des hydrates soit il agit en amont en favorisant le passage des ions en solution.

6.2.2. Caractérisation de la partie solide de la suspension.

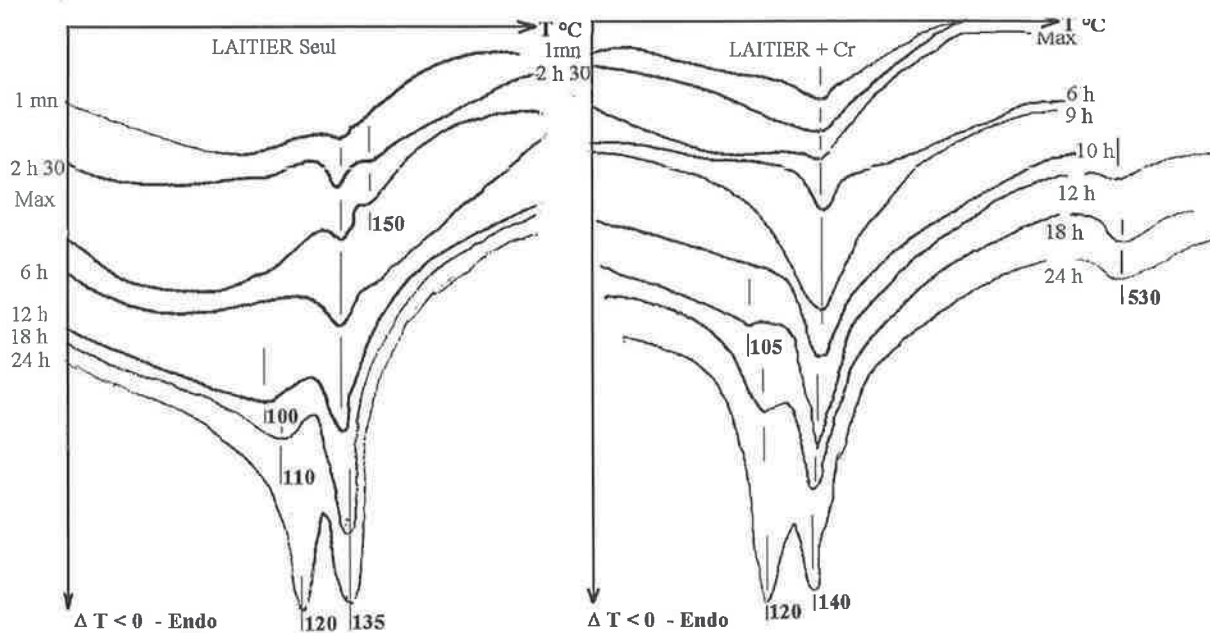


Figure 66. : Thermogrammes ATD des cakes de filtration du LAITIER avec $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Pour les trois premières échéances (figure 66), l'analyse thermique différentielle donne des thermogrammes plats. Un comparatif avec la référence à une échéance de 2h30 montre qu'il existe un déficit en hydrates, ceci appuie les observations réalisées sur la partie solution de la suspension. La quantité d'hydrates formée est moindre,

les espèces restent en solution, les concentrations ioniques (calcium, sulfates et hydroxyles) sont par conséquent majorées. Le pic caractéristique du gypse a entièrement disparu dès la première échéance, la consommation du gypse est plus rapide en présence de bichromate de sodium.

L'analyse par infra-rouge (figure 67) confirme l'hypothèse d'une inhibition de l'hydratation. Le décalage de la bande Si-O vers les grandes longueurs d'onde indique la formation de CSH. A une échéance de 10h, la forme des bandes Carbonates ($1485, 1420 \text{ cm}^{-1}$) et sulfates (1100 cm^{-1}) est modifiée et la bande AlO (670 cm^{-1}) est légèrement moins marquée.

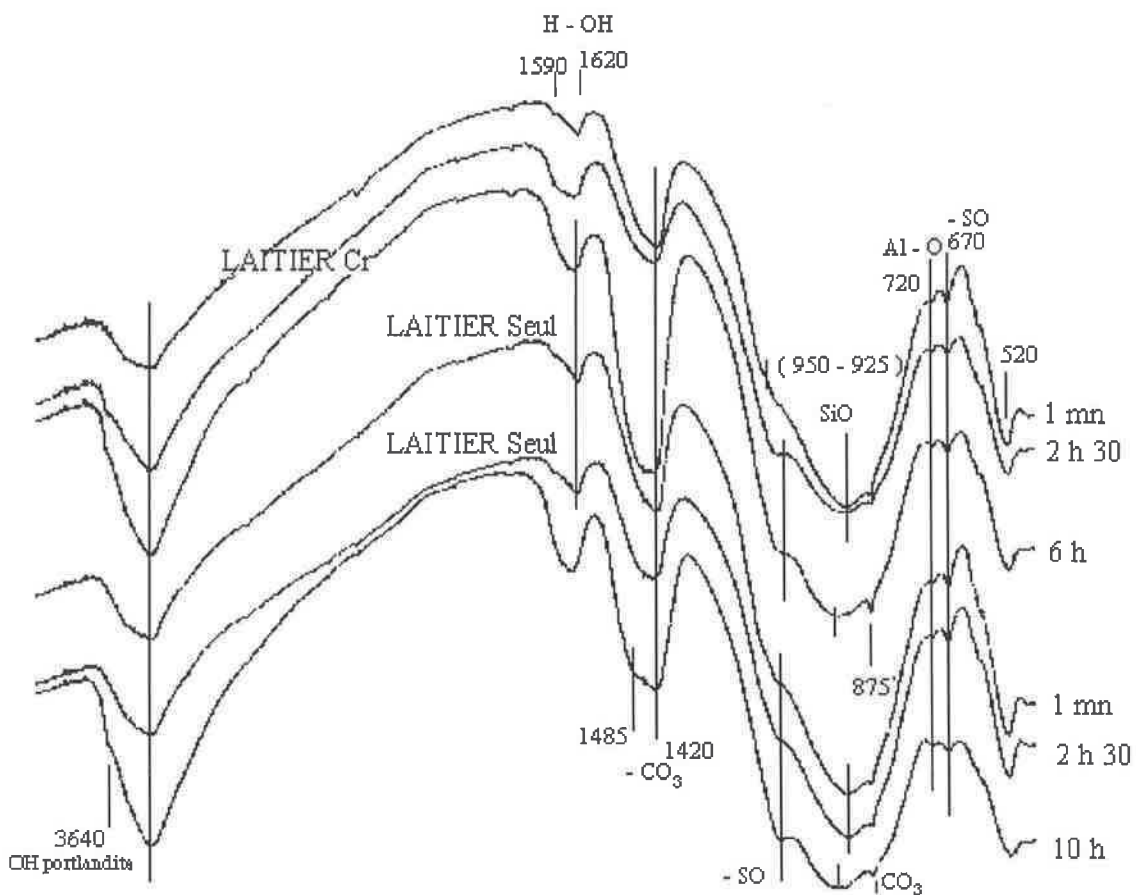


Figure 67. : Spectrogramme FTIR du cake de filtration du LAITIER / Bichromate de sodium.

Les analyses de diffractions des rayons X réalisées sur les résidus de filtration à une échéance de 1 minute (figure 68), indiquent la présence de nouveaux composés, un aluminat calcium / chrome et un chromate de calcium incorporant le chrome.

La dissolution des éléments du liant est initialement retardée par la présence du bichromate de sodium .

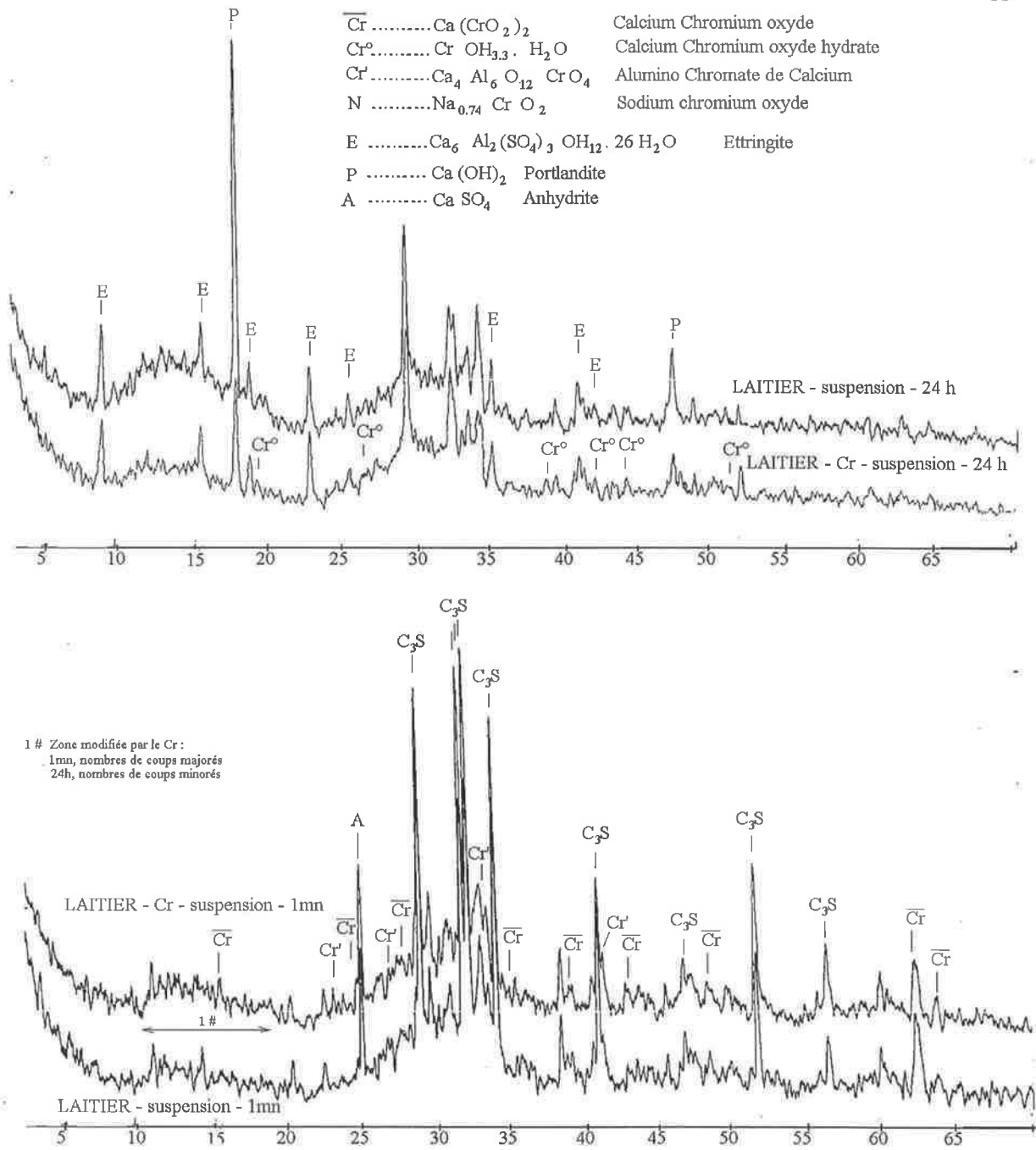


Figure 68. : Diffractogramme X^* du cake de filtration du LAITIER / Bichromate de sodium.

6.2.3. Essais complémentaires.

Comme pour la suspension de CPA, la caractérisation des suspensions est reconduite en augmentant la concentration de polluant et le temps d'analyse (0.048 mol/kg de

* les diffractogrammes complets sont présentés dans l'annexe 5

liant soit une eau polluée avec une concentration en chrome de 14 mmol/l). La tendance initiale est confirmée, la cinétique de fixation est lente et la quantité de chrome VI en solution à la fin de l'essai demeure élevée. (figure 69).

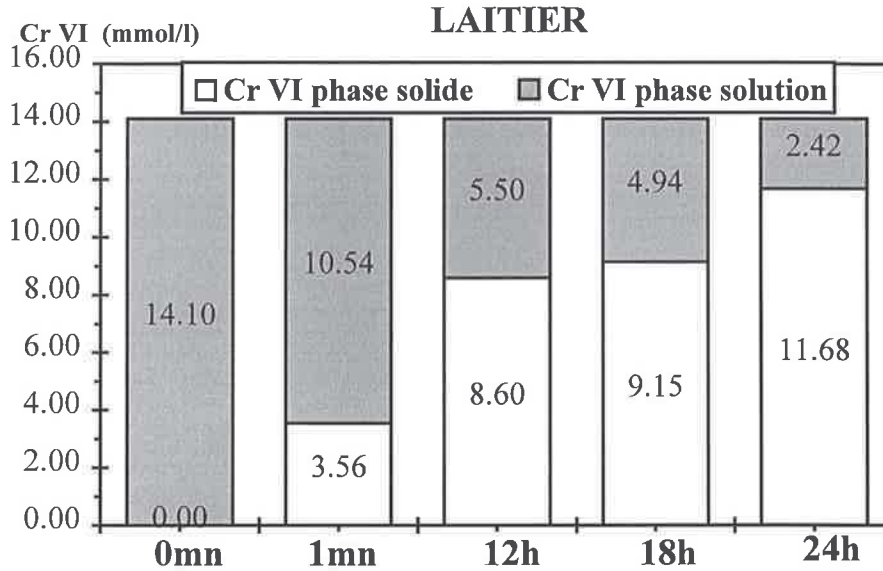


Figure 69. : Suspension LAITIER / Bichromate de sodium filtrées, répartition du Cr VI.

L'intensité du lessivage décroît dans le temps, le polluant est donc de moins en moins mobilisable lorsque l'hydratation progresse (figure 70). La cinétique de fixation du chrome par ce liant LAITIER est lente. La précipitation d'un composé chrome dans les premières minutes retarde l'hydratation. Les aluminates sulfocalciques sont influencées par la présence du polluant.

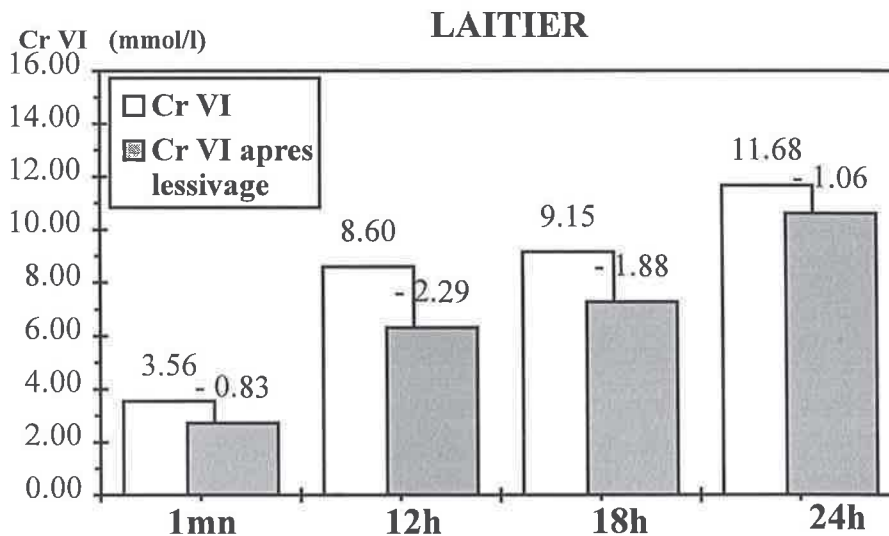


Figure 70. : Suspension LAITIER / Bichromate de sodium, solubilité du chrome VI fixé.

6.3. Suspensions avec du laitier surbroyé : ULTRAFIN.

6.3.1. Analyse des filtrats des suspensions.

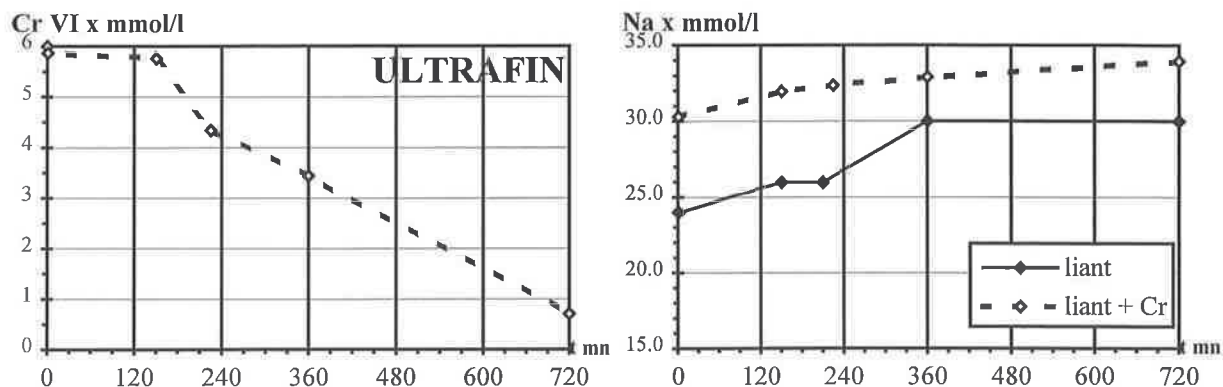


Figure 71. : Concentration en ions **Chrome et sodium** des suspensions polluées

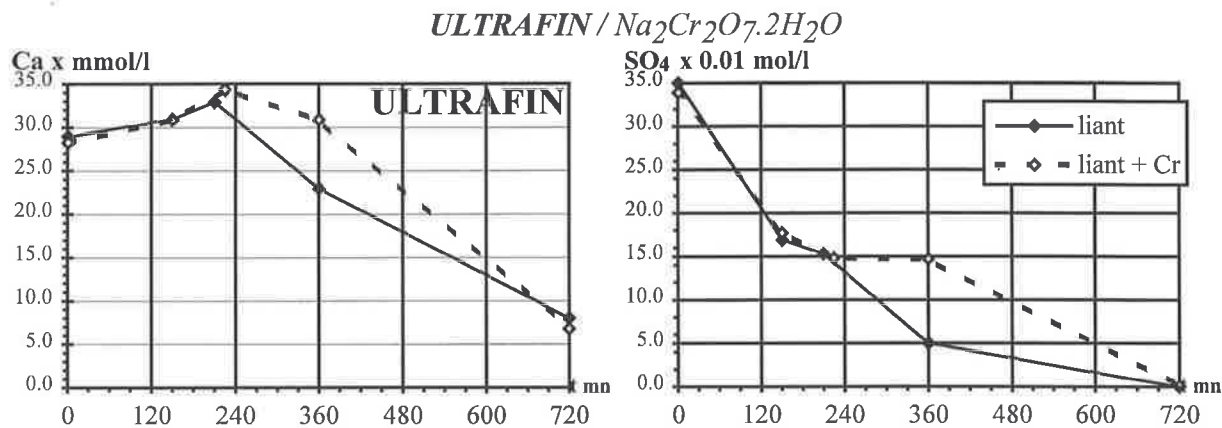


Figure 72. : Concentration en ions **Calcium et sulfate** des suspensions polluées

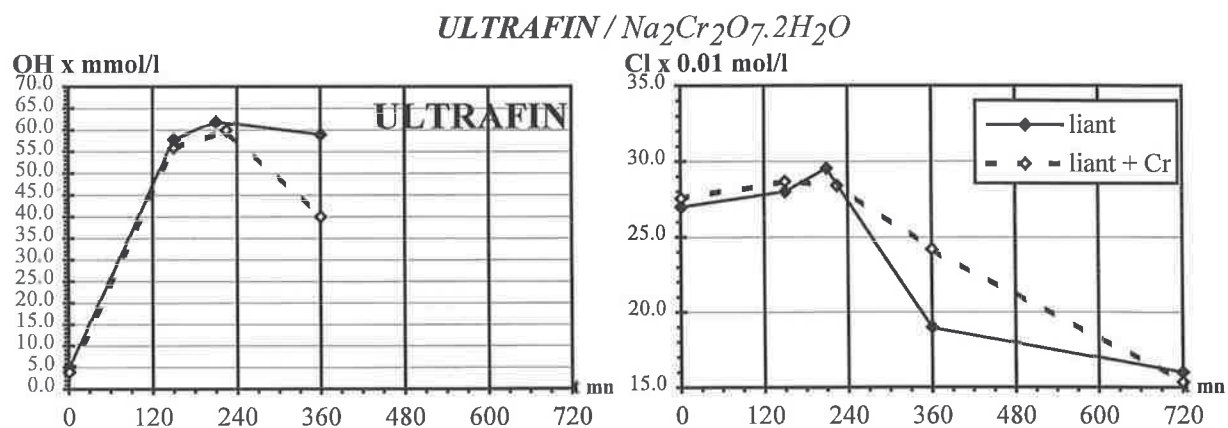


Figure 73. : Concentration en ions **Hydroxyle et Chlorure** des suspensions polluées **ULTRAFIN / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Dans le cas d'une suspension d'ULTRAFIN, la concentration en chrome VI ne baisse pas instantanément suite à l'ajout du liant (figure 71). La concentration reste stable au voisinage du niveau initial, puis à partir du point de mesure 2h30, elle chute de manière linéaire **au rythme de 0.67 mmol/l par heure**. A la fin de l'essai (échéance 12h), la suspension d'ULTRAFIN a consommé plus d'ions chrome que les deux autres testées (LAITIER et CPA).

La baisse de la concentration en chrome est simultanée avec d'autres événements. Par rapport à une suspension de liant non polluée, la solution polluée présente un excès d'ions calcium, sulfates et chlorures, associé à un déficit en ions hydroxydes (figures 71 à 73). Ces différences sont limitées dans le temps, elles se sont résorbées à une échéance de 12h.

6.3.2. Caractérisation de la partie solide de la suspension.

A une échéance de 4h (maximum de conductivité), le tracé d'analyse thermique différentielle de la pâte pure polluée (figure 74, trait fin) comporte un méplat à 120°C (eau libre ou hydrate incluant du chrome) et un pic à 135°C correspondant à l'ettringite. A cette échéance, l'amplitude des pics endothermiques est plus forte en présence de bichromate de sodium.

La tendance est ensuite inversée, puisque sur les échéances suivantes, entre 6 et 24h, les pics hydrates sont d'amplitude plus faible (120°C CSH et 135°C ettringite) sur la suspension qui comporte du bichromate de sodium.

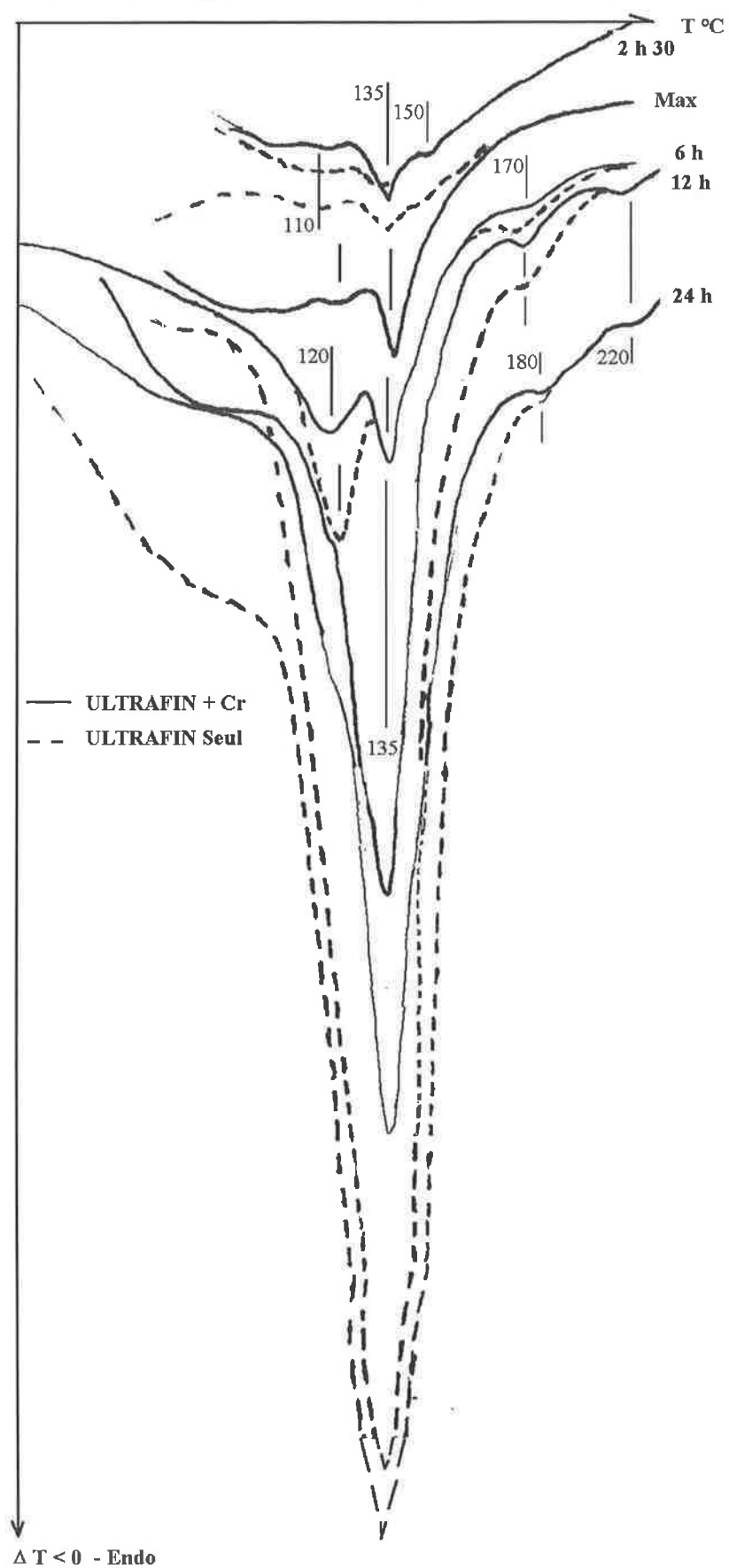


Figure 74. : Thermogrammes ATD des cakes de filtration du ULTRAFIN / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

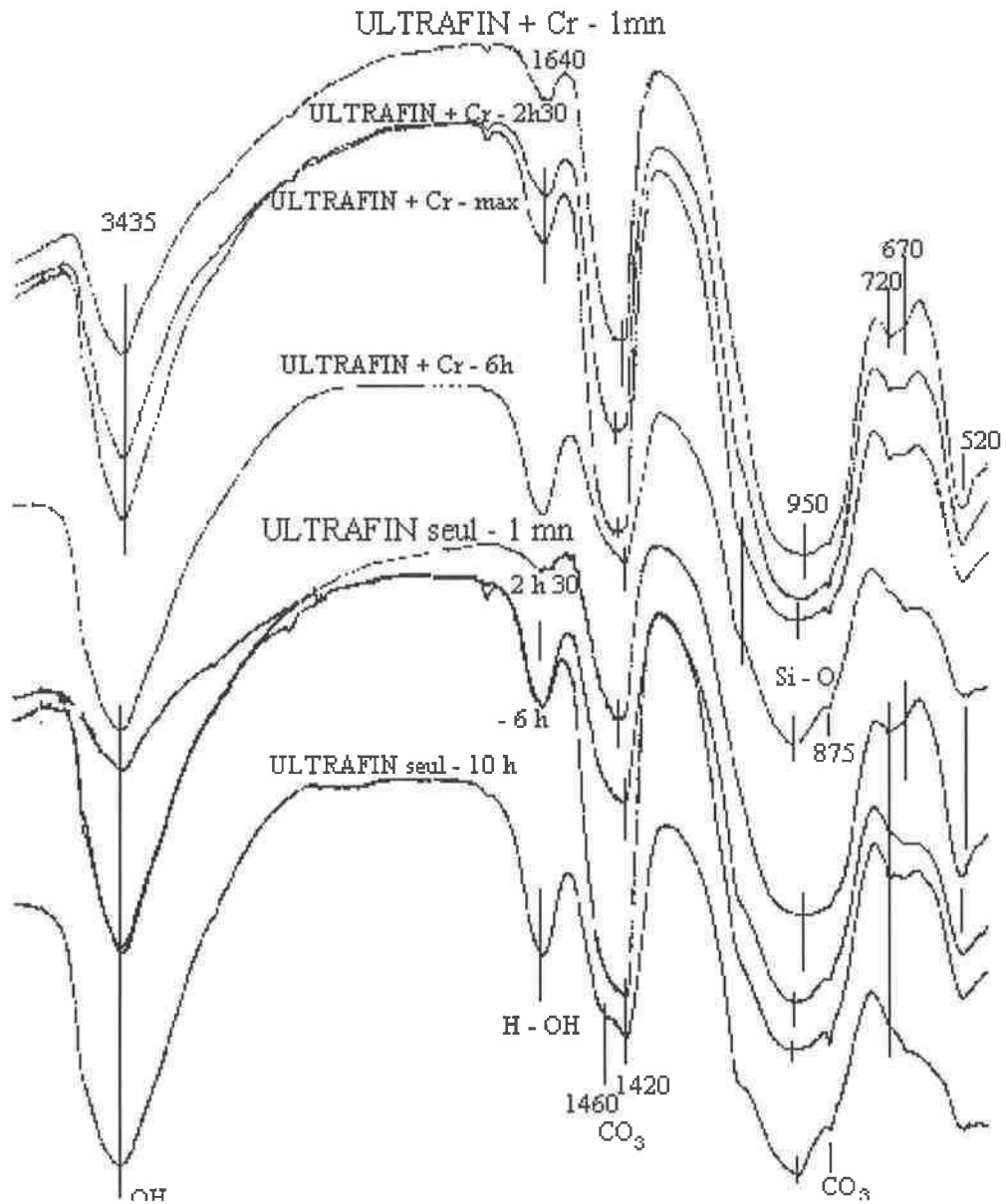


Figure 75. : Spectrogramme FTIR du cake de filtration de l'ULTRAFIN / $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A une échéance de 6 heures, la comparaison des spectres infra-rouges (figure 75) avec et sans polluant indique une modification des liaisons carbonates (1460 et 1420 cm^{-1}), Si-O (970 cm^{-1}) et Al-O (670 cm^{-1}).

6.3.3. Essais complémentaires.

Comme pour les suspensions de CPA et de LAITIER, l'essai est reconduit en augmentant la concentration de polluant et le temps d'analyse (0.048 mol/kg de liant soit une eau polluée avec une concentration en chrome de 1.4 mmol/l). La courbe se divise cette fois ci en deux épisodes (figure 76). Le chrome précipite en deux temps (initial et après

2h30), chaque période de fixation est suivie d'une période d'inertie. La concentration de chrome en solution se stabilise assez rapidement au voisinage de 0.08 mmol/l. Le précipité formé est, à partir d'une échéance de 18h, peu soluble dans l'eau permutée (0.025 mmol/l mobilisé par lessivage). (figure 77).

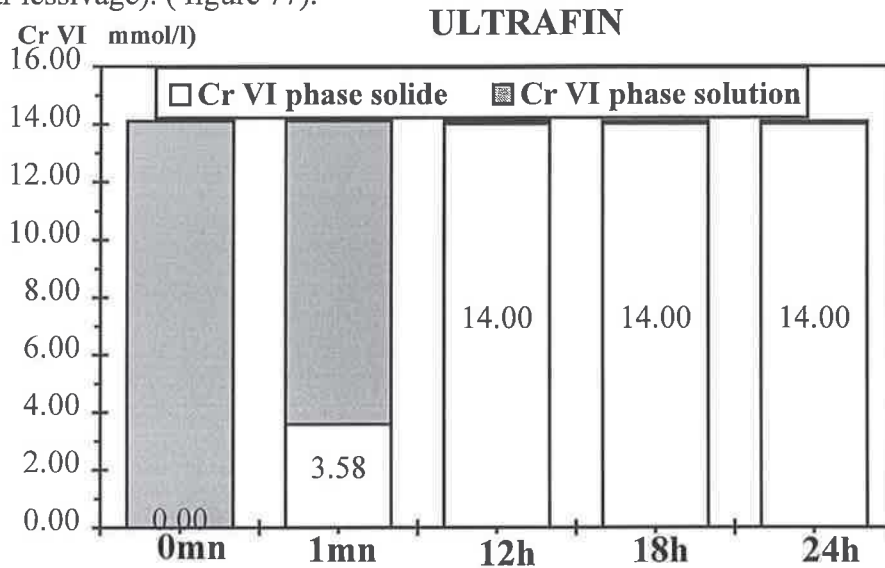


Figure 76. : Suspension *ULTRAFIN* / *Bichromate de sodium* filtrées, répartition du *Cr VI*.

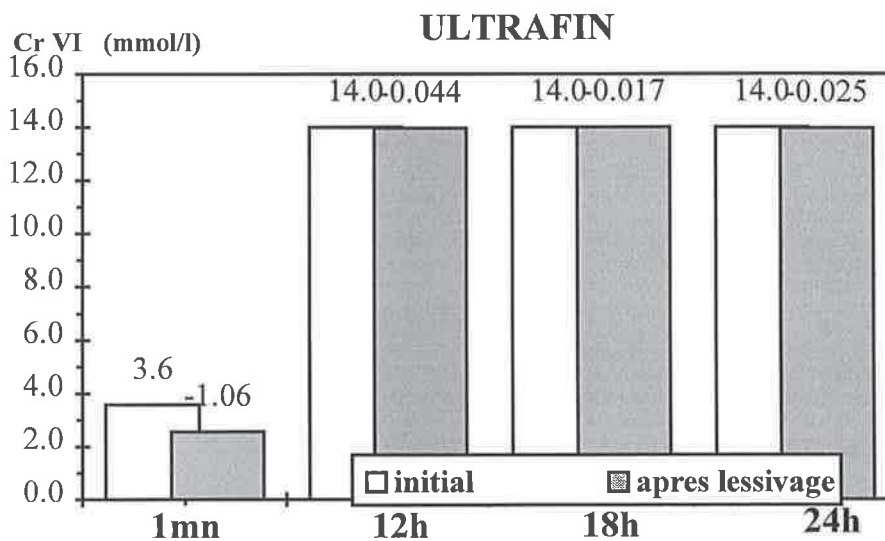


Figure 77. : Suspension *ULTRAFIN* / *Bichromate de sodium* filtrées, solubilité du *chrome VI* fixé.

Une analyse par DRX (figure 78) de la fraction solide de la suspension indique la formation de monochromoaluminate $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CrO}_{10} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ et de chromoettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{Cr}_3\text{O}_{18} \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$. Ces deux hydrates étaient déjà présents dans le cas d'une suspension CPA / bichromate de sodium. Le troisième composé mis en évidence sur la

suspension CPA, un chromate de calcium, $\text{Ca}_3[\text{CrO}_4]_2$ ne se forme pas dans le cas de l'ULTRAFIN.

Les hydrates usuels relatifs à l'hydratation du liant sont représentés. Il reste toutefois du C3A sur la forme polluée à une échéance de 24h, alors qu'il a été entièrement consommé sur la référence. La présence du polluant retarde également la formation des CSH (plus de C3S et moins de chaux).

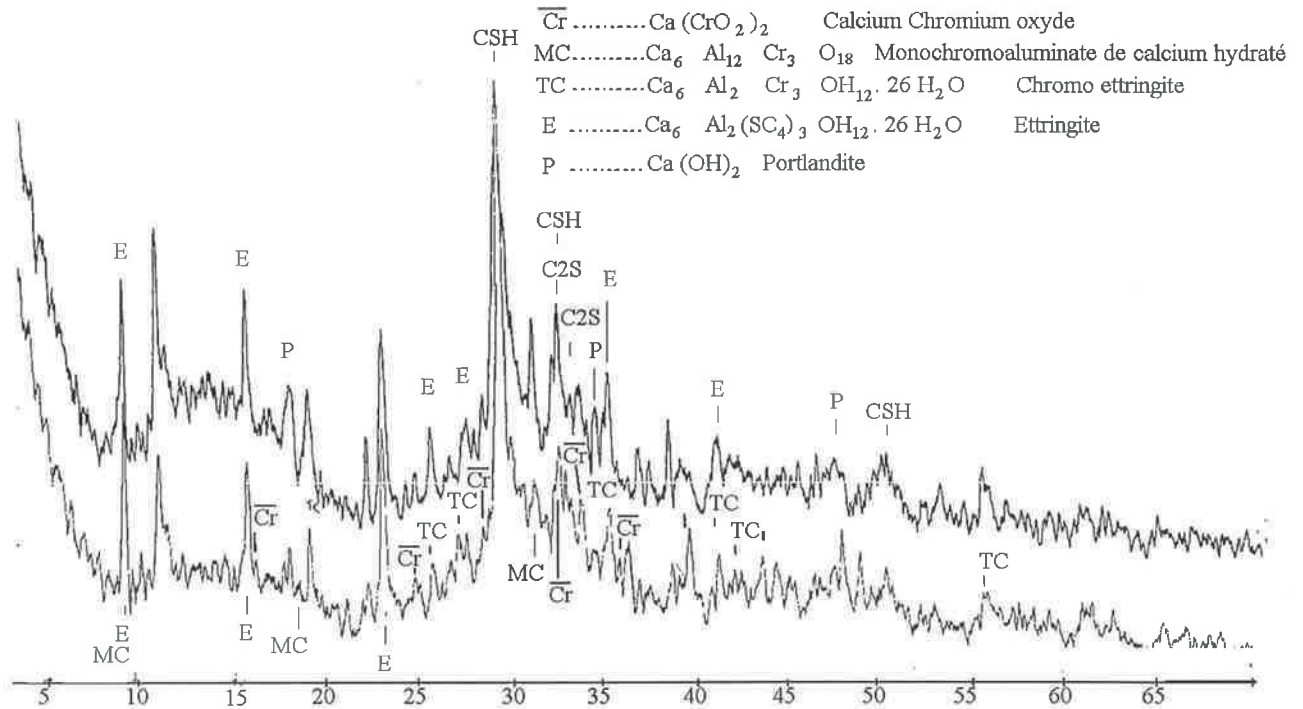


Figure 78. : DRX* du cake de filtration du ULTRAFIN / Bichromate de sodium.

6.4. Conclusion.

L'étude des suspensions permet d'évaluer l'action de stabilisation due au liant sans prendre en compte l'apport de la partie solidification. Les phénomènes sont amplifiés par les conditions expérimentales, le liant est placé dans des conditions d'hydratation particulières (excès d'eau). Ce mode d'observation est aussi utile pour dépister les modifications des réactions d'hydratation du liant induites par le polluant.

La conductimétrie est un outil efficace pour suivre globalement les suspensions polluées. Les échéances où des différences sont mises en évidence entre cellule référence et cellule polluée correspondent aux périodes de précipitation du chrome (figure 79).

* les diffractogrammes complets sont présentés dans l'annexe 5

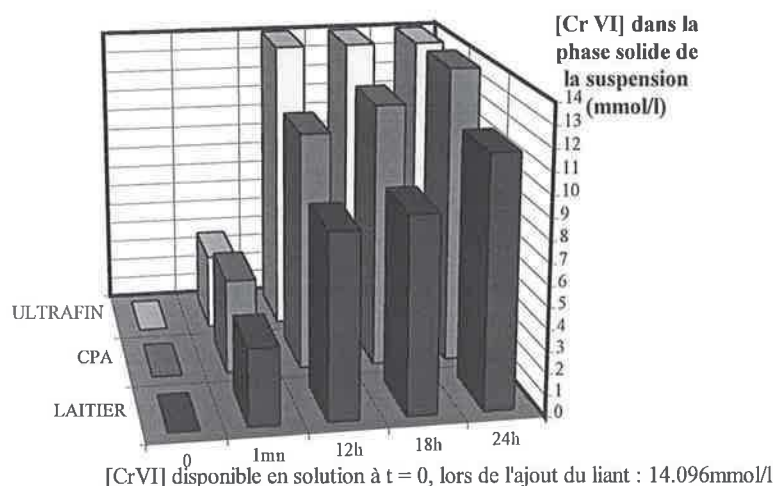


Figure 79. : Cinétique de précipitation du chrome en fonction du liant choisi.

Tableau XXXVIII. : Récapitulatif sur les résultats d'analyse des suspensions

	CPA	LAITIER	ULTRAFIN
cinétique de précipitation	périodique (2 phases)	périodique (2 phases)	retardée (1 phase)
Phase I	initiale (1mn)	initiale (1mn)	
concentrations modifiées	- Ca / + SO ₄	+ Ca / + SO ₄ / + OH	
hydrates modifiés	ettringite, CSH, gypse	ettringite, CSH,	
hydrates formés		Ca(CrO ₂) ₂ , Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ CrO ₄	
Phase II	6h / 24h	6h / > 24h	2h30 - 12h
concentrations modifiées	- Ca / + SO ₄ / - OH	+ Ca / + SO ₄ / + OH	+ Ca / + SO ₄ / - OH
hydrates modifiés	ettringite, CSH, gels	ettringite, CSH, gels	ettringite, CSH, gels
composés formés	chromate de calcium chromoettringite, monochromo- aluminat de calcium, composés mal cristallisés	chromoettringite, monochromo- aluminat de calcium, composés mal cristallisés	chromoettringite, monochromo- aluminat de calcium, composés mal cristallisés

Les cinétiques de précipitation, et les composés chromés mis en évidence sont différents suivant le liant utilisé (tableau XXXVIII). Le degré de fixation du chrome dépend de l'échéance considérée, et du liant employé (figure 79).

L'action du liant de stabilisation/solidification ne se limite pas à une réaction d'encapsulation physique du chrome par les hydrates formés, ou à une réduction de la surface de contact entre le solvant et le polluant. La cinétique de fixation est étroitement liée à l'évolution des réactions d'hydratation, le polluant est incorporé par substitutions ponctuelles et additions dans la structure des hydrates (Tableau XXXVIII).

Les premières réactions d'hydratation, dissolution du ciment ou du laitier, formation d'ettringite et de CSH, sont retardées par la présence du bichromate de sodium. La dissolution du gypse n'est pas modifiée par la présence de chrome hexavalent en solution. Une faible partie du chrome (moins de 10 %), réagit instantanément et forme des chromates de calcium et des alumino-chromates de calcium. Ces composés sont fonction du liant utilisé et possèdent dans chaque cas des solubilités et des formules développées distinctes.

La baisse de la concentration en ions calcium, ou plutôt la réaction de précipitation de la portlandite, initie la seconde phase de fixation du chrome par le liant. Le chrome est inclus par substitutions ponctuelles ou par addition dans les hydrates formés par le liant hydraulique :

- **Substitution : sulfate \leftrightarrow chromate, exemples :**



- **Nouveaux composés, exemples :**



- **Addition, exemples :**



La cinétique de formation de ces composés et la part de chrome fixée par chacune des réactions est fonction du liant utilisé.

Dans tous les cas, le chrome n'est jamais détecté en surface des anhydres résiduels (grains de laitiers, C2S ou C3S). La fixation du chrome ne se limite donc pas à une réaction de précipitation à la surface des pores, suivie d'une encapsulation physique du précipité par les produits d'hydratation du liant.

En présence d'une solution saturée en bichromate de sodium, il se forme un chromate de calcium (EDX sur filtrat suspension), soluble dans l'eau permutée. La formation de ce composé devra être évitée.

VII. DISCUSSION.

Les liants retenus pour valider notre protocole d'évaluation se distinguent par leur base (laitier ou ciment portland), et la modification de certaines caractéristiques, (présence d'ajouts, surbroyage, gypsage ou activateurs différents). Les formulations CPA, CPA/MK, CPA/CV, LAITIER, ULTRAFIN, LAITIER/CENDRES (LC), LAITIER/CHAUX et LC/ULTRAFIN sont hydratées par une eau de gâchage polluée par des métaux lourds (nombre de moles constant de bichromate de sodium, nitrate de plomb, nitrate de cadmium ou chlorure de cadmium).

Dans un premier temps, les pâtes pures polluées de même consistance sont soumises à **trois tests de lixiviation différents destinés à déterminer le pouvoir fixant du liant utilisé.**

<u>Dénomination</u>	<u>NF X 31.210</u>	<u>DLT</u>	<u>ELT</u>
Echéance	28 jours	1 an	1 an
Granulométrie	< 4 mm	massif	< 100 microns
Renouvellement solvant	périodique	variable	pas renouvelé
Durée	3 x (16h + 8h)	1h à 45 jours	7 jours
Agitation mécanique	Oui	Non	Oui

Les résultats confirment qu'il n'existe **pas de liant universel efficace sur tous les métaux lourds**. Sur la figure 83, chacun des rayons du diagramme représente un liant, plus le point (polluant, test de lixiviation) est loin du centre, plus le pourcentage de polluant fixé (non extrait par le test de lixiviation) est important. Un liant efficace est représenté par un point proche du diamètre extérieur. Les courbes obtenues sont caractéristiques d'un polluant et d'un test de lixiviation. Elles ne sont pas concentriques pour un même polluant ; **le classement des liants par ordre de performance dépend donc du test de lixiviation utilisé.**

Un test de lixiviation n'est pas un " sésame " de validation pour un procédé de Solidification/Stabilisation, les résultats doivent toujours être recadrés dans le contexte de sollicitation de cet essai. Ils ne peuvent pas être étendus de manière systématique et justifier du choix d'une formule pour Stabiliser / Solidifier un déchet.

Le test de lixiviation NF X31.210 à 28 jours sur les échantillons pollués par du bichromate de sodium est le test le plus pénalisant (courbe la plus proche du centre). Le test NF X31.210 sur les éprouvettes polluées par du cadmium n'intervient pas dans l'évaluation des liants, les concentrations de cadmium sont inférieures aux limites de détection (courbe confondue avec le diamètre extérieur). De même, le test de diffusion (DLT) sur des éprouvettes pollués par du nitrate de plomb, apporte peu d'informations, les concentrations mesurées sont voisines des limites de détection.

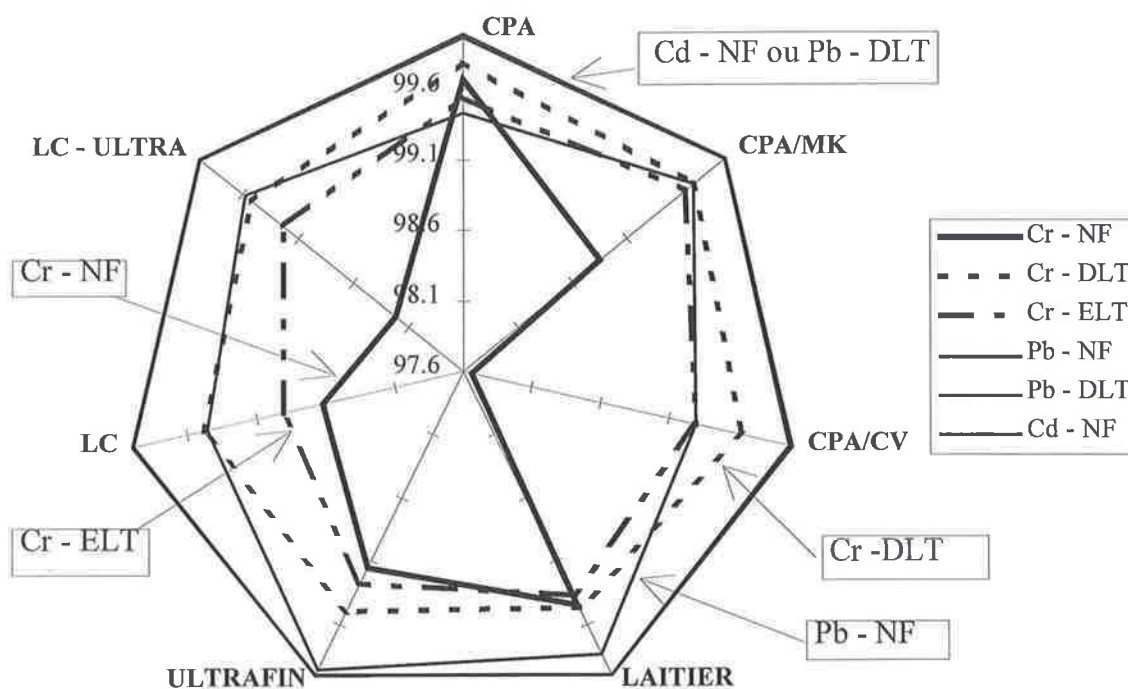


Figure 80. : Pourcentage de polluant non rejeté après lixiviation en fonction du liant et du test utilisé.

Ces tests sont **insuffisants pour établir des règles de formulation**, ils mettent par contre en évidence des **incompatibilités entre liants et polluants**.

La présence de **Cendres Volantes** dans une formulation visant à stabiliser du **plomb ou du chrome hexavalent est déconseillée**, elle conduit systématiquement à une augmentation des rejets.

La fixation du cadmium en présence de nitrate ou de chlorure, par des liants hydrauliques est effective. Tous les liants testés sont efficaces, les rejets de cadmium sont inférieurs aux limites de détection.

La fixation du chrome hexavalent est plus problématique. Aucun des liants testés ne permet de respecter les seuils de rejets associés aux tests de lixiviation normés.

Quel que soit le test de lixiviation utilisé, les quantités de métaux lourds extraites sont très faibles par rapport aux quantités introduites initialement. Compte tenu de ces premiers essais, les résultats sur des matériaux formulés devraient donc être prometteurs.

* Les tests de lixiviation sont insuffisants pour garantir la fixation des éléments toxiques. Il est nécessaire de **comprendre les mécanismes de fixation** mis en jeu par les liants. Pour isoler les modes de piégeage, nous avons **mis au point une technique expérimentale** fondée sur l'étude de suspensions eau / liant / polluant. Elle comprend un essai de conductimétrie associé à des analyses ponctuelles sur les phases liquide et solide de la suspension. Il est ainsi possible :

- ❶ de **vérifier le bon déroulement des réactions d'hydratation du liant** malgré la présence du polluant.
- ❷ d'**estimer la fraction du polluant "stabilisé chimiquement"** sans prendre en compte l'apport par "solidification" du liant.
- ❸ de **cerner les phénomènes à l'origine de la fixation** du polluant.

Ce protocole de recherche a été appliqué à plusieurs couples liant / déchet. L'ensemble des résultats obtenus est intégré à la base de données au même titre que la synthèse bibliographique réalisée. Ils sont brièvement rappelés dans les pages suivantes.

Fixation du plomb : eau de gâchage polluée par $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Dès l'ajout du liant, la majorité du plomb précipite sous forme d'oxydes ou d'hydroxy-silicates de plomb (Conductimétrie, ICP, ATD et DRX). Ce précipité de stœchiométrie variable, recouvre les grains de liants d'une enveloppe imperméable, retarde la dissolution des éléments et la formation des premiers CSH et de l'ettringite (tableau XXXIX).

L'augmentation de la période dormante induite par la formation de ce précipité initial est fonction de la granulométrie et de la cinétique de réaction du liant utilisé. Il y a compétition entre les deux réactions, précipitation du plomb et formation des premiers hydrates. Le choix du liant est donc déterminant pour assurer la fixation du plomb sans retarder excessivement l'hydratation.

L'hydratation d'un **liant surbroyé**, très réactif et de forte surface spécifique, est peu modifiée par le nitrate de plomb. Les **réactions de dissolution sont déjà initiées** lors de la formation du précipité de plomb. Les ions nécessaires à la formation des hydrates sont en partie présents en solution (hydroxyles, calcium, sulfates). Compte tenu de la forte surface spécifique du liant, la solution solide de plomb formée n'est pas présente en assez grande quantité pour encapsuler tous les éléments réactifs. Les **barrières d'hydratation formées par la précipitation précoce du plomb ne sont pas continues**, leur épaisseur est plus faible, elles **n'empêchent pas la libération des éléments réactifs**. La période dormante augmente légèrement, l'hydratation n'est pas bloquée par la présence du plomb, les retards de prise sont faibles.

L'hydratation d'un liant LAITIER, **peu réactif, de faible surface spécifique** est par contre totalement modifiée par le nitrate de plomb. Le précipité de plomb formé encapsule les éléments réactifs avant que leur dissolution ne soit initiée. Les concentrations ioniques en solution sont faibles (hydroxyles, calcium, sulfates). L'**enveloppe formée** autour des grains de liant est **continue et épaisse, seuls les échanges ioniques par diffusion sont possibles**. **L'hydratation est inhibée par la présence du plomb**, les augmentations enregistrées sur la longueur de la période dormante et la durée de prise sont considérables.

Les **Cendres Volantes** présentent de fortes surfaces spécifiques et sont des sites préférentiels d'absorption pour les métaux lourds. Lorsqu'elles sont présentes dans une **formulation pour S/S du plomb, elles empoisonnent les réactions d'hydratation du liant.**

Le plomb précipite sur deux types de sites :

❶ A la **surface des grains de liant**, il forme une enveloppe protectrice qui freine le passage des éléments en solution.

❷ A la **surface des cendres volantes**, il est adsorbé et faiblement lié à son substrat.

Par diffusion, les éléments du liant passent progressivement en solution, ils réagissent préférentiellement avec le plomb disponible en surface des cendres volantes au lieu de participer à la formation d'hydrates. L'écran formé entre les éléments réactifs et la solution est renforcé, le mécanisme s'arrête lorsque le plomb disponible en surface des cendres volantes est consommé.

Tableau XXXIX. : *Récapitulatif sur les résultats d'analyse des suspensions polluées par $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$*

	CPA	LAITIER	ULTRAFIN
période dormante	+ 3h30	+ 16h15	+2h00
cinétique de précipitation	périodique (2 phases)	périodique (2 phases)	initiale(1 phase)
Phase I	initiale (1mn) - 79%	initiale (1mn) - 96%	initiale (1mn) -100%
concentrations modifiées en solution	- OH / - NO ₃	- OH / - Ca / - SO ₄	- OH / - NO ₃ + Ca / + SO ₄
hydrates modifiés	ettringite, CSH	ettringite, CSH,	ettringite, CSH,
composés formés	Pb ₇ (SiO ₃) . x H ₂ O gels mal cristallisés	Pb ₇ (NO ₃) ₄ OH ₁₀ Pb ₇ (SiO ₃) . x H ₂ O gels mal cristallisés	Pb ₇ (NO ₃) ₄ OH ₁₀ Pb ₇ (SiO ₃) . x H ₂ O gels mal cristallisés
Phase II	1mn / 10h - 94 %	1mn / 10h - 96 %	1mn / 10h - 100%
concentrations modifiées en solution	- OH / - Ca / - Na	- OH / - Ca / - Na / - + SO	- OH / - NO ₃ + Ca / + SO
hydrates modifiés	ettringite, CSH, gels	ettringite, CSH, gels	ettringite, CSH, gels
composés formés	solution solide plomb Pb - CSH	solution solide plomb Pb - CSH	solution solide plomb Pb - CSH

Fixation du cadmium : eau de gâchage polluée par $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Dès l'ajout du liant, l'intégralité du cadmium précipite sous forme d'oxyde ou de carboaluminate et de composés mal cristallisés (Conductimétrie et DRX).

La présence de ce gel inhibe le passage en solution des éléments du liant. La solution solide de cadmium construit une barrière imperméable entre l'eau et les anhydres du liant. Les concentrations en calcium et en hydroxyles sont bloquées à leur niveau initial, les hydrates ne se forment pas (ICP, chromatographie ionique, ATD, FTIR, DRX).

Il faut attendre la dispersion de ce gel, ou la modification de la forme du précipité pour que l'hydratation reprenne son cours normal. Le précipité formé, (nature, imperméabilité, stabilité) est fonction du liant utilisé (tableau XL). Pour tous les liants testés, les précipités de cadmium formés en présence de nitrate sont plus imperméables que ceux formés en présence de chlorure.

Lorsque le liant employé présente une forte surface spécifique (ULTRAFIN, LAITIER-CHAUX, LC-ULTRAFIN), la quantité de précipité formé est insuffisante pour isoler tous les grains de liants ou occuper tous les sites de nucléation. La différence de perméabilité n'a dans ce cas aucune conséquence.

Pour les autres liants, la quantité de précipité formé permet de rompre le contact entre les anhydres du liant et l'eau de gâchage. Lorsque la paroi formée est plus opaque à la diffusion, les concentrations en solutions sont minorées, et les conductivités enregistrées sont plus faibles. La présence de composés annexes influence donc le mode de fixation du cadmium, et l'hydratation du liant.

Tableau XL. : Récapitulatif sur les résultats d'analyse des suspensions polluées par du cadmium

	CPA		CPA / MK	
	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
période dormante	+ 1h00		+ 2h30	
cinétique de précipitation	immédiate		immédiate	
Phase I	initiale (1mn) - 100%		initiale (1mn) - 100%	
concentrations modifiées en solution	- OH / - SO_4 + Ca	- OH / - SO_4 - NO_3 + Ca	- OH / - SO_4 + Ca	- OH / - SO_4 - NO_3 + Ca
hydrates modifiés	CSH		CSH	
hydrates formés	gels mal cristallisés		gels mal cristallisés	
concentrations modifiées par la suite	- OH / - SO_4 - Ca	- OH / - SO_4 - NO_3 - Ca	- OH / - SO_4 - Ca	- OH / - SO_4 - NO_3 - Ca

VIII. CONCLUSION.

La bibliographie sur la Stabilisation / Solidification par des liants hydrauliques a mis en évidence le manque de méthodologie de recherche adaptée au niveau de la formulation et la disparité des données expérimentales disponibles. Nous avons donc consacré la dernière partie de ce travail à :

- **Etablir un classement des liants qui rende compte de leur aptitude à fixer des polluants spécifiques.**
- **Comprendre les mécanismes de Solidification/Stabilisation mis en jeu pour différents types de liants.**

Les résultats de la première partie nous amènent à relativiser la valeur associée aux tests de lixiviation. Ces tests sont des **critères législatifs**, ils ne peuvent pas être employés pour sélectionner des formulations ou justifier du choix d'un liant de Stabilisation / Solidification. Le critère lixiviation est **nécessaire** mais il n'est **pas suffisant**.

Les résultats de la seconde partie démontrent la validité de notre protocole d'évaluation. L'étude de **suspensions eau / Liant / polluant** par **conductimétrie** permet une **approche globale** des phénomènes. Il est ainsi possible d'apprécier rapidement le bon déroulement des réactions d'hydratation et la cinétique de transformation du polluant. Une série d'échéances ponctuelles est fixée à partir de ce suivi continu. Les **analyses complémentaires** effectuées sur les deux phases de la suspension (liquide et solide) permettent de **cerner les mécanismes de fixation impliqués**.

Par l'intermédiaire de ce protocole, les études de **formulation sur déchets réels** sont **effectuées dans le même cadre** que les **études théoriques** sur la compréhension des mécanismes de fixation. Ces travaux issus d'une même source sont aisément comparables, ils forment la série de données continues qui faisait défaut en bibliographie.

CONCLUSION GENERALE

La formulation de liants de Stabilisation / Solidification est l'un des enjeux industriels actuels. Que sa finalité soit l'acceptation en décharge des matériaux ou la valorisation sous la forme de matériaux de construction, la problématique est identique : **Comment trouver la formulation adéquate pour un déchet ?**

La Stabilisation / Solidification par des liants hydrauliques est une technique empirique. Les recettes sont nombreuses mais il n'existe pas de règles de formulation. Les interactions sont multiples, les démarches itératives aujourd'hui utilisées dans l'industrie du type essai, évaluation, correction se révèlent inadaptées.

Notre travail a consisté dans un premier temps à **rassembler** l'ensemble des **connaissances** disponibles sur la Stabilisation / Solidification et à la **structurer** sous une forme adaptée. Il existe d'ores et déjà des synthèses bibliographiques, organisées autour de thèmes fédérateurs (les liants, les déchets, les mécanismes). Ces ouvrages donnent une vue d'ensemble du sujet, mais figés, ils ne peuvent intégrer les progrès ultérieurs et sont peu appropriés aux besoins du " formulateur " de liants de Stabilisation / Solidification.

La **base de données** que nous avons conçue est un outil dynamique et modulable qui répond à cette demande, elle donne un accès direct au "savoir-faire" du domaine, qui avec trente ans d'expérience est conséquent.

L'utilisateur peut effectuer une **recherche multicritères ou ciblée**, il choisit d'afficher l'ensemble des paramètres ou de restreindre sa consultation aux conclusions trouvées. La base de données joue le rôle d'un guide en proposant des formulations, signalant les écueils à éviter, citant les références qui présentent un intérêt. Elle fournit des éléments de réflexion à l'utilisateur qui doit à partir de cette matière dériver ses propres conclusions.

Les données rassemblées sont trop hétéroclites (différences de législation, de protocole d'évaluation, de finalité) pour pouvoir établir des heuristiques, des règles de formulation du type "si condition A alors action B". Les choix et la prise de décision restent du domaine de l'expert et non de la machine.

Dans la seconde partie de notre travail, nous proposons un **protocole d'évaluation pour les formulations de Stabilisation / Solidification**. Ces formulations dédiées à un déchet ont la particularité de répondre à un double cahier des charges (environnement et matériau). La législation impose un **test de lixiviation**, nous avons montré que c'est une **condition nécessaire mais pas suffisante**, notre méthodologie s'appuie donc sur deux vecteurs.

❶ L'**étude** des interactions liant / déchet sur des **suspensions diluées** (eau / liant / déchet) permet de vérifier le bon déroulement de l'hydratation du liant malgré la présence du polluant et de cerner les mécanismes de fixation impliqués. Elle comprend un **essai de conductivité**, évaluation **continue**, associé à **des analyses sur les deux phases** (liquide et solide) de la suspension, **évaluations ponctuelles**.

❷ **Les tests de lixiviation** imposés par les normes.

Ce protocole est applicable sur des déchets synthétiques, pour mettre en évidence les mécanismes de fixation, et sur des déchets réels pour sélectionner le liant adéquat. **Les résultats** constituent une **série de données homogènes**, facilement comparables. Ils sont intégrés dans la base de données au même titre que les références bibliographiques.

Ce travail de recherche a conduit à la construction d'un **outil d'aide à la formulation** qui se présente sous la forme d'une **base de données** associée à un **protocole d'évaluation**. Cette base de données a la particularité de regrouper à la fois des **données bibliographiques et des données expérimentales homogènes**. C'est un outil évolutif qui, enrichi par des données expérimentales plus complètes (autres liants, autres déchets synthétiques, cas réels), devrait permettre d'évoluer à terme vers un **système expert de formulation**.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Les références citées en bas de page dans le manuscrit ne sont pas reprises dans cette liste.

- ADASKA, W.S., BRUIN, W.T., DAY J.R.** Remediation of oil refinery sludge. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Calgary : CPCA, 1992. p.119-134.*
- AFNOR.** *Déchets : Essai de lixiviation X 31.210.* Paris : AFNOR, 1988,6 p.
- ALFORD, N.M., RAHMAN, A.A.** The effect of lead nitrate on the physical properties of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1981, Vol 11, N°2, p. 235-45.
- ALI, M.T., CHANG, W.F.** Cement stabilized ash for use in masonry bricks. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Calgary : CPCA, 1992. p. 211-234.*
- ALLEGRI, T.H.** Handling and management of hazardous materials and waste. *In Innovative Hazardous Waste treatment technology series physical-chemical processes*, New York : Chapman & Hall, 1986; 453p.
- ALLEN, D.T.** An overview of industrial waste generation and management practices. *MRS bulletin*, march 92, 1992, p. 30-33.
- AMBROISE J.** *Elaboration de liants pouzzolanique à moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimique et mécaniques.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - Lyon 1, 1984, 165 p.
- ANDRES. A., ORTIZ. I.** Long term behaviour of toxic metals in stabilized steel foundry dusts. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, Vol 40, p. 31-42.
- ANGELL, K.C.** Decision and risk analysis for environmental remediation work. *In 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, 90-12.8, 1990 24-25 june*, Pittsburgh : Air & Waste management association, 1990, p. 1-17.
- ATABEK, R., BOUNIOL, P., et al.** Cement use for radioactive waste embedding and disposal purposes. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 419-31.
- ATKINS, M., MACPHEE, D., KINDNESS, A., GLASSER, F.P.** Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the CaO-Al₂O₃-SO₃ H₂O system. *Cement and Concrete Research*, 1991, Vol 21, N°6, p. 991-8.
- BALDWIN, G., RUSHBROOK, P.E., DENT, C.G.** A method for the reliable prediction of the quality of cement based solidified hazardous wastes at the time of preparation. *Management of hazardous and toxic waste in the process industries*, London : Elsevier applied science, 1987, p. 328-41.
- BALZAMO, S.** *Process for stabilizing and solidifying wastes from aluminium processing by means of an inorganic matrix.* European patent application, 0 561 746 A2, 1993 Feb 24, 9p.
- BALZAMO, S., DE ANGELIS, G., DE POLI, F.** Cementation of toxic sludges : Italian experience. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Calgary : CPCA, 1992. p.189-209.*
- BAMBAUER, H., GEZBHARD, G., HOLZAPFEL, TH., KRAUZE, CH., WILLNER, G.** Blocage des polluants dans des résidus stabilisés composés de cendres de lignite et de produits de désulfuration des gaz de combustion. *In Waste material in construction - série 148*, Ed. JJJR Goumans, HA van des Sloot, Th G Aulbers, Amsterdam : Elsevier, 1991. p. 3-16.
- BARNA, R.** *Etude de la diffusion de polluants dans les déchets solidifiés par des liants hydrauliques.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994, 206 p.
- BARNES, D., COOK, D.J., et al.** Characteristic of leachate from chemically fixed toxic metal bearing wastes. *Proc. of Aust. Water Wastewater Association - Melbourne, 1985*, Melbourne : AWWA, 1985. p. 572-80.
- BARNEY, G.S., BROWNELL, L.E.** US patent, US 4 028 265, 1977 june 7,11p..

Contribution à l'élaboration d'un système d'aide à la formulation de liants hydrauliques pour la S/S de déchets

- BARTH, E.F., et al.** *Stabilization and solidification of hazardous wastes. Pollution technology review* N°186, Ed by Barth, E.F. et al, Park Ridge : Noyes Data Corporation, 1990, 390 p.
- BEEGHLY, J.H., BIGHAM, J., WOLFE, W.** Dry, Calcium based FGD by-products for use as stabilization/solidification agents. *In Third int. symposium on stabilization/solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, Williamsburg, Virginia Nov 1-5, 93*, Cincinnati : EPA, 1994, p 1-9.
- BERNER, U.R.** Thermodynamic modelling of cement degradation : Impact of redox conditions on radionuclide release. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 465-75.
- BHATTY, J.I., REID, K.J.** Compressive strength of municipal sludge ash mortars. *ACI material journal - Technical paper*, 1989 July/august, 1989, p. 394-400.
- BHATTY, M.S.Y.** *Fixation of metallic ions in portland cement*, Superfund'87, Cincinnati : EPA, 1987, p. 140-5.
- BIGELLI, F.** *Neutralizing process for toxic waste material*. European patent application, EP 375044 A2, 1990 June 27, 12p.
- BIRKENHOLZ, A.** *Process for the preparation and leach resistant solidification of filter dust and reaction products of flue gas purification of waste and sewage sludge incineration plants*. International application published under the Patent Cooperation Treaty, WO 92/22512, 1992 dec 23, 30p.
- BISHOP, P.L.** Leaching of inorganic Hazardous constituents from stabilized/solidified hazardous wastes. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1988, Vol 5, N°2, p. 129-43.
- BISHOP, P.L.** Prediction of heavy metals leaching rates from Stabilized/Solidified hazardous wastes. *In Proc. of the 18th Mid-atlantic industrial waste conf., college park, 1986*, Lancaster : Boardman Technomic, 1986. p. 237-52.-
- BLACK, G.A.** Ash block as a prototype ash utilization product. *In Proc. of the 4th int. conf. on municipal solid waste combustor ash utilization, Arlington, Virginia, 1991, Nov 12-13*, Ed. Chesner W.H., Roethel F.J., p. 181-91.
- BLAND, A.E., KISSEL, R.** Stabilization of evaporator spray dryer solid waste. *Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 153-71.
- BOGUE, R.H.** *The chemistry of Portland Cement* 2nd ed., New York : Reinhold Publishing Corp. 1955. 793 p.
- BONNIN, E.** *Conception de matériaux à partir de déchet - performances d'un liant hydraulique à base de métakaolin*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1995, 252 p.
- BOY, J.H., RACE, T.D., REINBOLD, K.A., BUKOWSKI, J., ZHU, X.** Chromium stabilization chemistry of paint removal wastes in portland cement and blast furnace slag. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1995, Vol 12, N°1, p. 83-95.
- BOYD, S.A., MORTLAND, M.M., CHIOU, C.T.** Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammoniumsmectite. *Soil Sci Soc Am J*, 1988, Vol 52, p. 652-7.
- BOYD, S.A., SHAOBAI, S., LEE, J., MORTLAND, M.M.** Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays clay miner.*, 1988, Vol 36, N°2, p. 25-30.
- BRICKA, R.M., HILL, D.O.** *Investigation and evaluation of the performance of solidified cellulose and starch xantate heavy metal sludges*. Vicksburgh : WES, 1988. 55p. Final report, WES/TRIEL-88-5.
- BROWN, T.M., BISHOP, P.L., GRESS, D.L.** Use of an upflow colum leaching test to study release patterns of heavy metals form S/S heavy metal sludges. *In Hazardous and Industrial Solid Waste testing and Disposal, ASTM STP 933*, ASTM, Philadelphia, PA, 1986, p. 79-90.

- BRUNEL, G.** The conditioning of incinerator ashes : an increase in in the encapsulation ratio. *In WASTE MANAGEMENT'92 - working towards a cleaner environment - Tuscon ARIZONA, 1992 March 1-2*, Ed. R.G. POST, Vol 2, p. 1459-63.
- BRUNNER, P.H., BACCINI, P.** *The generation of hazardous waste by MSW incineration, calls for new concepts in thermal waste treatment.* Dubendorf : Swiss federal institute for water ressources, 1988, 382p.
- BUCHANAN, C.E., HARTMAN, P.** Use of energy dispersive X ray for rapid analysis of waste solvent samples. *In Proc. of the 15th international conference on cement microscopy analysis Dallas, 1993 March 28-April 1*, Duncanville, ICMA, 1993, p 27-36.
- BUTLER, L.G., CARTLEDGE, F.K., CHALSANI, D.** *Immobilization mechanisms in solidification / stabilization using cement/silicate fixing agents.* Louisiana state university Baton rouge, 1988, p. 42-61.
- CADWELL R.J., STEGEMAN, J.A., COTE, P.L.** Treatability of organic residue by sorbent assisted solidification. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 333-42.
- CADWELL, R.J., COTE, P.L., CHAO, C.C.** Investigation of solidification for the immobilization of trace organic contaminants. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1990, Vol 7, N°3, p. 273-82.
- CAMILLERY C., VIGREUX B.** Advanced methods and technics for the treatment and disposal of toxic hazardous wastes. *Management of hazardous and toxic waste in the process industries*, London : Elsevier applied science, 1987, p.131-41.
- CAMPBELL, K.M, EL-KORCHI, T., GRESS, D., BISHOP, P.** Stabilization of Cadmium and Lead in portland cement paste using synthetic sea-water leachant. *Environmental progress*, 1987, Vol 6, N°2, p 99-103.
- CANADIAN PORTLAND CEMENT ASSOCIATION.** *The cement industry contribution to CANADA' green plan.* 1991 june, Calgary : CPCA, 1991, 26p.
- CARBONE L.G., GUTENMANN, W.H., LISK, D.J.** Element immobilization in refuse incinerator ashes by solidification in glass, ceramic or cement. *Chemosphere*, 1989, Vol 19, N° 12, p. 1951-8.
- CARTLEDGE, F.K., BUTLER, L.G.** Immobilization mechanisms in Solidification / Stabilization of cadmium and lead salt using portland cement fixing agents. *Environ. Sci. Technol.* 1990, Vol 24, p. 867-73.
- CARTLEDGE, F.K., BUTLER, L.G., AKHTER, H.A.** Solid state N.M.R. characterization of organics in cement. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 289-305.
- CARTLEDGE, F.K., et al.** *The morphology and microchemistry of S/S hazardous waste systems.* Final report for US EPA , Cincinnati : EPA, 1989 Nov 1, 104p. EPA/600/2-89/051 - # CR 812318.
- CASES, J.M., et al.** Influence des différents types de broyage fin sur les propriétés superficielles des minéraux, conséquences sur la collection et la flottabilité de la galène chromium. *Rev. Indu. Min. Les techniques*, 1989, Août - Sep., p. 3-11.
- CELIK, T., BAYASI, Z.** Performance of clay blended sludge aggregate. *Concrete International*, 1995, Vol 17, N°1, p. 63-5.
- CHAN, P.C.** *Sorbents for fluoride, metal finishing, and petroleum sludge leachate contaminant control.* Cincinnati : EPA, 1978, 94 p. EPA-600/2-78-024.
- CHATELET, L., et al.** Statut des sels de plomb et de zinc dans les matrices à base de ciment. *In 1er congrès int. sur les P.S.S. , Nancy, nov 1995*, livre des résumés II O 3, p. 28.
- CHEN, J.H., WANG, Y.Y., WAN, C.C.** MAS/NMR studies of the hydration process of beta - C2S in the presence of chromium. *Cement and Concrete Research*, 1994, Vol 24, N°2, p. 319-24.
- CHENG, K.Y., BISHOP, P.L.** Sorption, important in Stabilized/Solidified waste forms. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1992, Vol 9, N°3, p. 289-96.

Contribution à l'élaboration d'un système d'aide à la formulation de liants hydrauliques pour la S/S de déchets

CHOU, A.C., EATON, H.C., CARTLEDGE, F.K., TITTLEBAUM, M.E. A transmission electron microscopic study of solidified/stabilized organics. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1988, Vol 5, N°2, p. 145-53.

CHOU, A.C., EATON, H.C., CARTLEDGE, F.W., TITTLEBAUM, M.E. A TEM study of the interaction between certain organic hazardous wastes and type I portland cement. *In 8th International Congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro, 1986*, p. 589-93.

CLARK, D.E. *Solidification of oils and organic liquids prepared for the national low level waste program*. Cincinnati : EPA, July 1982, 25p.

COCHET, G. Process for the treatment and embedment of ion exchange resins with a hydraulic binder. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 587-92.

COCHET, G., CARIOU, B. Very high performance micro-concrete for the confinement on industrial waste. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 319-24.

COCKE, D., McWHINNEY, H.G. et al. An XPS EDX investigation of portland cement doped with Pb^{2+} and Cr^{3+} cations. *Hazardous materials and Hazardous waste materials*, 1989, N°3, p 251-67.

COCKE, D., ORTEGO, J.D., et al. A model for lead retardation of cement setting. *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol 19, N°1, p. 156-9.

COCKE, D.L., VEMPATI, R.K., MOLLAH M.Y.A. Recent advances in solidification and stabilization. *In Spring National Meeting of the American Chemical Society, San Diego, CA, 1994 Mar 13-18*, San Diego, American Chemical Society, 1994. p. 222-5.

CONNER, J.R. *Chemical fixation and solidification of hazardous wastes*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1990, 692p.

CONNER, J.R., COTTON, S., LEAR, P.R. Chemical stabilization of contaminated soils and sludges using cement and cement by product. *In Cement industry solution to waste management Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 73-97.

CONSTABLE, M., HOWARD, C.G., LEE, D.J. Expansive failure reactions and their prevention in the encapsulation of phenol formaldehyde type ion exchange resins in cement based systems. *In WASTE MANAGEMENT'92 - working towards a cleaner environment - Tuscon ARIZONA, 1992 March 1-2*, Ed. R.G. POST, Vol 2, p. 1581-5.

COTE, P. *Contaminant leaching from cement based waste forms under acidic leaching conditions*. PhD Thesis - Hamilton -Ontario - Mc Master univ., 1986, 187p.

COTE, P.L., BRIDLE, T.R. Long term leaching scenarios for cement based waste forms. *Waste Manag. Res.*, 1987, Vol 5, p. 55-66.

COTE, P.L., CONSTABLE, T.W., MOREIRA, A. An evaluation of cement based waste forms using the results of approximatively two years of dynamic leaching. *Nuclear and chemical waste management*, 1987, Vol 7, N°2, p. 129-39.

COTE, P.L., HAMILTON, D. Evaluation of pollutant release from solidified aqueous wastes using a dynamic leaching test. *In Proc. Hazardous wastes and environmental emergencies - Houston TEXAS, 1984*, p. 302-8.

COTE, P.L., HAMILTON, D. Leachability comparison of four hazardous waste solidification processes. *In Proc. of the 38th industrial waste conference, Purdue University. West Lafayette, IN, 1983, May*, p. 395-401.

COTE, P.L., ISABEL D. Application of dynamic leaching test to solidified hazardous wastes. *In Hazardous and Industrial Waste Management and Testing, 3rd symposium, ASTM STP851, ASTM, Philadelphía, PA, 1984*, p. 48-60.

- CULINANE, et al.** *An assessment of material that interfere with S/S processes*. Final report for US EPA , Cincinnati :EPA, 1988, 127p. IAG N°DW 219306080-01-1.
- CULINANE, M.J., BRICKA, R.M., FRANCINGUES, N.R.** An assessment of materials that interfere with S/S processes. *In Proc. 13th annual research symposium - US EPA Cincinnati OHIO, 1987*, p. 64-71.
- CULLINANE, M.J., JONES, L.W., MALONE, P.G.** *Handbook for stabilization/solidification of hazardous wastes*. Hazardous Waste engineering research lab. EPA, Cincinnati :EPA, 1986 june, 425p. EPA 540/2-86/001.
- D'ANS, J. EICK, H.** The system CaO - AL₂O₃ - CaSO₄ - H₂O at 20°C. *Zement, Kalk, Gips*, 1953, Vol 6, N°9, p 302-11.
- DAVIDSON, D.T., SHEELER, J.B., DELBRIDGE, N.G.** Highway Research Board Bulletin, 1958, N°193, p. 31-2.
- DAVIS, E.L., FALCONE, J.C., BOYCE, S.D., KRUMRINE, P.H.** *Mechanisms for the fixation of heavy metals in solidified wastes using soluble silicates*. Lafayette Hill PA : the PQ corp., 1987, 212p.
- DE ANGELIS, G., BALZAMO, S.** Prospettive dell'applicazione delle tecniche di inertizzazione. *In ENEA - XXXIX Convegno Giornate della chimica per lo smaltimento e il riutilizzo dei rifiuti industriali - Milano - 28 aprile 94*, 14p. RT/PAS/88/27.
- DE FRANCO, J.** Promising treatment technologies for remediation superfund sites. *In Innovative Hazardous Waste treatment technology series physical-chemical processes*, Lancaster : Technomic Publishing Cie, 1990, Vol 2,p. 237-42.
- DENT, C.G., RUSHBROOK, P.E., BALDWIN, G.** A method for predicting the quality of solidified hazardous wastes. *In 2nd international conférence on new frontiers for hazardous waste management Pittsburgh Pennsylvania, 27-30 september 87*, Cincinnati : EPA, 1987, p. 331-40. EPA/600/9-B7/018F.
- DENT, C.G., RUSHBROOK, P.E., BALDWIN, G.** A method for the reliable prediction of the quality of cement based solidified hazardous wastes at the time of preparation. *In Management of hazardous and toxic waste in the process industries*, London : Elsevier applied science, 1987, p. 328-42.
- DIET, J.N.** *S/S de déchets : perturbation de l'hydratation du ciment portland par les substances contenues dans les boues d'hydroxydes métalliques*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996, 166 p.
- Dossier Recyclage. *Revue générale des routes et aérodromes*, nov. 1993, N° 742, p. 17-67.
- DRAGUN, J.** The fate of hazardous materials in soil. *Hazardous mater. control*, 1988 Sept/Oct, p. 24-43.
- EATON, H.C., WALSH, M.B., et al.** Organic interference of Solidified/Stabilized hazardous wastes. *Environ. Monit. Assess.*, 1987, Vol 9, N°2, p. 133-42.
- EMERY, J.J.** Stabilizing industrial sludge fo fill applications. *In 7ème congrès Int. de la Chimie des Ciments, Paris, 30-06 au 04-07-1980*, Paris : Septima, 1980, Vol IV, séminaire B, p. 644-48.
- EPA.** *Waste minimization opportunity assessment manual*. Washington (DC) : HWERL, Office of research and Developement, 1988, p. 1-25. EPA/600-2-88-025.
- EPA.** *Best demonstrated available technology background document for F006*. Washington DC, Vol 13 EPA/530-SW-0009-1, 1988 May, p. 1-32.
- FALCONE, J.S. SPENCER, R.W., KATSANIS, E.P.** *Chemical interactions of soluble silicates in the management of hazardous wastes*. ASTM technical publication, ASTM #851, 1983, p 1430-45.
- FASCHAN, A. TITTLEBAUM M., CARTLEDGE, F., EATON, H.** COD and TOC analysis of leachate from solidified organic waste. *Environ. Monit. Assess.*, 1992, Vol 22, p. 199-212.

FASCHAN, A. TITTLEBAUM M., CARTLEDGE, PORTIER, R. The use of organoclays to reduce organic waste volatilization during solidification. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1992, Vol 9, N°4, p. 345-54.

FECQUEUR, M. *Bilan et perspectives des activités industrielles liées à la protection de l'environnement en France, rapport présenté au conseil économique et social, séance du 11 et 12 février 1992.* Paris : Direction des journaux officiels, 1992, p. 851-63.

FEINTUCH M. Demonstration results for three innovative technologies. *Innovative Hazardous Waste treatment technology series physical-chemical processes*, Lancaster : Technomic Publishing Cie, 1990, Vol 2, p. 101-10.

FISCHER J., LORENZ, W., BAHADIR, M. Leaching behaviour of chlorinated aromatic compounds from fly ash of waste incinerators. *Chemosphere*, 1992, Vol 25, N°4, p. 543-52.

FORRESTER, K.E. Use of soluble phosphates for stabilizing heavy metal bearing wastes. *In Proc. of the 4th int. conf. on municipal solid waste combustor ash utilization, Arlington, Virginia, 1991, Nov 12-13*, Ed. Chesner W.H., Roethel F.J., p. 89-127.

FREEMAN, H.M. Incineration and treatment of hazardous waste. *In Proc. of the 11th annual research symposium, Cincinnati, Ohio, 1985 April 29-May 1*, Cincinnati : EPA, 1985. 269 p. EPA/600/9-85/028.

FREEMAN, H.M. *Physical and chemical processes : Innovative hazardous waste treatment - technology series.* Lancaster : Technomic Publishing Cie, 1990, Vol 2, 242 p.

FUESSLE, R.W., TAYLOR, M.A. Comparison of Fly-ash versus silica fume stabilization - short term results. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1992, Vol 9, N°4, p. 355-68.

FUESSLE, R.W., TAYLOR, M.A. Comparison of Fly-ash versus silica fume stabilization - long term results. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1994, Vol 11, N°2, p. 289-97.

GEGOUT, P., REVERTEGAT, E. MOINE, G. Action of the chloride ions on hydrated cement pastes : influence of the cement type and long time effect of the concentration of chlorides. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 451-9.

GHOSH, M.M. Fixation of chromium and cadmium in electroplating waste sludges. *In Management of hazardous and toxic waste in the process industries*, London : Elsevier applied science, 1987, p.343-51.

GILLIAM, T.M., DOLE, L.R., MCDANIEL, E.W. Waste immobilization in cement based grouts. *In Hazardous and industrial solid waste testing and disposal, sixth volume, ASTM Spec. Tech. Pub., 933*, 1986, Ed. ASTM philadelphia, p. 295-307.

GILLIAM, T.M., SPENCE, R.D. Development of cement based grouting technology - a perspective. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 45-53.

GLASSER, F.P. Application of cements to the treatment and conditioning of toxic wastes. *In Proc. of the 9th International Congress on the chemistry of cement - New delhi, INDIA, 1992*, vol II, p. 114-18.

GNIEWEK J. *Réactivité des montmorillonites calcinées utilisées dans le génie civil.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1987, 184p.

GODBEE, H.W., COMPERE, E. Application of mass transport theory to leaching of radionuclides from waste solids. *Nuclear Chemical Waste Management*, 1980, Vol I, p. 29-35.

GOWMAN, L.P. Chemical stability of metal silicates vs. metal hydroxides in ground water conditions. *In Proc. of 2nd national conference on complete water reuse - chicago, 1975 May*. p. 315-420.

GRUBE, W.E. Physical and morphological measures of waste solidification effectiveness. *In 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, 90-14.3, 1990 24-25 june*, Pittsburgh : Air & Waste management association, p. 1-13.

- GRUTZECK, M.W.** Hazardous waste (organic, heavy metal) : cement disposal In Proc. of the 9th International Congress on the chemistry of cement - New delhi, INDIA, 1992, Vol VI, p. 119-25.
- GULF COAST HAZARDOUS SUBSTANCE RESEARCH CENTER.** Solidification/Stabilization - mechanisms and applications. In Proc. of the 2nd annual Symp. Lamar University Beaumont TEXAS, 1990 Feb 15-16, 160 p.
- HAYNES, B.W., KRAMER, G.W.** Characterization of US cement kiln dust, information circular 8885. Washington (DC) : Bureau of mines, 1982, 19p.
- HERBEPIN, R., PEREGO, E.** Piègeage des déchets par des liants phosphomagnésiens. Villeurbanne : INSA-Laboratoire matériaux minéraux, 1995, 66 p. Projet de fin d'études LMMx.
- HILLS, C.D., KOE, SOLLARS, C.J.** Early heat of hydration during the solidification of metal plating sludge. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°5, p. 822-32.
- HILLS, C.D., SOLLARS, C.J., PERRY, R.** Ordinary portland based solidification of toxic wastes : the role of OPC reviewed. *Cement and Concrete Research*, 1993, Vol 23, N°1, p. 196-212.
- HILLS, C.D., SOLLARS, C.J., PERRY, R.** Poisoning of OPC during solidification of toxic wastes. In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Calgary : CPCA, 1992. p. 23-44.
- HILLS, C.D., SOLLARS, C.J., PERRY, R.** Solidification of hazardous wastes containing cyanides. *Cement and Concrete Research*, 1994, Vol 24, N°4, p. 707-14.
- HÖDLUNG, L.O.** Some notes on ettringite formation in cementitious materials. Influence of hydration and thermodynamic constraints for durability. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 217-28.
- HOLMES, T.T.** A comparison of S/S processes for treatment of municipal waste combustion residues : physical testing. In Waste material in construction - série 148, London : Elsevier, 1991, p. 107-18.
- HOOPYKAAS, C.W.J.** A fixant for fixing toxic organic compounds comprised in waste material, a method of treating waste material, as well as a matrix. European patent application, 0 482 718 A1, 1991 Oct 21, 10p.
- HOOPYKAAS, C.W.J.** Method for rendering toxic waste harmless. United States patent, 5 067 981, 1991, Nov 26, 13p.
- HOOPYKAAS, C.W.J.** Process for immobilizing environmentally noxious metals and organic substances. United States patent 5 028 338, 1991 Jul 2, 4p.
- HOOPYKAAS, C.W.J.** Toxic waste fixant and method for sing the same. United States patent 5 347 077, 1994 Sept 13, 7p.
- HOWARD, P.J.** Treatment and disposal of industrial waste by solidification. In Management of hazardous and toxic waste in the process industries, London : Elsevier applied science, 1987, p. 392-403.
- IPATTI, A.** Cement solidification of microbiologically decomposed ion exchange resin. In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Ed. CPCA Calgary Canada, p. 55-71.
- IPATTI, A.** Solidification of ion exchange resin with alkali activated blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 281-86.
- IVEY, D.G., NEUWIRTH, M.** Heavy metal containment in alite. In Cement industry solution to waste management Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Calgary : CPCA, 1992. p.253-69.
- JABOT, L., LAMURE, C.** Solidification / Stabilisation des phénols par un liant hydraulique. Villeurbanne : INSA-laboratoire matériaux minéraux, 1995, 56 p. Projet de fin d'études LMMx,

JACA CORPORATION. *Critical characteristics and properties of hazardous waste solidification / stabilization .Unpublished report.* Cincinnati : Hazardous Waste engineering research laboratory, EPA, 1985, 87p.

JACOBS, J.H. Treatment and stabilization of a hexavalent chromium containing waste material. *Environmental progress*, 1992, Vol 11, N°2, p. 123-6.

JANUSA, M.A., XLAO, M., CARTLEDGE, F.K., BUTLER, L.G. Solid state deuterium NMR spectroscopy of d5-phenol in white portland cement : a new method for assessing solidification / stabilization. *Environ. Sci. Techno.*, 1993, Vol 2, N°7, p. 1426-33.

JAWED, I., SKALNY, J. Hydration of portland cement . *In Structure and performance of cements*, Barking : BARNES, 1983. p.237-319.

JONES, L.W. *Interference mechanisms in waste S/S processes.* Final report for US EPA, Cincinnati : EPA, 1988, 76p. IAG N°SW 219306080-01-0.

KATSANIS, E.P., KRUMRINE, P.H. et al. Chemical reaction in an alkaline flood. *In Proceedings of American Chemical Society, sep. 12-17 1982*, p. 317-325.

KESLER, B., ROLLET, M., SORRENTINO, F. Microstructure of cement pastes as an incinerator ash host. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 235-51.

KIRK - OTHMER, Encyclopédia of chemical technology, 3ed., New -York : Wiley, 1979.

KOLVITES, B., BISHOP, P. Column leach testing of phenol an trichloroethylene Solidification /Stabilization with portland cement. *In Env. aspect of S/S of hazardous radioactive wastes, ASTM spec. tech. publ. 1033*, 1989, Ed. ASTM philadelphia, p. 238-50.

KOMARHENI, S., BREVAL, E., ROY, D.M., ROY, R. Reaction of some calcium silicates with metal cations. *Cement and Concrete Research*, 1988, Vol 18, N°2, p. 204-22.

KRUGER, T., *Propriétés mécaniques et structures internes des mortiers à ciment modifiés par l'adjonction de résines.* Thèse de doctorat, Université Grenoble I, 1990, 212p.

KORCHI, T. EL et al., The effect of choride, sulfate and seawater solutions on the expansion and cracking of portland cement stabilized cadmium hazardous waste. *In. Proc. of the 9yh int. conference on cement microscopy Dallas Texas, 5-9/4/87*, p 328-36

KUMARATHASAN, P. et al. Oxyanion substituted ettringite synthesis, characterisctic and their potential role in the immobilisation of As, B, Cr, Se and V. *In Proc. Mat. Res. Soc. 1990.*, Vol 178, p. 83-104.

KURDOWSKI, W., SORRENTINO, F. Special cement . *In Structure and performance of cements*, Barking : BARNES, 1983. p.471-455.

KYLES, J.H., MALINOWSKI, K.C., LEITHNER, J.C. The effects of volatile organic compounds on the ability of Solidification/Stabilization technologies to attenuate mobile pollutants. *In Proc. Hazardous Wastes and Hazardous materials - Washington, 1987*, p. 153-57.

KYLES, J.H., MALINOWSKI, K.C., STANCZYK, T.F. Solidification/stabilization of hazardous waste - a comparison of conventional and novel techniques. toxic and hazardous wastes. *In Proc. of the 19th Mid-atlantic industrial waste conf., Collège park, 1987 june 21-23*, Lancaster : Boardman Technomic, 1987, p. 554-68.

LIN, T.T. LIN, C.F., WEI, W.C. Mechanism of métal stabilization in cementitious matrix, TEM study of C3A / CuO fixation system. *Journal of Hazardous Materials*, 1994, Vol 36, p 55-68.

LITVAN, C.G. Mechanism of cement paste degradation due to chemical and physical processes. *In 8th International Congress on the chemistry of cement - Rio de Janeiro, 1986, Vol II*, p. 359-61.

- LONG, G.R., HAIGHTON, A.P.** Instability of ion exchange resin in portland cement. *In Proc. of 11th int. conference on cement microscopy New Orleans Louisiana, 1989 April 10-13*, p. 275-85.
- LUND, U., RASMUSSEN, L., SEGATO, H.** Analytical methods for leachate characterization. *In landfilling of waste : leachate*, London : Elsevier, 1993, p.167-69.
- MACKAY, M., EMERY, J.** Stabilization/Solidification of contaminated soils and sludges using cementitious systems. *In Cement industry solution to waste management, Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 135-51.
- MACPHEE, D.E., GLASSER, F.P.** Immobilization science of cement systems. *MRS bulletin*, march 93, p. 66-71.
- MADIGOU, N.** Traitement des résidus issus de l'épuration des fumées d'incinérateur d'ordures ménagères. *Les cahiers de l'ingénierie*, Sep 92 - N°45, p. 4-9.
- MARCE, A.** Matières premières minérales Recyclage, Energie, Environnement. *Mines et carrières industrie minérale*, Juillet 1993, p. 35-6.
- MASCOLO, G., MARINO, D.** MgO Bearing phase in the hydration products of slag cement. *In 7ème congrès Int. de la Chimie des Ciments, Paris, 30-06 au 04-07-1980, Paris : Septima, 1980, Vol II, Thème III*, p. 59 - 62.
- MASHNI, C.** *Technical resource document solidification/stabilization and its application to waste materials*. Cincinnati : Risk reduction laboratory office of Research and development, 1993 june, 260p. EPA/530/R-93/012.
- MASSAZZA, F.** Pozzolanic cements. *Cement and concrete composites*, 1993, Vol 15, p. 185-214.
- MASSAZZA, F., TESTOLIN M.** Recenti sviluppi nell'impiego degli additivi per cemento e calcestruzzo. *Il Cemento*, 1996, Vol 2, p. 73-146.
- MAXIMILIEN, S.** *Contribution à l'étude du comportement rhéologique des bétons fluides*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1995, 212 p.
- McCANN, P.G.** *Preparing management - the political economy of stronger control*. *In BEYOND DUMPING*, Wesport : Quorum books, 1984. p. 115-29.
- McCARTHY, G.J. et al**, *Fixation of trace elements by ettringite*. Chicago : Gaz research institute, december 31, 1989 / september 30, 1990, 90p. Final topical report.
- McDANIEL, E.W., et al.** Basis for selecting cement based waste-forms for immobilizing radioactive waste. *In Scientific basis for nuclear waste management XII, Proc. Mat. Res. Soc, Vol 127, Pittsburgh, 1989*.
- METSO, J., KAJAUS, E.** *Proceedings of the first International Congress on F.A., S.F., Slag and other byproducts in concrete*, 1992, Vol. 2, p 1059-65.
- MILLET J., HOMMEY R.** Etude minéralogique des pâtes pouzzolanes chaudes. *Bulletin de liaison du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*, 74, 1974, p. 59-63
- MINNICK, L.J.** *Proceedings of the Edison Electric Institute National Coal association Bureau of mines symposium*. Denver : 1967, p. 287-315.
- MOLLAH, Y.A., PALTA, P., HESS, R.T., et al.** Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of portland cement and solidification/stabilization consequences. *Cement and Concrete Research*, 1995, Vol 25, N°3, p. 671-82.
- MONTGOMERY, A.H.** *Improved methods for processing battery waste and other lead contaminated materials*. International application published under the Patent Cooperation Treaty, WO 92/14797, 1992 Sept 3.
- MONTGOMERY, D.M.** *Organophilic clays in stabilization and solidification of hazardous wastes*. University of London - Phd Thesis, 1989, University of London, 242p.

Contribution à l'élaboration d'un système d'aide à la formulation de liants hydrauliques pour la S/S de déchets

MONTGOMERY, D.M., SOLLARS, C.J., PERRY, R. ET AL. Treatment of organic - contaminated industrial waste using cement-based stabilization/solidification : I Microstructural Analysis of cement-organic interactions. *Waste Manag. Res.*, 1991, Vol 9, N°2, p. 103-11.

MONTGOMERY, D.M., SOLLARS, C.J., PERRY, R. ET AL. Treatment of Organic - contaminated industrial wastes using cement based solidification/stabilization : II microstructural Analysis of the organophilic clay as a pre-solidification absorbent. *Waste Manag. Res.*, 1991, Vol 9, N°2, p. 113-25.

MONTGOMERY, D.M., SOLLARS, C.J., PERRY, R. Optimization of cement based S/S of organic containing industrial wastes using organophylic clays. *Waste Manag. Res.*, 1991, Vol 9, p 21-34.

MOORE, J.N., FICKLIN, W.H., JOHNS, C. Partitioning arsenic and metal in reducing sulfide sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, Vol 22, p. 432-37.

MOSKOWICZ, P. *Evaluation des déchets solidifiés*. Association RECORD - contrat N° 93-312, 1993 June, 34p.

MUNDELL, J.A., HILL, K.R. In place precipitation immobilization : technical and economic assessment at the AY McDonald foundry site. *In Proc. Hazardous wastes and environmental emergencies - Houston TEXAS, 1984*, p. 177-81.

MURAT, M. Stabilité thermique des aluminates de calcium hydratés et phases apparentées, caractérisation par les méthodes thermoanalytiques. *In Compte rendu séminaire international aluminates de calcium, Turin, 1982, 14-16 Septembre, 1982*, Ed. M. Murat et al. p. 59-84.

NAKANISHI, K. Japan Kokai, JP 76 120 976.

NAKANISHI, K. Japan Kokai, JPN 76 120 974, 1976 Oct 22.

NAVICKIS, LL., WING, R.E., BAGLEY, E.B. Insoluble starch xanthate reduces selenium count in process wastewaters. *Ind. wastes*, 1979 Jan/Feb, p. 26-30.

NEWTON, J.P. The derivation of relevant chemically reactive structures for the fixation of organic and inorganics. *In Proc of international waste technologies, Wichita, Kansas, Jan 91*, 32p.

NTIS. *Hazardous wastes : Fixation, solidification and vitrification excluding radioactive materials*. latest citation from the Energy Science and Technology database, Springfield : NTIS, 1993, Dec, non paginé.

NTIS. *Hazardous wastes : Fixation, solidification and vitrification excluding radioactive materials*. latest citation from the Energy Science and Technology database, Springfield : NTIS, 1995, Jan, non paginé.

OBERSTE-PADTBERG, R. ET AL. Alinite cement, a hydraulic binder made from refuse incineration residues. *ZKG International*, 1992, N°11, p. 297-90.

OFFICE OF TECHNOLOGY ASSESSMENT. *Serious reduction of hazardous waste - summary.*, Washington (DC) : OTA, 1986, 48 p.

OLOF, SVEN. *Environmental management handbook - the holistic approach from problem to strategies*. Amsterdam : IOS PRESS, 1992. 777 p.

ORTEGO, D.J., JACKSON, S. , YU, G.S., MCWHINNEY, H., COCKE, D.L. Solidification of hazardous substances : a TGA and FTIR study of portland cement containing metal nitrates. *J. Environ. Sci. Health*, 1989, Vol A24, N°6, p. 589-602.

OTAN. *Demonstration of remedial action technologies for contaminated land and groundwater - Final report*, Cincinnati : EPA, 1993 Feb, Vol I - N°190, 116 p. EPA/600/R93/012a.

OTTINGER, R.S., BLUMENTHAL J.L., DAL PORTO, D.F., et al. *Recommended methods of reduction, Neutralization, recovery or disposal of hazardous waste.*, Washington D.C. : EPA, 1973 Feb, 96 p. EPA-670/2-73-053-f.

OUILI A. *Contribution à l'activation alcaline des laitiers de haut fourneaux*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1994, 153 p.

PARTYMILLER, K.G., JACKSON, D.R., GRUBE, W.E. An overview of the soliditech, inc. site demonstration. *In 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, 90-14.2, 1990 24-25 june*, Pittsburgh : Air & Waste management association, 18p.

PEACOCK, E.B. *Treatment of hazardous waste material*. International application published under the Patent Cooperation Treaty, WO 91/05586, 1991 May 2, 47p.

PIASECKI, B. Europe's detoxification arsenals : lessons in waste recovery and exchange. *In BEYOND DUMPING*, Wesport : Quorum books, 1984. p. 101-14.

PIASIENSKI, M.P., GROVE, E. *Dry cement composition comprising cellulosic thickener gelled starch, polyvinyl alcohol and polyvinyl acetate.*, US 3 003 979, 1961 Oct. 10, 5p.

PIGGOTT, R.W. *Cement industry solutions to waste management Calgary alberta, Proc. of the 1st int. symposium, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. 692 p.

POELLMANN, H. Effect of organic adition on the hydration behaviour of the alumunite phase of cement. *In Proc. of 10th int. conference on cement microscopy, San Antonio, Texas, 1988 April 11-14*, p 332-41.

POLLARD, S.J.T., MONTGOMERY, D.M., SOLLARS, C.J., PERRY, R. Organic compounds in the cement based stabilisation/solidification of hazardous mixed wastes - mechanistic and process considerations. *Journal of hazardous materials*, 1991, Vol 28, p. 313-27.

PÖLLMAN, H. Capability of cementitious materials in the immobilization process of hazardous waste materials. *In Proc. of the 8th international conference on cement microscoanalysis Florida, 1993 March 28-April 1*, p. 259-66.

POON, C.S., CLARK, A.J., PERRY, R. Permeability study of the cement based solidification process for the disposal of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research*, 1986, Vol 16, N°2, p. 161-72.

POON, C.S., CLARK, A.J., PETERS, C.J., PEERY, R. Mechanism of metal fixation and leaching by cement based processes. *Waste Manag. Res.*, 1985, Vol 3, N°, p.1-19.

PORTLAND CEMENT ASSOCIATION. *Solidification/Stabilization of wastes using portland cement*. Calgary, PCA, 1994, p. 1-16.

POST, R.G., WACKS, M.E. Waste management "working towards a cleaner environment" techniques and programs for radioactive waste management and environmental restorationEd. R.G. POST, M.E. WACKS, 1992, Vol 1 et 2, 1981p.

POURBAIX, M. *Atlas d'équilibres électrochimiques*. Publication du centre belge d'étude sur la corrosion CEBELCOR, Paris : Gauthier-Villars, 1963, 649p.

PRICE, F.T., BROWN, R.D., CALDWELL, S. Elements of the proposed revised hazard ranking system. *In 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, 90-12.6, 1990 24-25 june*, Pittsburgh : Air & Waste management association, p.1-13.

QUANTIN M.P., GIACOBI M.P. *Solidification / Stabilisation d'un déchet industriel par un liant hydraulique*. Villeurbanne : INSA-laboratoire matériaux minéraux, 1994, 42 p. Projet de fin d'études LMMx,

RAAK, Y. Industrial waste minimization strategy in the artois picardie basin. *In Management of hazardous and toxic waste in the process industries*, London : Elsevier applied science, 1987, p.121-30.

RAZZELL, W.E. Chemical fixation, solidification of hazardous waste. *Waste Manag. Res.*, 1990, Vol 8, N°2, 0/0/1990, p. 105-11.

REIFSNYDER, R.H., BESEMER, M. Role of soluble silicates in the stabilization and fixation of hazardous wastes. *Proc. of national research and development conf. on the control of Hazardous Materials, 20-22/02/9, Anaheim, CA*, Greenbelt : AMCRI 1991. p. 280-85.

- REIMERS, R.S., LO, P.C., MECHAN P.** *Chemically stabilizing organic, metallic and pathogenic materials*. Pittsburgh : Chemfix technologies Inc., 1986. 112p.
- REVERTEGAT, E., RICHEL, C., GEGOUT P.** Effect of the Ph on the durability of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 259-66.
- RIAZ M., ZAMORANI E.** Evaluation of cement matrices for the immobilization of polychlorinated benzenes. *Waste Management*, 1989, Vol. 9, p.13-17.
- ROEHRIG, G.R.** *Method and material for treating solid and semi-solid waste materials containing reactive sulfides*. International application published under the Patent Cooperation Treaty, WO 92/06050, 1992 April 16, 21p.
- ROSENHOJ, J.A.** Le four à ciment. La solution optimale pour l'incinération des pneus usagés. *Int. celebrt review*, May 93, p. 30-6.
- ROY, A.** Solidification/Stabilization of hazardous waste : evidence of physical encapsulation. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, Vol 26, N°7, p. 1349-53.
- ROY, A., EATON, H.C.** Solidification/Stabilization of a synthetic electroplating waste in lime-fly ash binder. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°4, p. 589-95.
- ROY, A., EATON, H.C., CARTLEDGE, F.K., TITTLEBAUM, M.E.** The effect of sodium sulfate on solidification/stabilization of a synthetic electroplating sludge in a cementitious binders. *Journal of hazardous materials*, 1992, Vol 30, p. 297-316.
- ROY, D.M.** Cementitious materials in nuclear waste management. In Proc. of the *9th International Congress on the chemistry of cement - New delhi, INDIA, 1992, Vol II*, p. 88-113.
- RUSHBROOK, P.E., BALDWIN, G., DENT, C.G.** A quality assurance procedure for use at treatment plants to predict the long term suitability of cement based solidified H.W. deposited in landfill sites. *Env. aspect of S/S of hazardous radioactive wastes, ASTM spec. tech. publ. 1033*, 1989, ASTM philadelphia, p. 93-113.
- RYDING, S.O.** *Environmental management handbook*. Amsterdam : IOS Press, 1992. 777p.
- SANTORELLI R.** Solidification/ Stabilization of municipal solid waste fly ash. In *Cement industry solution to waste management Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 253-69.
- SCHULTZ, T.D., BERGER, R.L., FISHBEIN, K.** *Spray dryer spent sorbent hazardous waste fixating and cementitious properties*. Illinois hazardous waste research and information center , HWRIC Project N° 86-013, 1989, HWRIC RR 033, 104 p.
- SEBILEAU, J.L.** Histoire du laitier de haut fourneau. *Laitiers de haut fourneaux*, 1977, N° 40, p 41-63.
- SECOMI.** *Procédé de neutralisation des métaux lourds contenus dans les résidus d'incinération de déchets*. FR 2 694 710, 1992 aug. 14, 11 p.
- SELIGMAN, J.D. DUEDALL, I.W.** Chemical and physical behaviour of stabilized scrubber sludge and Fly Ash in seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 1979, Vol 13, N°9, p 1082-7.
- SHEIH, M.S.** *The use of natural sorbent ofr the treatment of Industrial sludge leachate - Ph D dissertation*. New Jersey inst. of tech. - Newark - New Jersey, 1979, 144 p.
- SHIEH, CHICH-SHIN, ROETHEL, F.J.** Physical and chemical behavior of stabilized sewage sludge blocks in seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, Vol 23, N°1, p. 121-5.
- SHIN, H.S., HER, N.R., KOO, J.K.** Design optimization for solidification of hazardous wastes. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 1988, Vol 5, N°3, p. 239-50.

SHIN, H.S., SUJIWATTHAMA P. Factors affecting solidification of hazardous materials. *In Hazardous waste : detection, control, treatment. Proc. world conférence 1987*, Amsterdam : Elsevier science publisher, 1988, p. 1549-60.

SHIVELY W.E., BISHOP, P., GRESS, D., BROWN, T. Leaching test of heavy metals stabilized with portland cement. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 1992, Vol 58, N°3, p. 234-40.

SIRE, J.M., LE BESCOP, P., ATABEK, R. Concrete encapsulation of ion exchange resins : from R&D to an industrial packaging facility. In *WASTE MANAGEMENT'92 - working towards a cleaner environment - Tuscon ARIZONA, 1992 March 1-2*, Ed. R.G. POST, Vol 2, p. 1469-74.

SKINNER, J.H., BASSIN, N.J. *The EPA's hazardous waste research and development programm.* JAPCA, 1988, Vol 38, N°4, p. 377-87.

SKIPPER, et al. The microscopic fracture morphology of hardened type I portland cement paste containing parachlorophenol. *Hazardous waste & hazardous materials*, 1987, Vol 4, N°4, p. 389-402.

SOLEM ,J.K., MCCARTHY, G.J., et al. High calcium coal combustion by-products : engineering properties, ettringite formation and potential application in solidification and stabilization of selenium and boron. *Cement and Concrete Research*, 1995, Vol 25, N°3, p. 658-70.

SORRENTINO, F. *Procédé de traitement des résidus de l'incinération de déchets et produits obtenus.* European patent application, 0 549 492 A1, 1992 Dec 28, 16p.

SPENCE, R.D. *Chemistry and microstructure of solidified waste forms.* Amsterdam : Lewis publisher, 1993, 118p.

SPOONER, P.A., HADGE, V.E., HUNT, G.E. *Compatibility of grouts with hazardous wastes - Technical report.* Cincinnati : EPA, 1984, 153 p. EPA 600/52/84/015.

STEGEMAN J.A. Interlaboratory and intralaboratory reproducibility of results of and investigation of test methods for the solidified waste characterisation. *In 2nd international conference on new frontiers for hazardous waste management Pittsburgh Pennsylvania, 27-30 september 87*, p. 341-2. EPA/600/9-B7/018F.

STEGEMANN, J.A., COTE, P.L. A proposed protocol for evaluation of solidified wastes. *In Cement industry solution to waste management Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9*, Calgary : CPCA, 1992. p. 1-12.

STEGEMANN, J.A., COTE, P.L., HANNAK, P. Preliminary results of an international government/industry cooperative study of waste Stabilization/solidification. *In Hazardous waste : detection, control, treatment. Proc. world conférence 1986*, Amsterdam : Elsevier Science publishers, 1987, p.1359-48.

Stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations existantes - Arrêté du 18 Février 1994, *Journal Officiel*, 26 avril 1994, 18p.

STOLECKI, J. Characterization of industrial waste and its practical utilization in industry of building materials. *TIZ international powder and bulk magazine*, 1993, Vol 117, N°6, p. 307-12.

Studies in environmental science 60, environmental aspects of construction with waste materials. Proc. of the int. conf. on environmental implication of constructions materials and technology developments, Maastrich, the neetherlands, 1994 June 1-3, Amsterdam : Elsevier, 1994, 999p

SUGI, T., KATAOKA, K., YAMADA, S. Solidification of sludge with cement slag CaSO₄. *In 7ème congrès Int. de la Chimie des Ciments, Paris, 30-06 au 04-07-1980*, Paris : Septima, 1980, Vol IV, séminaire B, 649-52.

Superfund Innovative Technology Evaluation - technology profile fourth edition. , Cincinnati : EPA, 1991, p. 331-40. 540/8.91/005.

TAFFINDER, G.G., BATCHELOR, B. Measurement of effective diffusivities in solidified wastes. *Journal of environmental engineering*, 1993, Vol 119, N°1, p. 17-33.

- TAMAS, F.D.** The use of waste fuels in the cement industry. *In Proc. of the 9th International Congress on the chemistry of cement - New delhi, INDIA, 1992, Vol II, p. 77-87.*
- TAMAS, F.D., CSETENYI, L., TRITTHART, J.** Effects of adsorbents on the leachability of cement bonded electroplating wastes. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 399-404.
- TASHIRO, C.** The effects of several heavy metal oxides on the hydration and the microstructure of hardened mortar of C3S. *In 7ème congrès Int. de la Chimie des Ciments, Paris, 30-06 au 04-07-1980, Paris : Septima, 1980, Vol II, p.37-42.*
- TASHIRO, C., TAKAHASHI, H., et al.** *Hardening properties of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar. Cement and Concrete Research*, 1977, Vol 7, N° 3, p. 283-90.
- TASHIRO, C., TAKAHASHI, H., et al.** The effects of CR₂O₃, Cu(OH)₂, ZnO, PbO on the compressive strength and the hydrates of the hardened C3A paste. *Cement and Concrete Research*, 1979, Vol 9, N°2, p.253-8.
- TASHIRO, C., TAKAHASHI, H., et al.** The effects of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite. *Cement and Concrete Research*, 1979, Vol 9, N°3, p. 303-8.
- TAY, J.H., YIP, W.K.** Sludge ash as lightweight concrete material. *Journal of environmental engineering*, 1988, Vol 115, N° 1, p. 56-64.
- TAYLOR, H.F.W.** *The chemistry of cement.* London, New York : Academic press, 1964. vol I, p 167-232
- TAYLOR, H.F.W.** *Cement chemistry.* London, New York : Academic press, 1992, 475p.
- TAYLOR, H.F.W.** Nanostructure of C-S-H : current status. *Advanced Cement Based Materials*, 1993, Vol 1, 1993, p. 38-46.
- TAYLOR, J.J., HOLMES, R.E.** Isolation of toxic and hazardous waste in the environment. *In Proc. of the int. conf. on concrete for hazard protection - Edinburgh, 1987, p. 287-97.*
- TELLES, J.H., CARR, M.J.** *Review of fixation processes to manage hazardous organic wastes - Draft report work - Ass N°9.* Hawthorne : EPP Inc, Cincinnati : MERL/USEPA, 1984. 92p.
- TENG, S.P., LEE C.H.** Numerical analysis of through-diffusion experimental results. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 445-50.
- THIBAUD, D.** Solidification des cendres et des résidus du lavage des gaz des usines d'incinération d'ordures ménagères. *Ingénieurs et architectes suisses*, 1989, N°5, p. 61-4.
- THOMAS ,N.L., JAMESON, D.A.** The effect of lead nitrate on the early hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 1981, Vol 11, N°1, p. 143-52.
- THORNE, D.J., WATT, J.D.** *Journal of applied chemistry*, 1989, Vol 15, p. 596-9.
- THORNTON, S.I., PARKER, D.J.** *Proceedings of the 4th Int. ash symposium - Bureau of mines - Denver Co*, 1990. 413p.
- TIMMONS D.M.** In situ vitrification of mercury arsenic organo-chlorine pesticides and PCB bearing waste. *In 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, 90-14.1, 1990 24-25 june*, Pittsburgh : Air & Waste management association, p.1-19.
- TITTLEBAUM, M., CARTLEDGE, F., EATON, H.** *Applicability of solidification to organic wastes.* Baton rouge, LA, Louisiana state university, 1987, 78p.

- TITTLEBAUM, M., EATON, H., CARTLEDGE, F., WALSH, M.B., ROY, A.** Procedures for characterizing effects of organics on solidification/stabilization of hazardous wastes. *In Hazardous and industrial solid waste testing and disposal - sixth volume, ASTM Spec. Tech. Pub., 933, 1986, ASTM philadelphia, p. 308-18.*
- TITTLEBAUM, M.E., et al.** State of the art on Stabilization of hazardous organic liquid wastes and sludges. *CRC critical reviews in environmental control, 1985, vol 15, N°2, p.191-3.*
- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Appendix II, Federal register, 1990, Vol 51, N°114, Friday, June 13, 1986, 21685-21693 (proposed rules).*
- TRAUNER, E.J.** Sludge ash bricks fired to above and below ash vitrifying temperature. *Journal of environmental engineering, 1993, Vol 119, N°3, p. 506-19.*
- TUMIDAJSKI, P.J., THOMSON, M.L.** Influence of cadmium on the hydration of C3A. *Cement and Concrete Research, 1994, Vol 24, N°7, 1994, p.1359-72.*
- TURNER, R.R.** Oxidation state of arsenic in coal ash leachate. *Environ. Sci. Techno., 1981, Vol 15, N°9, p. 1062-4.*
- TVA Bericht zum entwurf für eine technishe verordnung über Abfälle.** Switzerland : Département Fédéral de l'intérieur, 1988, 14p.
- TZONG-TZENG, L., CHENG-FANG, L., WEN-CHENG, J.W., ET AL.** Mechanism of metal stabilization in cementitious matrix : interaction of tricalcium aluminate and copper oxide/hydroxide. *Environ. Sci. Techno., 1993, Vol 27, N°7, p. 1312-18.*
- UNGER ,S.L., LUBOWITZ H.R.** EPP Process for stabilization/Solidification of contaminants. *In Innovative Hazardous Waste treatment technology series physical-chemical processes, Lancaster : echnomic publishing Cie, 1990, vol II p. 77-87.*
- VAN KEUREN, et al.** Pilot field study of hydrocarbon waste stabilization, toxic and hazardous wastes. *In Proc. of the 19th midatlantic industrial waste conf., college Park, june 21-23 1987, Lancaster : Boardman Technomic, 1987. p 340-341.*
- VENUAT, M.** *Adjuvants et traitements. Techniques modernes d'amélioration des ouvrages en béton.* Paris : M. VENUAT, 1984, 360 p.
- VERDEIL, V., BRIEUSSEL, Y.** *Inertisation des cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères.,* Villeurbanne : INSA-laboratoire Matériaux minéraux, 1993, 64 p. Projet de fin d'études LMMx.
- VERNET, C., NOWORYTA G.** Conductimetric test for cement admixture systems *In Proc. of the 9th International Congress on the chemistry of cement - New delhi, INDIA, 1992, Vol II, p 627-33.*
- VIEILLARD, P. RASSINEUX, F.** Thermodynamic and geochemical modelling of the alteration of two cement matrices. *Applied geochemistry, 1992, suppl issue N°1, p. 125-36.*
- WALSH, M.B., EATON, H.C. , TITTLEBAUM, M.E. et al.** The effect of two organic compounds on a portland cement based stabilization matrix. *Hazardous Waste and Hazardous Materials, 1986, Vol 3, N°2, p. 111-23.*
- WASTE MANAGEMENT '92 - working towards a cleaner environment - technology and programs for radioactive waste management and environmental restoration.* Proc. of the Symp. on waste management at Tuscon Arizona, 1992 March 1-2, R.G. POST, Vol 2, 1981 p.
- WATERWAYS EXPERIMENT STATION (US army engineer).** *Physical properties and leach testing of solidified/stabilized industrial wastes.* Springfield : NTIS, 1983, 93p. NTIS PB 83-147983.
- WICKS, G., LODDING, A.R., MOLECKE, M.A.** Aqueous alteration of nuclear waste glasses and metal package components. *MRS Bulletin, sept 93, p. 32-9.*
- WILDING, C.R.** A classification of inorganic and organic admixture by conduction calorimetry, *Cement and Concrete Research, 1984, Vol 14, N°2, p. 185-94.*

Contribution à l'élaboration d'un système d'aide à la formulation de liants hydrauliques pour la S/S de déchets

WILDING, C.R. The performance of cement based systems, *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 299-310.

WING, R.E. *Corn starch compound recovers metal from water*. Ind. wastes, 1975 Jan/Feb, p. 26-7.

WOLTERS, R.O., CASELLIUS, R.H. *Evaluation of solid waste materials for highway users*, Cincinnati : EPA, 1975, 31p. Final report MN HW 5-180 75-4.

WORNER, H.K. *Cotreatment of sewage and steelworks wastes*. International application published under the Patent Cooperation Treaty, WO 91/12210, 1991 Aug 22, 25p.

WRIGHT, WIGGINS, JAIN, KIM. *Expert systems in environmental planning*. Berlin : SPRINGEN VERLAG, 1993. p. 341-3.

WROBLEWSKI, D.M., BRAYACK, D.D., DE BIASE, C.D. Solvent extraction of soil contaminated with organic and inorganic compound. *In 83rd Annual Meeting & Exhibition Pittsburgh, Pennsylvania, 90-14.5, 1990 24-25 June, Pittsburgh : Air & Waste management association*, p.1-13.

WU, X., YEN, S., et al. Alkali activated slag cement based radioactive waste forms, *Cement and Concrete Research*, 1991, Vol 21, N°1, p. 16-20

YOGENDRAN, Y.V., STEWART, D. *Solidification of contaminated soil containing heavy metals using a cementitious system*. p. 1-16.

YOUSUF, M., MOLLAH, H., PARGA, J.H., COCKE, D.L An infrared spectroscopic examination of cement based solidification/stabilization systems - portland types V and IP with zinc. *J. Environ. Sci. Health*, 1992, Vol A27, N°6, p.1530-19.

ZAMORANI E. SHEIKH I.A., SERRINI G. Physical properties measurements and leaching behaviour of chromium compounds solidified in a cement matrix. *Nuclear and chemical waste management*, 1988, Vol 8, p. 239-45.

ZAMORANI E. SHEIKH, I., SERINI, G. A study of the influence of nickel chloride on the physical characteristic and leachability of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol 19, N°1, p. 259-66.

ZAMORANI, E. Deeds and misdeeds of cement composites in waste management. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 359-69.

ZAMORANI, E. Stabilization of hazardous inorganic waste in cement based matrix. *In Cement industry solution to waste management Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Calgary : CPCA, 1992. p. 373-82.*

ZAMORANI, E., BRAMBILLA, G., ET AL. Particle fabrication by chemical processing for hazardous waste management. *Cement and Concrete Research*, 1992, Vol 22, N°2/3, p. 331-38.

ZANKER, G. Ecological solution assumptions with concrete construction components. *Betonwerk + fertigteil technik*, 1993, Vol 8, p. 73-6.

ZHAO, B. Portland cement doped with lead compounds. *In Cement industry solution to waste management Proc. of the 1st int. symposium, Calgary Alberta Canada, 1992 Oct 7-9, Calgary : CPCA, 1992. p. 359-72.*

ANNEXES

ANNEXE 0	Diagrammes de Pourbaix pour le Chrome, le Cadmium et le Plomb	228
ANNEXE 1	Méthodes expérimentales utilisées	230
ANNEXE 2	EDAX sur pâtes pures CPA.....	238
ANNEXE 3	Porosimétrie au mercure sur pâtes pures lixiviées.....	242
ANNEXE 4	Listing des macros de la base de données.....	252
ANNEXE 5	Diffractogrammes X indexés plein échelle.....	260

Diagrammes de pourbaix pour le Chrome, le Cadmium et le Plomb

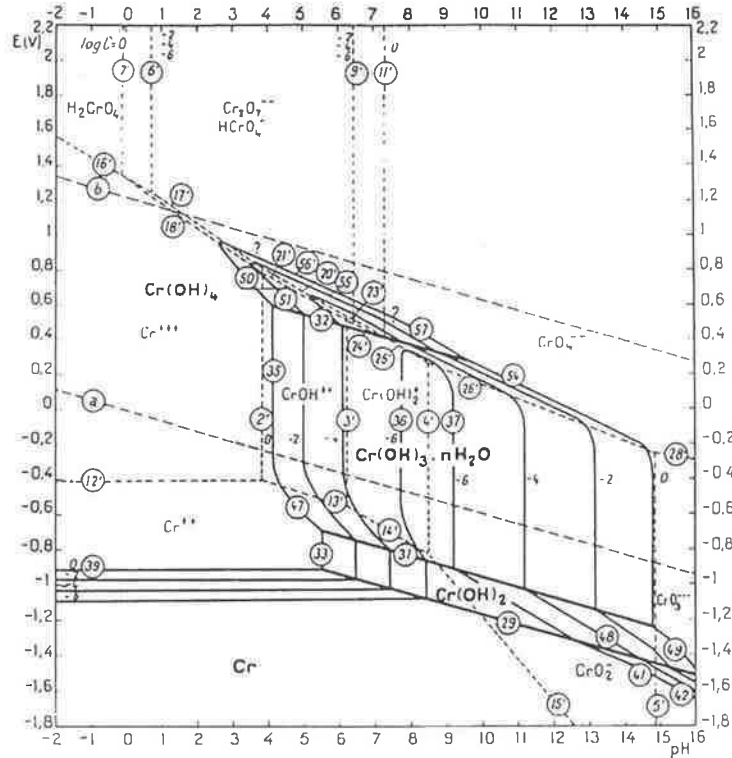


Fig. 4. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système chrome-cu, à 25°C.
En solutions chlorurées.
[Figuration approchée établie en considérant $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.]

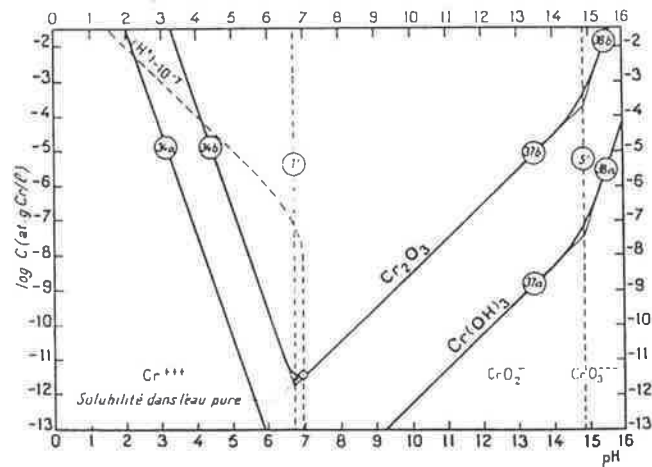


Fig. 6. — Influence du pH sur la solubilité du Cr_2O_3 et du $\text{Cr}(\text{OH})_3$, à 25°C.
En solutions non chlorurées.

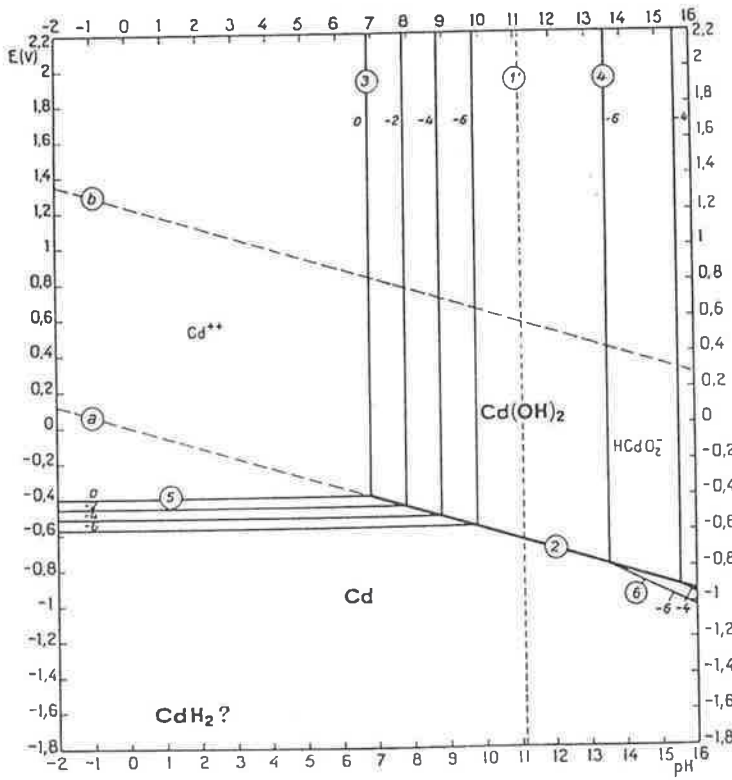


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système cadmium-eau, à 25°C.

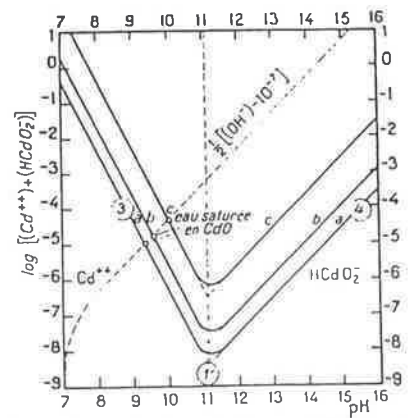


Fig. 4. — Influence du pH sur la solubilité du cadmium, à 25°C. (a, Cd(OH)₂, • inactif ; b, Cd(OH)₂, • actif ; c, CdO anhydre).

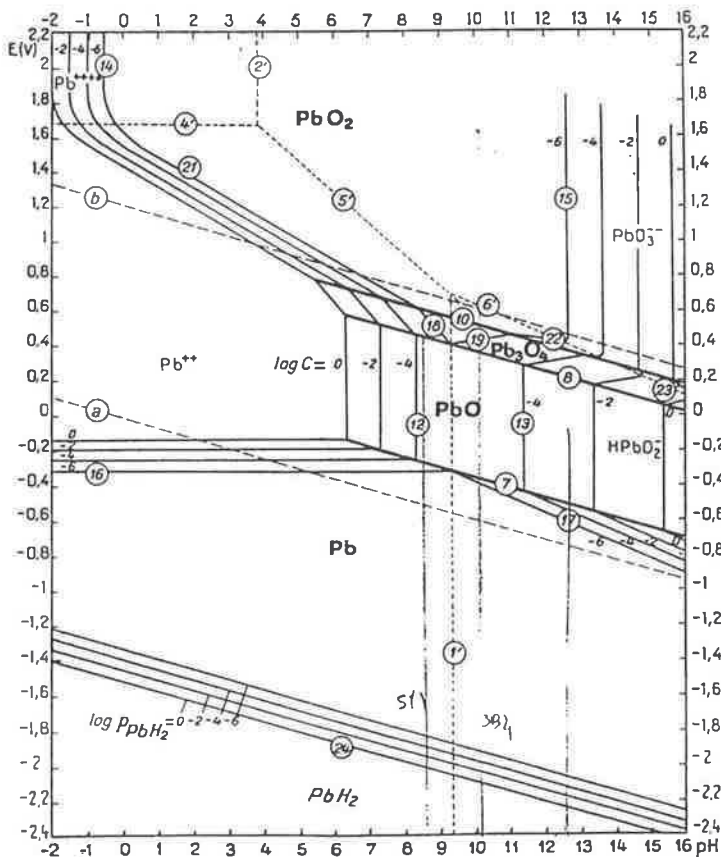


Fig. 1. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système plomb-eau, à 25°C.

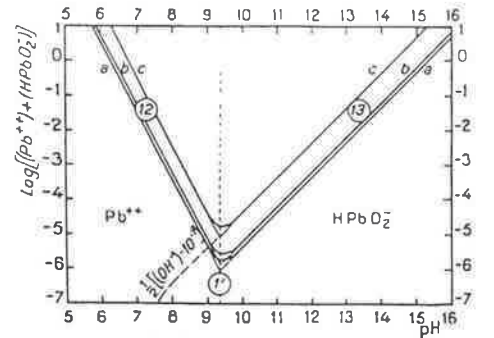


Fig. 3. — Influence du pH sur la solubilité des oxydes PbO rouge et jaune et de l'hydroxyde Pb(OH)₂, à 25°C. (a, PbO rouge ; b, PbO jaune ; c, Pb(OH)₂).

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les différentes techniques que nous avons employées nous ont permis d'analyser deux types de préparations:

Des solides :

- ① Pâtes pures (MEB, EDAX, porosimétrie au mercure),
- ② Pâtes pures broyées à une granulométrie inférieure à 100 microns (FTIR, ATD, DRX),
- ③ Partie solide de la suspension après filtration, tamisées à 100 microns (FTIR, ATD, DRX, MEB, EDAX).

Des solutions :

- ① Lixiviats (ICP, chromatographie ionique),
- ② Solutions après filtration des suspensions (ICP, chromatographie ionique, pH).

Pour chaque essai, le polluant et le liant sont caractérisés seuls, puis en mélange pour mettre en évidence les interactions et les réactions qui se produisent. Le principe et le mode d'exploitation de ces essais sont brièvement décrits dans les paragraphes suivants.

I - METHODES D'ANALYSE POUR SOLIDES.

I.1. Analyse thermique différentielle.

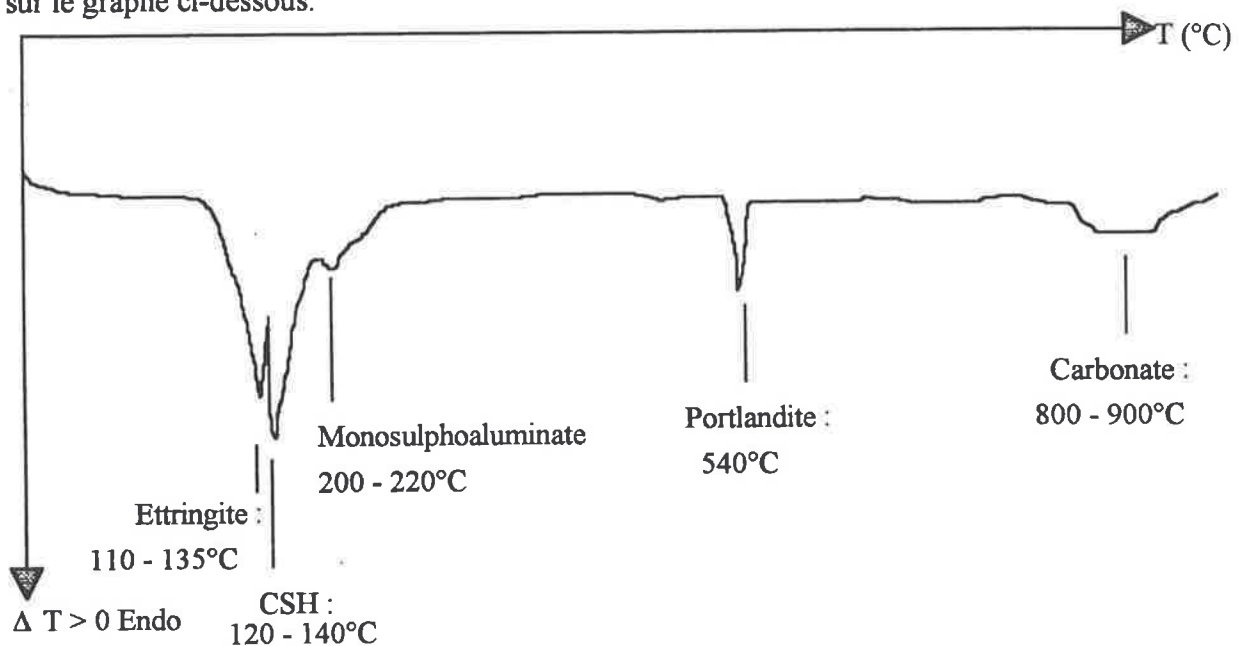
L'appareillage d'analyse thermique différentielle a été conçu et réalisé par le Laboratoire des Matériaux Minéraux. Il se compose d'un four dont la température maximum est 1200°C, d'une cellule d'analyse constituée de quatre creusets en nickel. L'un de ceux-ci est le témoin de montée en température de l'ensemble de la cellule, il est rempli avec un composé inerte dont la masse, la granulométrie, la chaleur spécifique et la compacité sont voisines de celles des échantillons à analyser. Un autre creuset également rempli avec le même matériau sert de référence. Il est couplé avec les deux creusets d'analyse. Les

évolutions thermiques détectées dans les creusets d'analyse sont comparées à celle de ce creuset de référence et c'est le signal différentiel qui est enregistré.

Le signal obtenu ($\Delta T = f(T)$) est constitué d'une ligne de base ($\Delta T = 0$) émaillée de pics fonction des composés formés ou détruits. Chaque pic est défini par :

- ① Son **signe** : endothermique, le pic représente un départ d'eau, la destruction d'un hydrate, exothermique, le pic représente une recristallisation, la formation d'un nouveau composé.
- ② Sa **température** (qualitatif) : elle permet d'identifier le composé formé.
- ③ Son **aire** (quantitatif) : elle évalue la quantité d'hydrate formée.
- ④ Sa **forme** : elle est fonction du degré de cristallisation du produit et de la montée en température.

Les températures de décomposition des principaux hydrates [MURAT, 82] sont précisées sur le graphe ci-dessous.



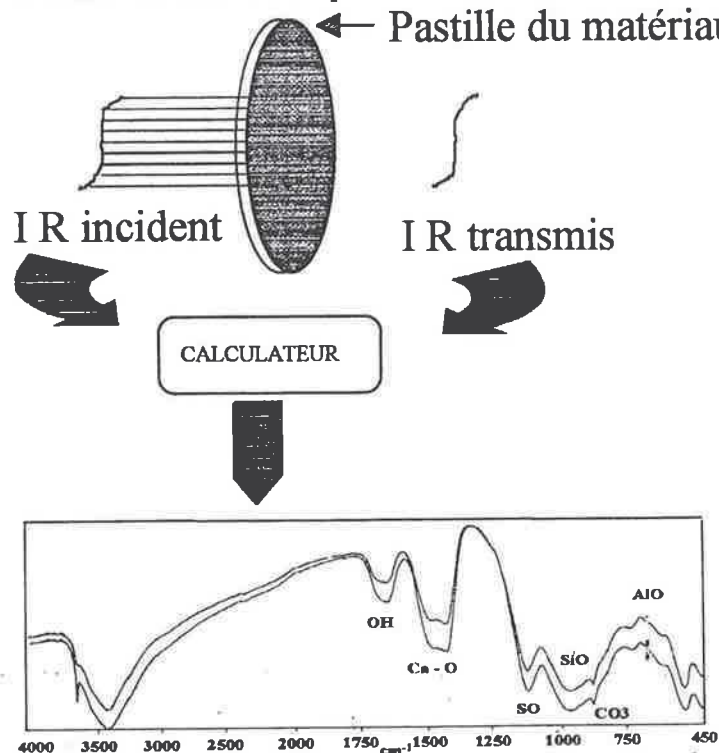
Un module de programmation permet de choisir la vitesse de montée en température, qui dans notre cas est fixée à 10°C par minute. La masse d'échantillon nécessaire pour réaliser une analyse est de 0.6g.

I.2. Spectrométrie Infra-rouge à transformée de Fourier

Cette méthode d'investigation repose sur les **échanges d'énergie** induit par les interactions entre **ondes électromagnétiques** d'une part et **matière** d'autre part. La matière n'absorbe en effet que l'énergie du rayonnement Infrarouge correspondant à la valeur de sa fréquence propre de vibration, d'où la possibilité d'identifier les liaisons représentées. Le spectre Infra-rouge d'un produit est une véritable "empreinte digitale", qui par référence aux spectres connus permet d'**identifier les composés**.

La spectrométrie infra-rouge est effectuée sur un spectromètre **Perkin Elmer 1760 à transformée de Fourier**. Nous travaillons sur **poudre**, l'échantillon à analyser est **cobroyé avec du bromure de potassium** (5 % en masse.) puis **pastillé**. Le bromure de potassium joue le rôle de support physique pour le matériau testé, il est transparent sur la gamme de longueur d'onde étudiée 450 à 4000 cm^{-1} (FARMER-NYQUIST).

La pastille ainsi obtenue est placée sur le parcours du faisceau Infra-rouge. A la sortie de l'échantillon, le **faisceau infra-rouge est analysé**, l'appareil calcule le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise. A **chaque longueur d'onde** correspond un **taux d'absorption**, l'ensemble des taux d'absorption sur l'intervalle étudié forme un spectre.



Deux types d'exploitations sont utilisées dans la bibliographie :

Une **exploitation directe du spectre**, au droit de chaque bande d'absorption est indiqué la longueur d'onde, le type de liaison, et la molécule associée.

Une **synthèse** sous la forme d'un **tableau** qui précise composé par composé les fréquences, les intensités d'absorption (vs : très forte, s : forte, m : médium, w : faible) et les formes des bandes d'absorption (b : large, sh : épaulement).(voir tableau A).

Tableau A : grandeur infra-rouge caractéristique pour différents composés du ciment portland et produits d'hydratation formés. [BENSTED, 74]

C3S		C2S		C3A		C4AF		GYPSE		
450 m	v_2 SiO ₄	440 vw	v_2 SiO ₄	412 s	v_2 AlO ₄	410 b,s	mixed			
				460 w	①	1200s		602 s	v_4 SO ₄	
		500 sh		470 sh	①			667 vs		
525 s	v_4 SiO ₄	520 sh	v_4 SiO ₄	510 s						
		540 sh		523 s	v_4 AlO ₄	530 vw	①		1004vw	v_1 SO ₄
				540 sh						
830 sh	②			590 vw	①	610 m	mixed			
840 sh	②			620 vw	①	650 s	mixed	1120vs	v_3 SO ₄	
890 s		845 sh		704 m	①			1145vs		
925 vs	v_3 SiO ₄	900 b,v	v_3 SiO ₄	740 vs	v_1 AlO ₄	720 vs	mixed			
960 sh		1000vs		760 w	①	780 vw	①	1623 s	v_2 H ₂ O	
				785 m	v_2 AlO ₄			1688m		
				803 vw	①					
				815 m	v_2 AlO ₄	810 s	v_3 AlO ₄	3410s	v_1 H ₂ O	
				840 w				3500w		
				860 s	v_3 AlO ₄					
				895 s				3555m	v_3 H ₂ O	

vw très faible w faible s fort vs très fort sh épaulement b large
 ① vibrations combinées ② Vibrations diverses de SiO₄

C-S-H	Ca(OH) ₂	ettringite	monosulphate
		420 m	v_2 SO ₄
		550 s	AlO ₆
		620 m	v_4 SO ₄
970 s	v_3 SiO ₄	855 w	Al-O-H bending
		1120vs	v_3 SO ₄
1630mw	v_2 H ₂ O	1640 m	v_2 H ₂ O
		1675 s	
			1100vs
			v_3 SO ₄
			1170vs
			1660w
			v_2 H ₂ O
			3100-
			3500 vs, v_1 v_3 H ₂ O
3450 s	v_1 v_3 H ₂ O	3420vs	v_1 v_3 H ₂ O
		3640s	v OH _{free}
		3635vs	v OH _{free}
			3675vs
			v OH _{free}

I.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur un appareil **SIEMENS D 500**, la longueur d'onde employée est la raie K_{α} du cuivre.

$$\text{CuK}_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}.$$

Les produits à analyser sont **broyés** à une granulométrie **inférieure à 100 μm** . La gamme analysée en 2θ est de 3 à 70° à raison de 1° par minute avec un pas de 0,02°. Les **phases à caractériser** sont traitées à l'aide du logiciel du **Centre de Diffractométrie de l'Université Claude Bernard**. L'utilisateur fournit au logiciel la liste des éléments présents (soit Ca, Si, Al, , Mg, Fe, S, Cr, Pb, Cd, C, O). Le logiciel balaye sa banque de spectres et propose une série de composés susceptibles de correspondre. L'utilisateur attribue alors les différentes phases repérées sur son matériau en fonction de ces informations et de sa connaissance du matériau.

Trois modes de visualisation du spectre sont disponibles : une visualisation en l'état, une avec soustraction du bruit de fond et une avec lissage de la courbe.

I.4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été effectuée sur deux types d'appareils.

L'observation morphologique des phases et des constituants **des suspensions** a été effectuée sur un appareil **HITACHI S.800 haute résolution** au Centre de Microscopie Electronique de l'Université Claude Bernard.

L'observation des **pâtes pures après lixiviation** a été réalisée sur une **microsonde de CATAING type CAMEDAX équipée d'un système analytique voyager** au Centre de Microscopie Electronique de l'Université Claude Bernard.

Les échantillons après fractionnement sont **collés** sur des portoirs à l'aide d'une **laque d'agent conductrice** puis sont **métallisés** par pulvérisation cathodique et recouverts d'une couche d' **or** (pour les suspensions) ou de **carbone** (pour les pâtes pures) de 20 à 30 nm pour l'observation en électrons secondaires.

La tension d'accélération du faisceau est de 15 KV. Pour l'observation en électrons secondaires et de 20 KV dans le cas de l'analyse élémentaire en dispersion d'énergie.

I.5. Porosimétrie au mercure

Les essais de porosimétrie au mercure sont effectués sur un appareil **MICROMERTICS autopore III 9410**. Ce dernier est muni de deux postes de dégazage et d'analyse basse pression et d'un poste haute pression pouvant atteindre 400 MPa. L'analyse est entièrement **automatisée et pilotée** par un micro-ordinateur. La **table de montée en pression** a été définie au laboratoire en **fonction de nos matériaux** ainsi que des familles de pores habituellement mises en cause dans les problèmes de durabilité (TENOUTASSE).

Chaque échantillon est prélevé au coeur d'une éprouvette. De forme **parallélépipédique**, il a un volume de **1.5 cm³** environ pour une masse de **3 g**. Pour chaque échantillon, la **descente en pression** est réalisée pour enregistrer l'hystérésis du matériau et appréhender la morphologie et l'interdépendance de la porosité.

Pour les calculs, les valeurs impliquées dans l'équation de Washburn sont :

- la tension superficielle du mercure $\gamma = 484$ dynes/cm,
- angle de contact interfacial du mercure avec le matériau $\theta = 130^\circ$

$$dP = - 4 \gamma \cos \theta$$

Ceci nous conduit à une constante de 180 μm . PSIA et la taille minimum du capillaire pénétré par le mercure est : $\frac{180}{60000} = 0,003\mu\text{m}$

Le dépouillement permet d'accéder à la porosité globale de l'échantillon, mais surtout à la distribution poreuse répartie en trois grandes familles : la **macroporosité** dont la dimension des accès de pores est supérieure à 0,6 μm , **mésoporosité** comprise entre 0,1 et 0,6 μm et la **microporosité** entre 0,006 et 0,1 μm .

L'hystérésis nous donne des informations sur **la structure et la continuité du réseau** poreux. Un faible relargage du mercure, lors de la descente en pression, indique la présence de **pores encrivers**. La cinétique du relargage, immédiat ou différé permet d'appréhender la **nature du réseau de capillaire relativement aux pores** qu'il alimente (capillaires fins par rapport aux pores, ou capillaires d'un diamètre voisins de celui des pores).

Une seconde montée en pression réalisée sur un échantillon permet **d'affiner la caractérisation du réseau capillaire**.

I I - METHODES D'ANALYSE DES SOLUTIONS

L'analyse des solutions (suspensions filtrées ou lixiviats) est pratiquée avec des méthodes adaptées à chaque élément.

Les métaux lourds chrome, cadmium et plomb, ainsi que l'aluminium et le silicium sont dosés par spectrométrie d'émission atomique. Ces analyses sont effectuées par un laboratoire extérieur indépendant et agréé.

Les ions tels que calcium, sodium, potassium, sulfates et chlorures sont dosés par chromatographie ionique au laboratoire. Le principe de cette dernière technique est brièvement décrit ci-dessous.

II.1 - Chromatographie ionique

Cette technique permet de doser en solution aqueuse certaines espèces ioniques. Suivant le type de colonne, on peut doser:

- Les cations: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^{2+}
- Les anions: F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^- , SO_4^{2-}
- Les métaux lourds: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}

-Principe de mesure:

L'échantillon liquide est injecté dans une colonne composée d'une résine échangeuse d'ions. La colonne va alors capter un certain nombre d'ions contenus dans l'échantillon. On injecte ensuite un liquide (éluant) qui va régénérer la colonne, les ions fixés sur la colonne sont alors délogés (figure a). En fonction de la taille et de la charge des ions, le temps mis pour les déloger et les faire migrer est différent. Ce temps, appelé temps de rétention est caractéristique pour chaque ion, dans des conditions d'analytiques données (type de colonne, nature de l'éluant, . On obtient alors un chromatogramme composé de pics correspondant à chaque ion, et dont la surface est proportionnelle à la concentration (figure b).

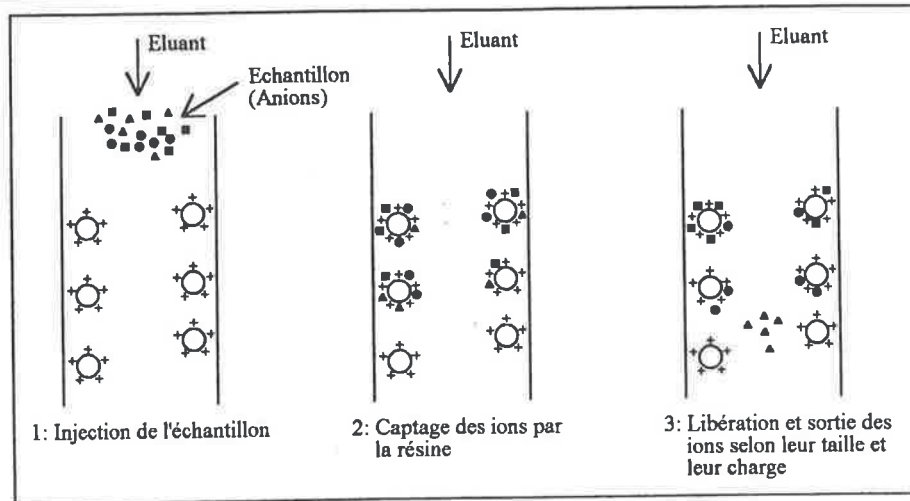


Figure a: Schéma de fonctionnement d'une colonne anions

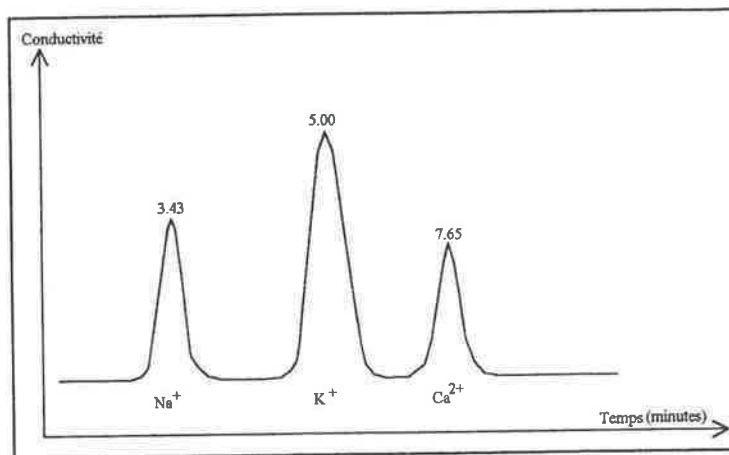


Figure b: Exemple de chromatogramme

-Conditions d'analyse:

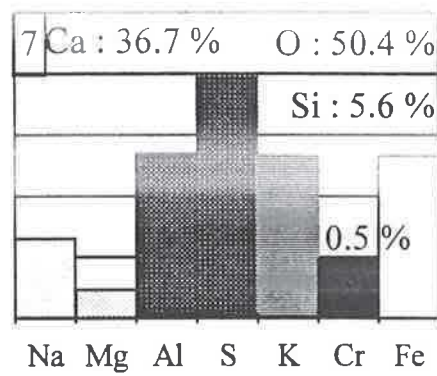
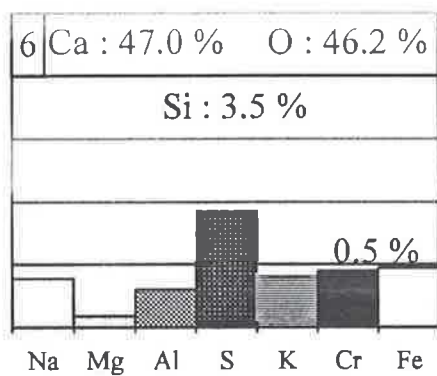
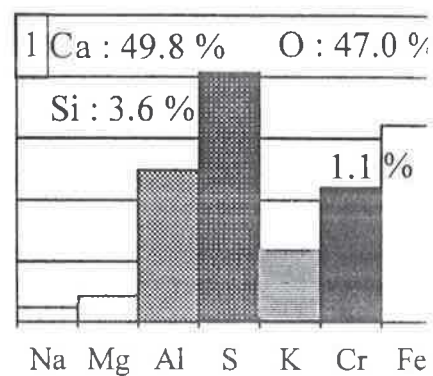
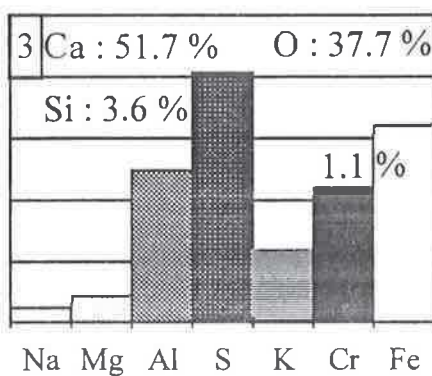
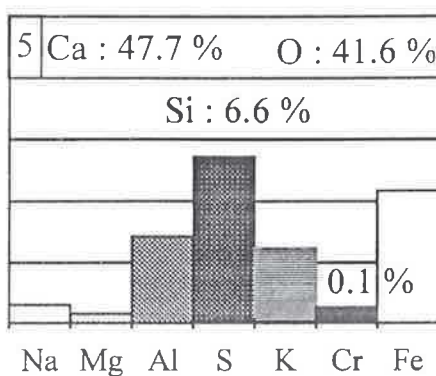
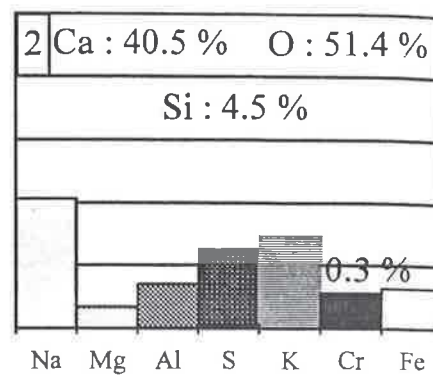
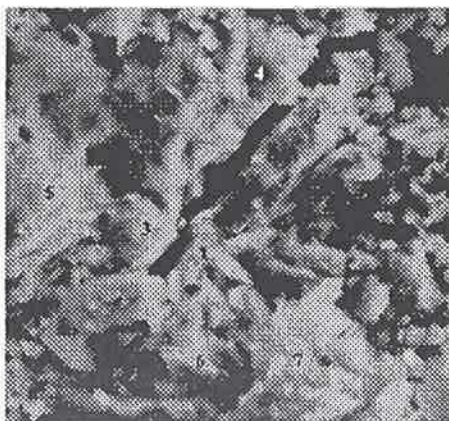
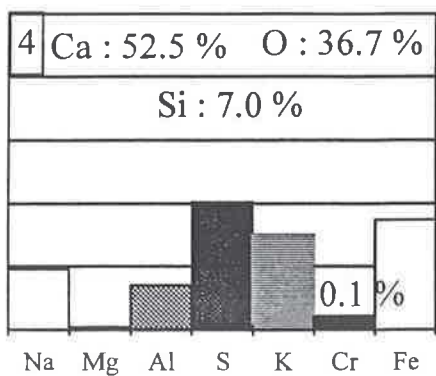
Les colonnes que nous possédons au laboratoire permettent d'analyser les éléments suivants:

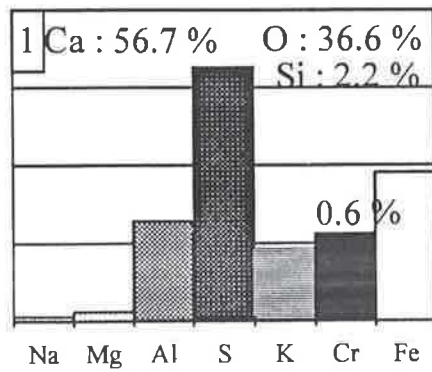
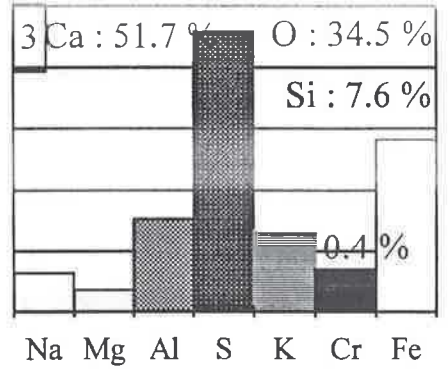
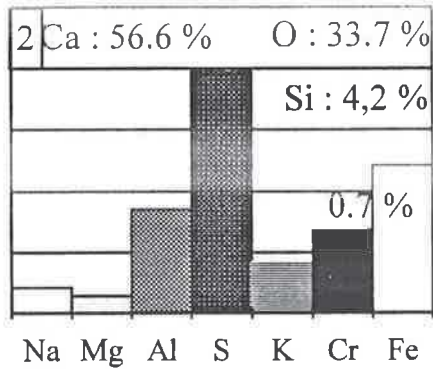
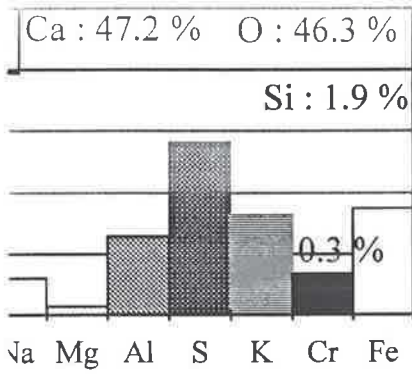
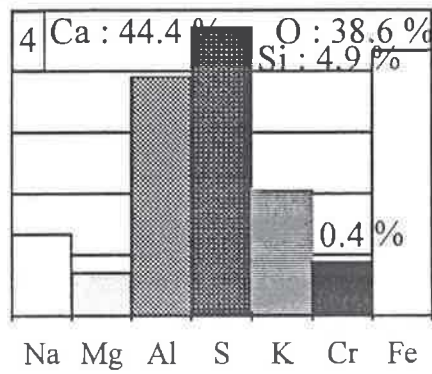
-Anions: Cl^- , NO_3^- , et SO_4^{2-}

-Cations: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ , et NH_4^+

L'appareil utilisé est de marque DIONEX DX100 avec une colonne anions AS4A et une colonne cation CS12.

EDAX SUR PATES PURES APRES LIXIVATION





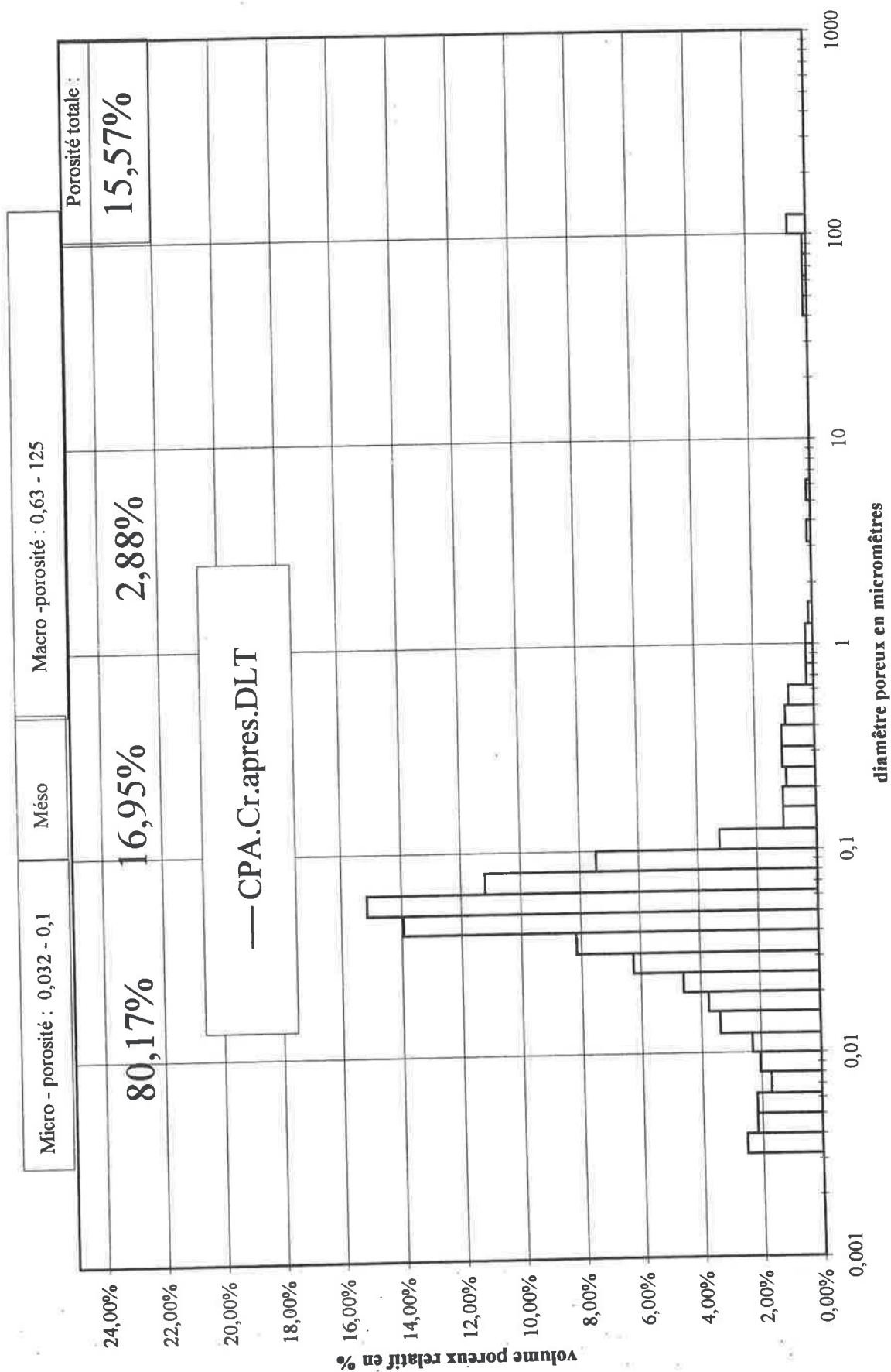
**POROSIMETRIE AU MERCURE après test de diffusion sur
pates pures polluées par du bichromate de sodium**

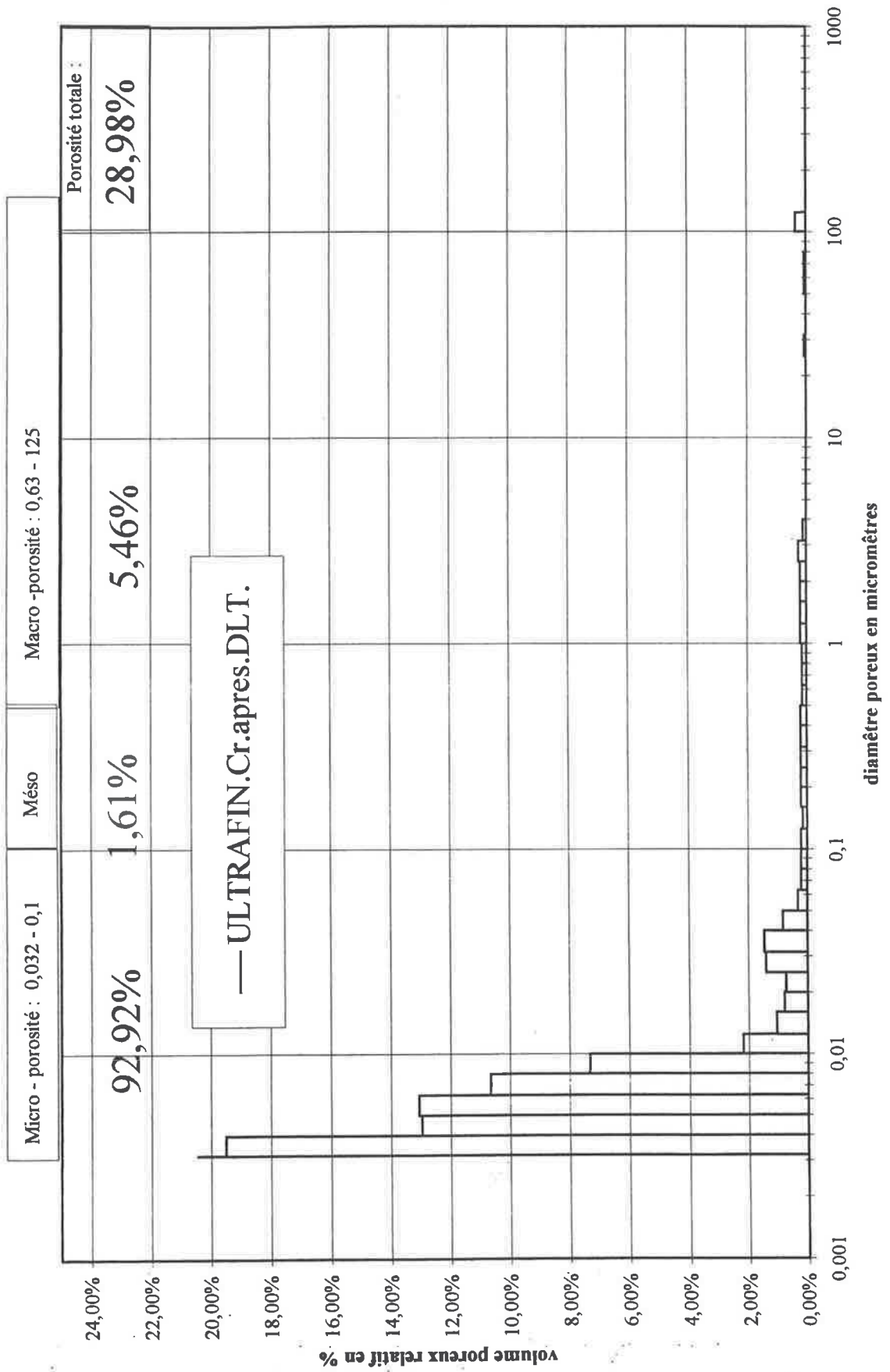
Histogrammes de l'intrusion en fonction du diamètre poreux :

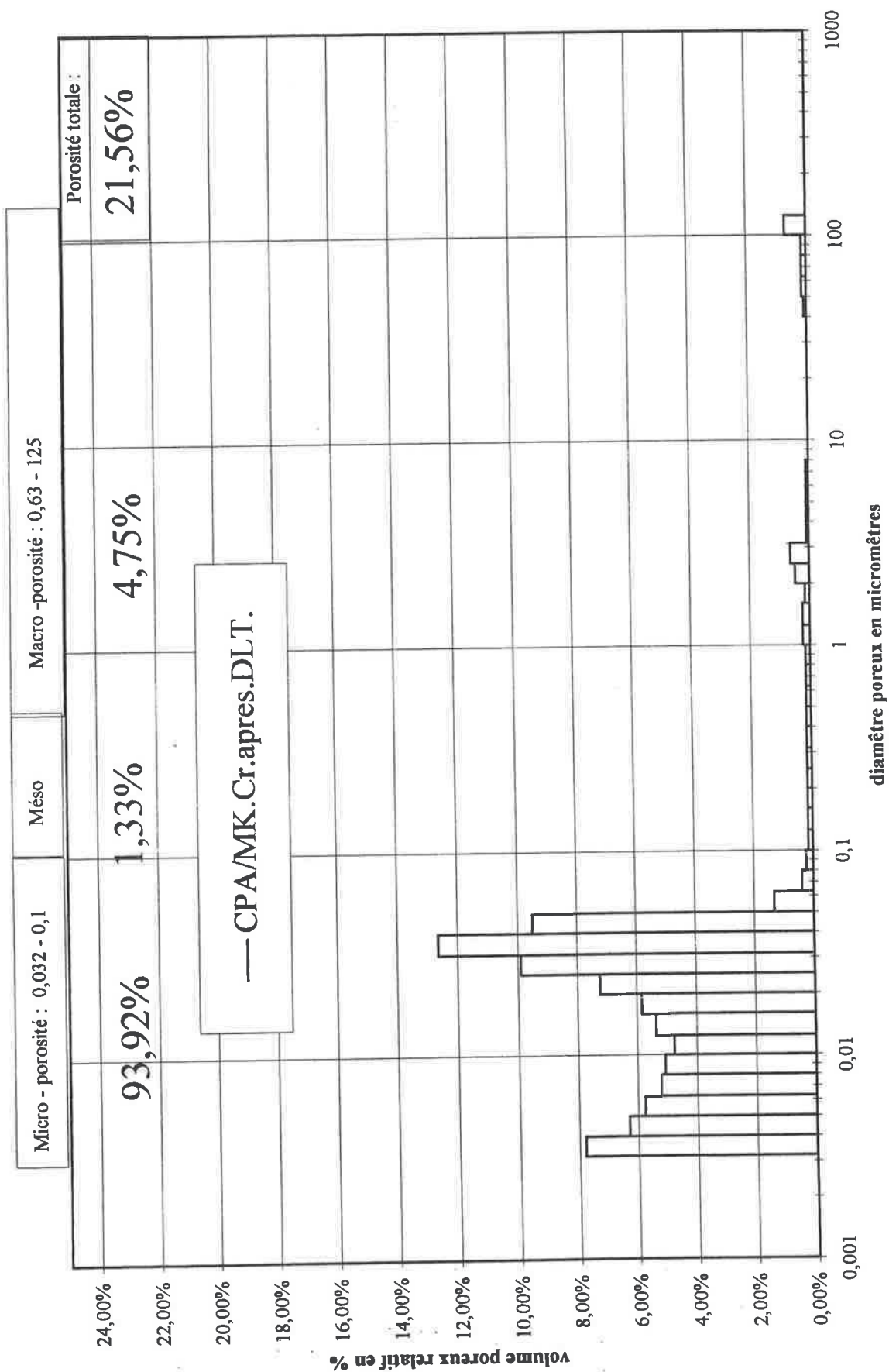
CPA HP	243
ULTRAFIN.....	244
CPA / MK.....	245
CPA / CV.....	246
LAITIER.....	247
LAITIER CENDRES.....	248
LAITIER CENDRES / ULTRAFIN.....	249

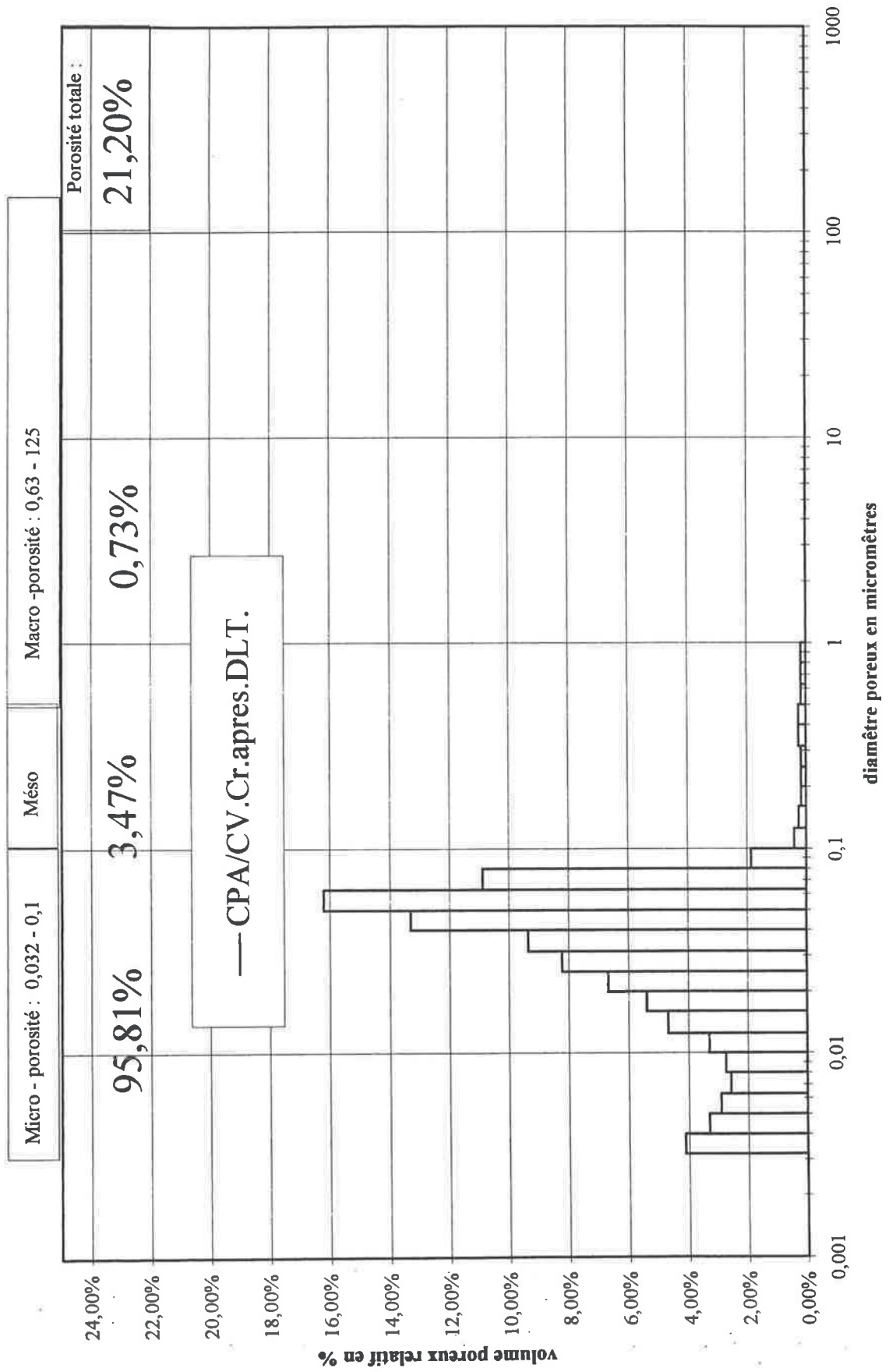
intrusion cumulée en fonction du diamètre poreux y compris hystérésis

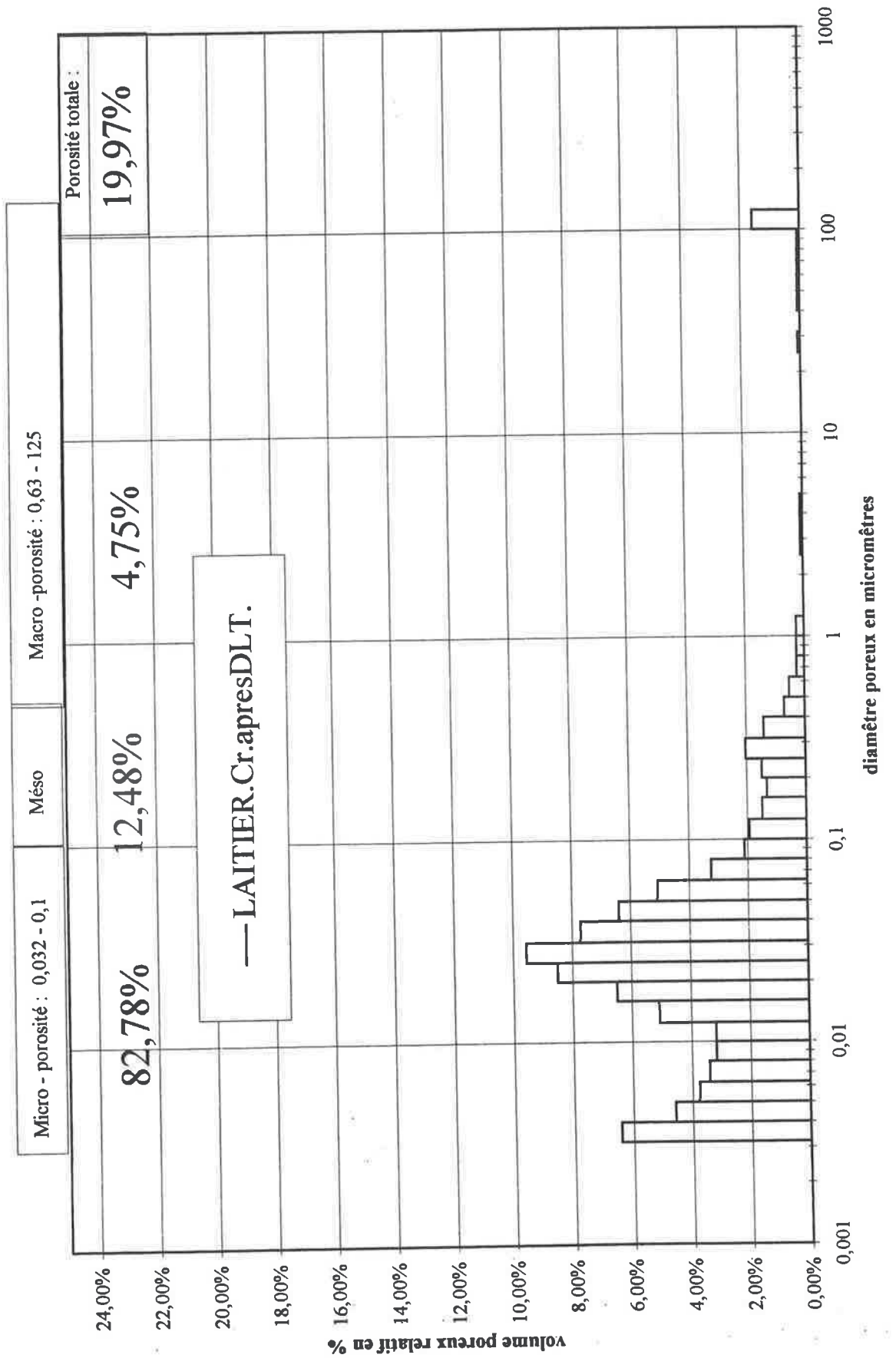
ULTRAFIN - Comparatif ente première et seconde montée en pression.....	250
CPA - Comparatif ente première et seconde montée en pression.....	251

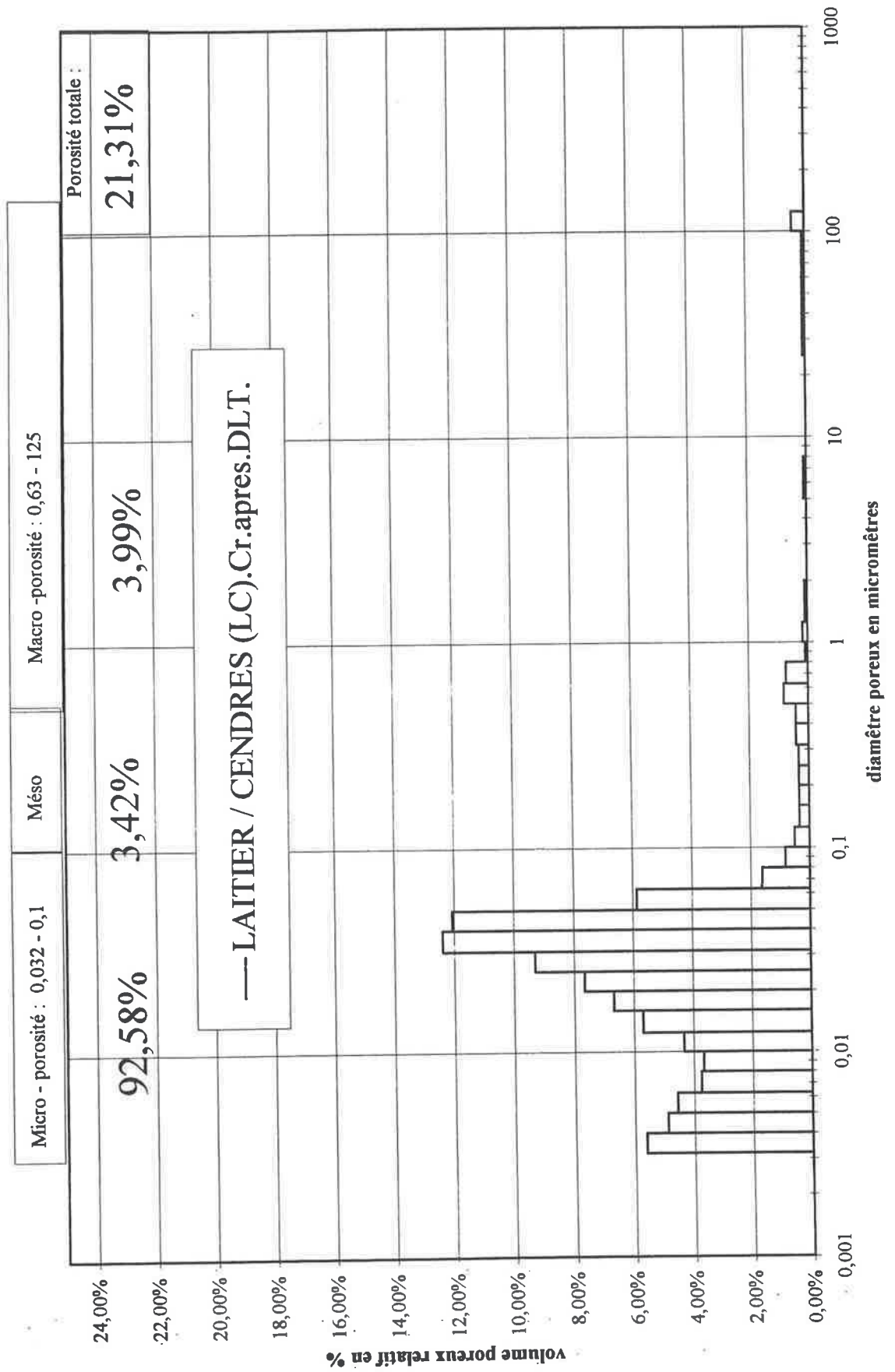


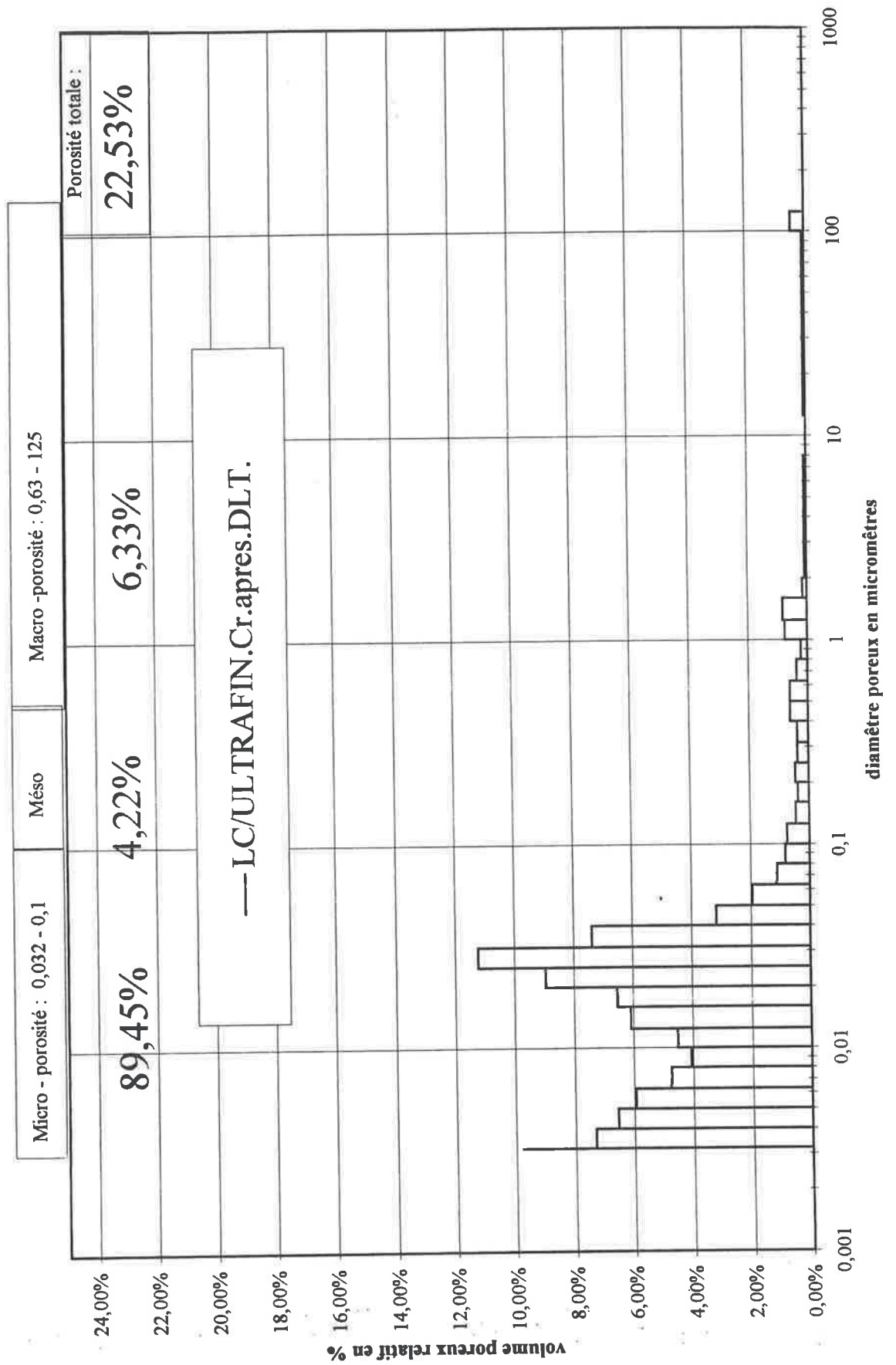




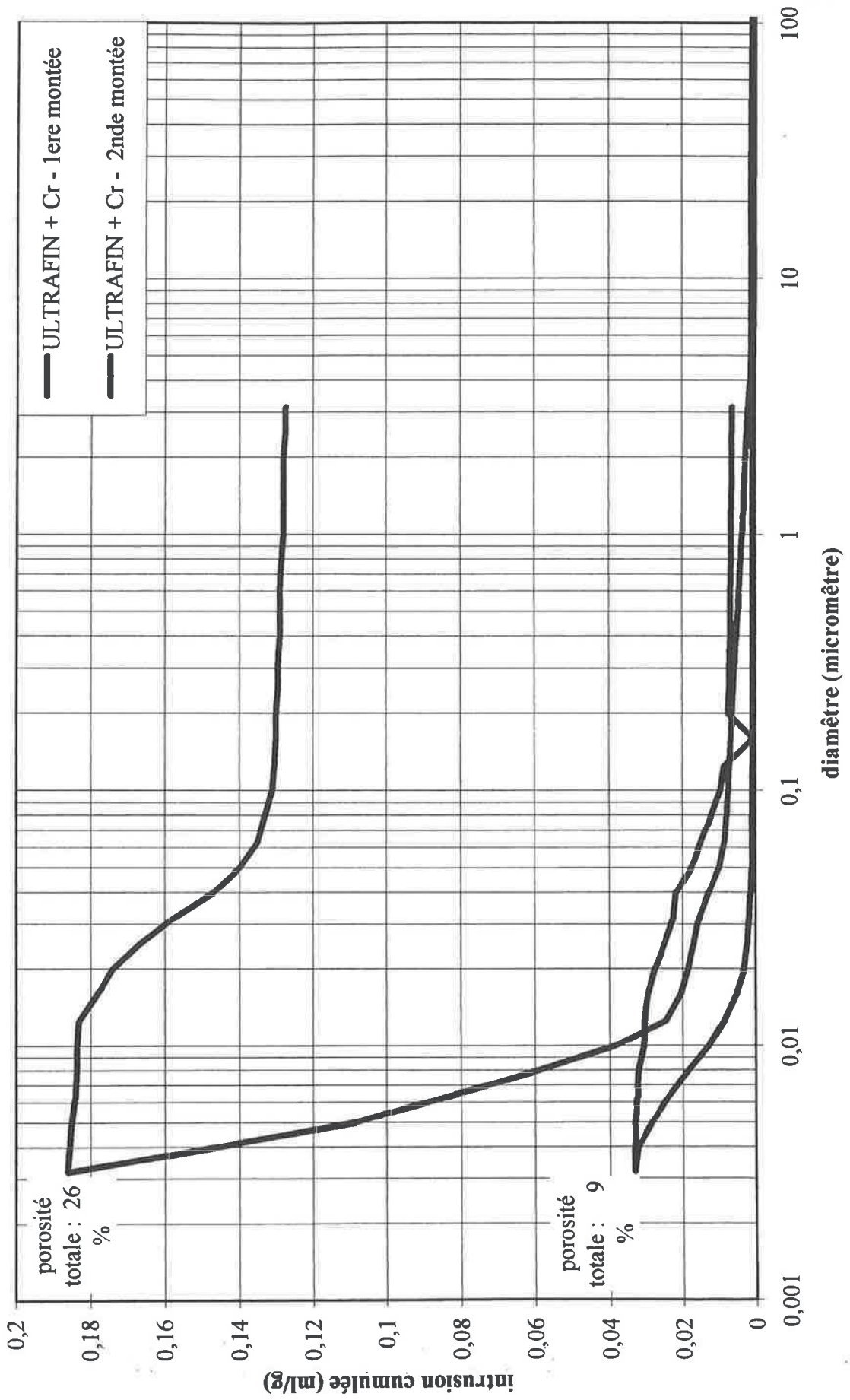




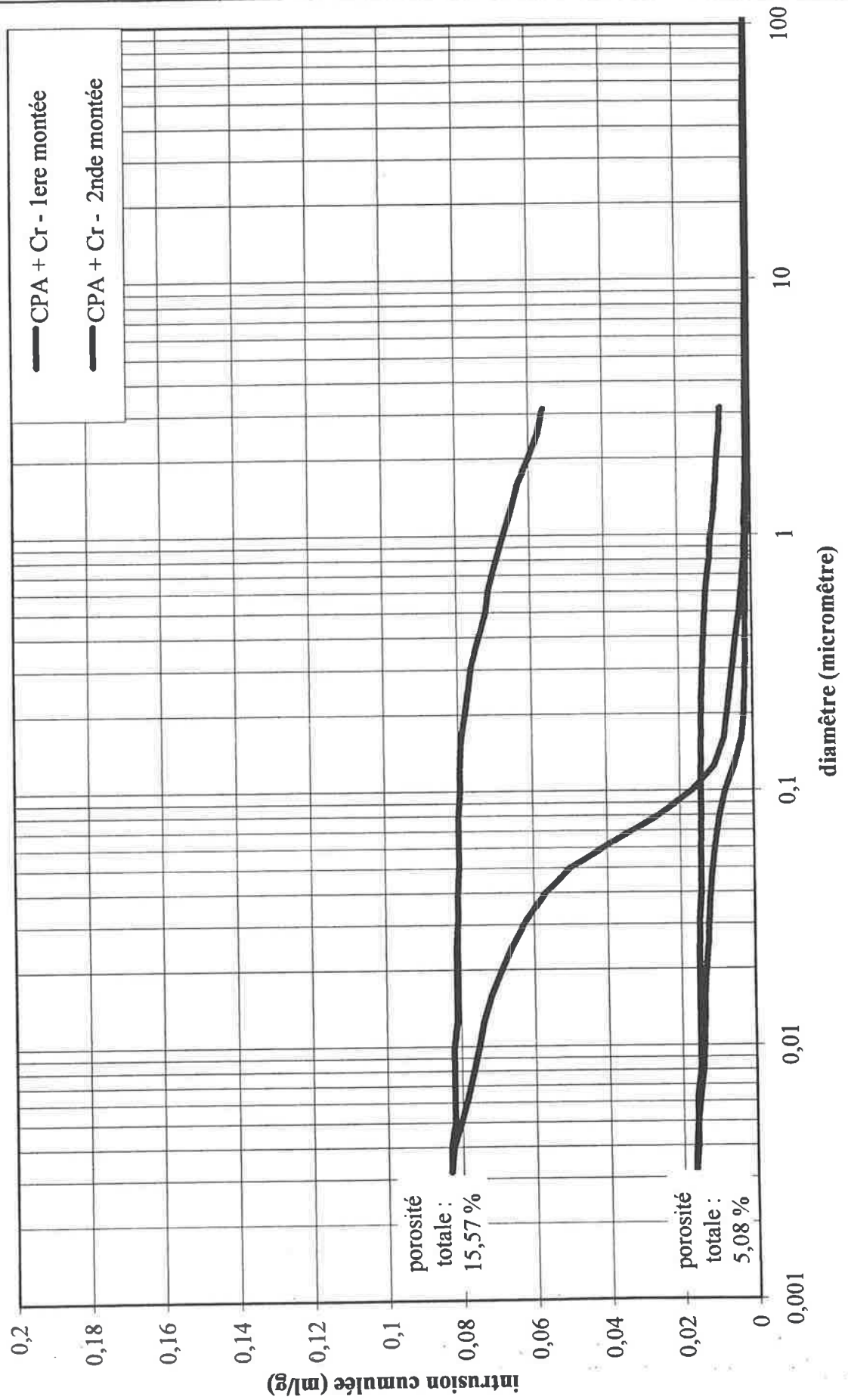




Graph1



Graph1



Listing des programmes de la base de données

question	253
open.....	253
ranking	255
print.....	256
viewall.....	257
close	258
liste des noms attribués	259

Question (h)
=SELECTION.ATTEINDRE("indice")
=EFFACER()
=SELECTION.ATTEINDRE("Zone de tri")
=SELECTIONNER(!\$A\$3)
=ALERTE("Enter your research and select FERMER ");)
=RECHERCHER.SELECTION?("",1,2;1;1;FAUX)
=ATTEINDRE(C10)
=SI(test<CELLULE("ligne"))
test=CELLULE("ligne")
=RECHERCHER.SUIVANT.SEL()
=SI((CELLULE("contenu";C11));ATTEINDRE(C13);ATTEINDRE(C27))
=TANT.QUE(CELLULE("colonne")>1)
=SELECTIONNER("LC(-1)")
=SUIVANT()
=FORMULE("1")
=SELECTIONNER("L(1)C")
=ATTEINDRE(C9)
=SINON()
=SELECTION.ATTEINDRE("Zone de tri")
=TRIER(1;"L3C1";1;"L3C2";1;"L3C4";1)
=SELECTION.ATTEINDRE("firstbox")
=ALERTE("Records including the topic of your research are located at the top of the list";1)
=FIN.SI()
=PLEIN.ECRAN(1)
=SELECTION.ATTEINDRE("color")
=COPIER()
=SELECTION.ATTEINDRE("firstbox")
=COLLAGE.SPECIAL(4;1;FAUX;FAUX)
=RETOUR()

' Macro2 Macro référencée "open" sur l'onglet écran
 ' Macro enregistrée le 19/04/1995 par Laboratoire des Matériaux Minéraux
 ' Cette macro s'exécute automatiquement à l'ouverture du fichier cwi.xls.
 ' Elle permet d'afficher la barre d'outil spécifique au système expert,
 ' réorganise l'écran en deux zones pour que les titres des colonnes soient
 ' toujours afficher et vous indique comment procéder pour effectuer
 ' un tri croisé sur la base de données.

```
Proc Macro2 ()
Feuilles("DATA").Sélectionner
FeuillesBoîteDialogue("welcome").Afficher
BarresOutils("Format").Affiché = Faux
Application.AffichagePleinEcran = Vrai
Application.Atteindre Référence:="firstbox"
Fin Proc
```

ranking (f)
=SELECTION.ATTEINDRE("Zone_de_tri")
=TRIER?(1;"";1;"";1;"L";1)
=SI((CELLULE("contenu";A3));ATTEINDRE(A5);ATTEINDRE(A12))
=SELECTION.ATTEINDRE("color")
=COPIER()
=SELECTION.ATTEINDRE("firstbox")
=POUR("compteur_texte";1;5;1)
=COLLAGE.SPECIAL(4;1;FAUX;FAUX)
=SELECTIONNER("L(100)C")
=SUIVANT()
=SELECTION.ATTEINDRE("firstbox")
=RETOUR()

```

' impression Macro référencée "print" sur l'onglet écran
' Macro enregistrée le 09/08/1995 par Laboratoire des Matériaux Minéraux
' Change les couleurs de l'arrière plan une ligne sur deux dans la base,
' puis imprime un mémoire complet des données partie nominale et statistique.

```

```

Proc impression()
  Application.Atteindre Référence:="Zone_de_tri"
  Sélection.Lignes.AjusterAutomatiquement
  Application.Atteindre Référence:="color"
  Sélection.Copier
  Application.Atteindre Référence:="firstbox"

  Sélection.EffectuerCollageSpécial Coller:=xlFormats; Opération:= _
    xlAucun; VidesNonCompris:=Faux; Transposition:=Faux
  Plage("B103").Sélectionner
  Sélection.EffectuerCollageSpécial Coller:=xlFormats; Opération:= _
    xlAucun; VidesNonCompris:=Faux; Transposition:=Faux
    Plage("B203").Sélectionner
  Sélection.EffectuerCollageSpécial Coller:=xlFormats; Opération:= _
    xlAucun; VidesNonCompris:=Faux; Transposition:=Faux
  Plage("B303").Sélectionner
  Sélection.EffectuerCollageSpécial Coller:=xlFormats; Opération:= _
    xlAucun; VidesNonCompris:=Faux; Transposition:=Faux
  Plage("B403").Sélectionner
  Sélection.EffectuerCollageSpécial Coller:=xlFormats; Opération:= _
    xlAucun; VidesNonCompris:=Faux; Transposition:=Faux

  Application.Atteindre Référence:="nominal"
  FeuilleActive.MiseEnPage.ZoneImpression = Sélection.Adresse
  Avec FeuilleActive.MiseEnPage
    .ImpressionLignesTitre = "$1:$2"
    .ImpressionColonnesTitre = ""
    .EntêteGauche = "&J"
    .EntêteMilieu = "&8DATA BASE LISTING "
    .EntêteDroit = "&8&P"
    .PiedPageGauche = ""
    .CentrePiedPage = " "
    .PiedPageDroit = ""
    .MargeGauche = Application.PoucesEnPoints(0,15748031496063)
    .MargeDroite = Application.PoucesEnPoints(0,15748031496063)
    .MargeHaut = Application.PoucesEnPoints(0,78740157480315)
    .MargeBas = Application.PoucesEnPoints(0,196850393700787)
    .MargeEntête = Application.PoucesEnPoints(0,4921259845)
    .MargePiedPage = Application.PoucesEnPoints(0,4921259845)
    .ImpressionEntêtes = Faux
    .ImpressionQuadrillage = Faux
    .ImpressionAnnotations = Faux
    .QualitéImpression = 300
    .CentrageHorizontal = Faux
    .CentrageVertical = Faux
    .Orientation = xlPortrait
    .Brouillon = Faux
    .TaillePapier = xlA4
    .NuméroPremièrePage = 1
    .Ordre = xlBasPuisDroite
    .NoirEtBlanc = Faux
    .Zoom = 72
  Fin Avec
  FenêtreActive.FeuillesSélectionnées.ImprimerFichier Copies:=1
  Application.Atteindre Référence:="Statistical"
  FeuilleActive.MiseEnPage.ZoneImpression = Sélection.Adresse
  FenêtreActive.FeuillesSélectionnées.ImprimerFichier Copies:=1
Fin Proc

```

' viewall Macro référencée "viewall" sur les onglets écran
' Macro enregistrée le 03/10/1995 par Laboratoire des Matériaux Minéraux
' Après un tri croisé des données, cette macro permet de revenir à
' un affichage intégral par un simple bouton de commande.

Proc viewall()

 FeuilleActive.AfficherToutesDonnées

Fin Proc

'
' Macro1 Macro référencée "close" sur les onglets écran
' Macro enregistrée le 19/04/1995 par Laboratoire des Matériaux Minéraux
' Cette macro s'exécute automatique lors de la fermeture du fichier cwi.xls
' Elle replace les barres d'outils habituelles de la version excel et ferme
' la barre du système expert.
' Elle enregistre les modifications que vous avez réalisées sur la base, avant
' de procéder à sa fermeture.

```
Proc Macro1()  
  ClasseurActif.Enregistrer  
  BarresOutils("Format").Affiché = Vrai  
  BarresOutils("syst. expert").Affiché = Faux  
Application.AffichagePleinEcran = Faux
```

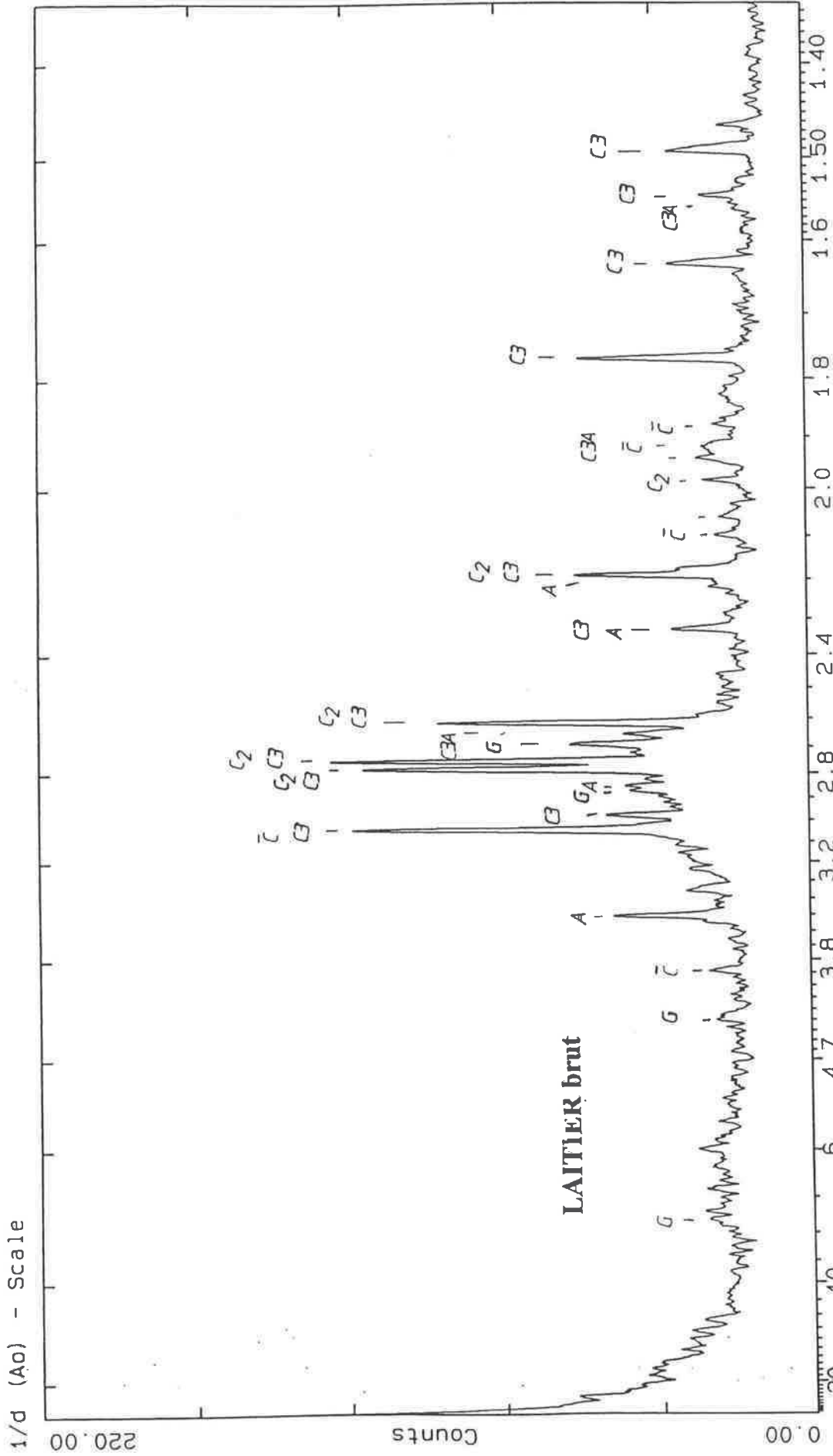
Fin Proc

Liste des noms attribués à des cellules pour faciliter la manipulation des données

Auto_fermer	=BDGLOBAL.XLS!Macro1
Auto_ouvrir	=BDGLOBAL.XLS!Macro2
Base_de_données	=BDGLOBAL!\$A\$2:\$AY\$500
code	=BDGLOBAL!\$E:\$E
color	=BDGLOBAL!\$B\$510:\$AY\$610
compteur_texte	=6
Dialog1	"Dialogue 1"
fastprint_l	=Macro1!\$D\$1
firstbox	=BDGLOBAL!\$B\$3
indice	=BDGLOBAL!\$A:\$A
nominal	=BDGLOBAL!\$B\$3:\$K\$500
Question_h	=Macro1!\$C\$1
ranking_f	=Macro1!\$A\$1
Statistical	=BDGLOBAL!\$L\$3:\$AY\$500
test	=401
Zone_d_impression	=Macro1!\$A\$1:\$D\$30
Zone_de_tri	=BDGLOBAL!\$A\$3:\$AY\$500

Diffractogrammes X détaillés

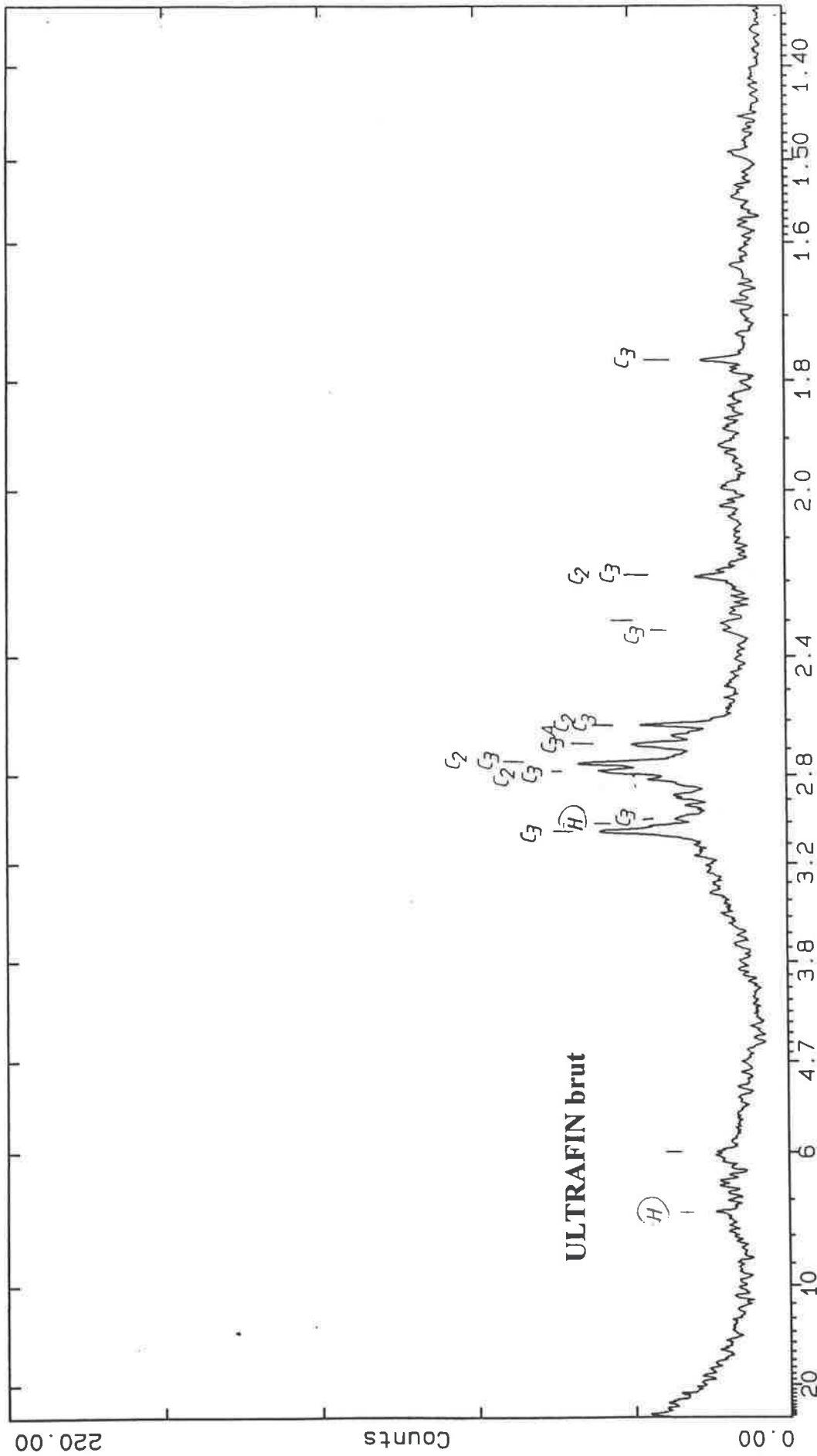
liant LAITIER brut	262
liant ULTRAFIN brut	263
liant LAITIER-CHAUX	264
Suspensions à diverses échéances :	
influence de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur l'hydratation du CPA	265
influence de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur l'hydratation initiale du LAITIER	267
influence de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur l'hydratation du LAITIER à 24 h	268
influence de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur l'hydratation de l' ULTRAFIN à 24h	269



C ₃	Ca ₃ SiO ₅	C3S	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Gypse
C ₂	Ca ₂ SiO ₄	Larnite	CaSO ₄ · 0.5 H ₂ O	Hémihydrate
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C3A	CaSO ₄	Anhydrite
C̄	CaCO ₃	Calcite		
			G	
			H	
			A	

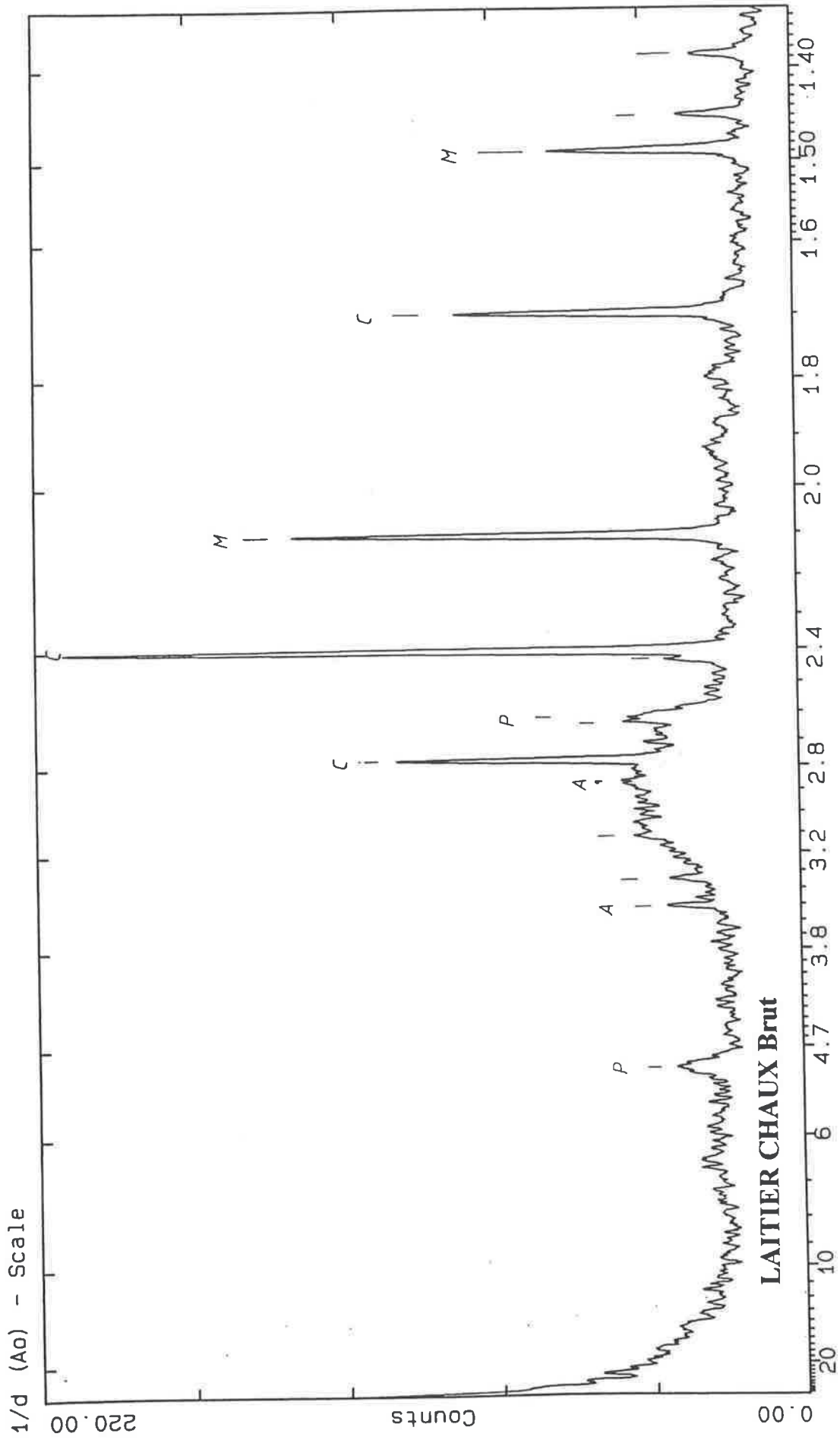
Centre de Diffractometrie Henri Longchambon 17-Jul-1996 09:46

1/d (Ao) - Scale

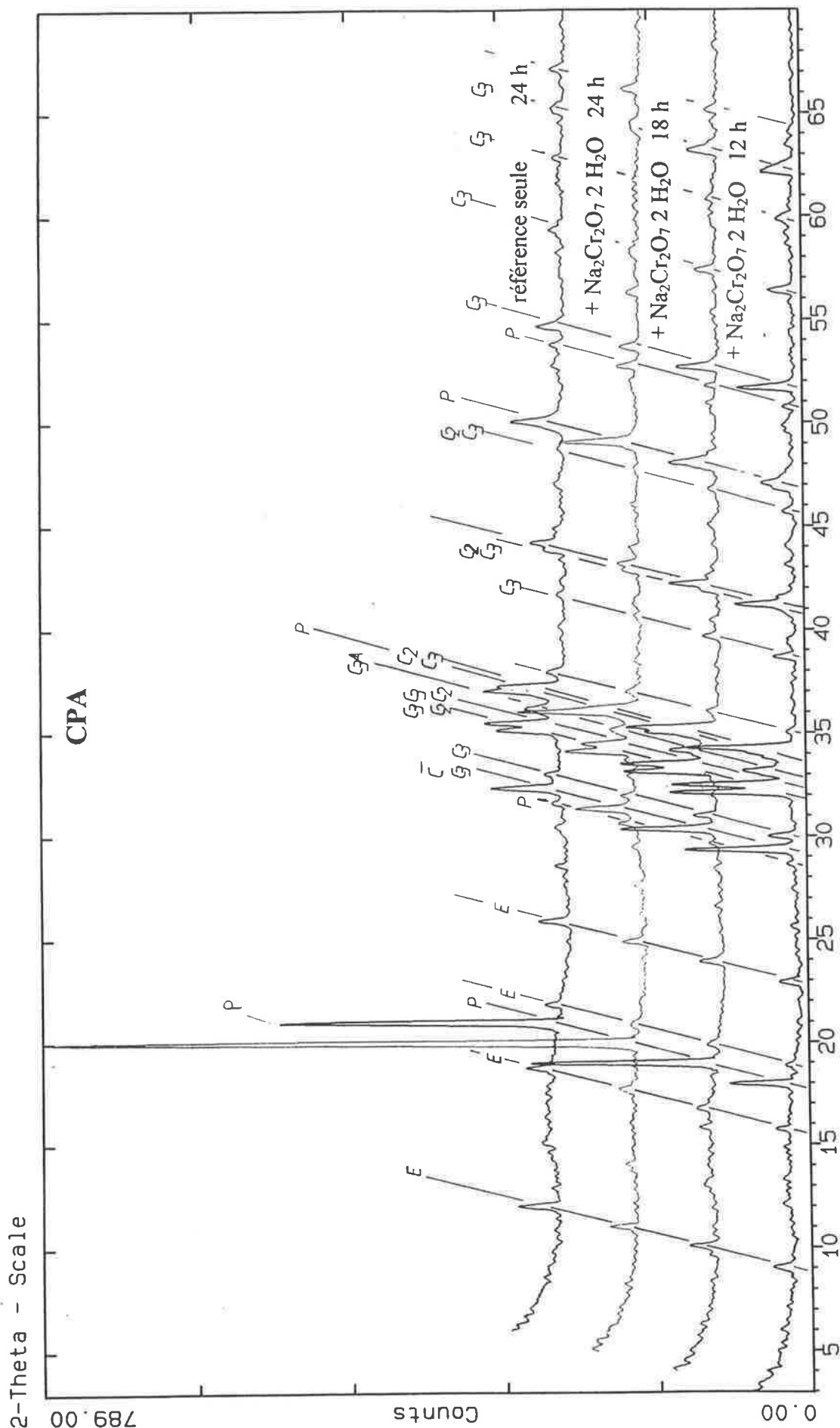


ULTRAFIN brut

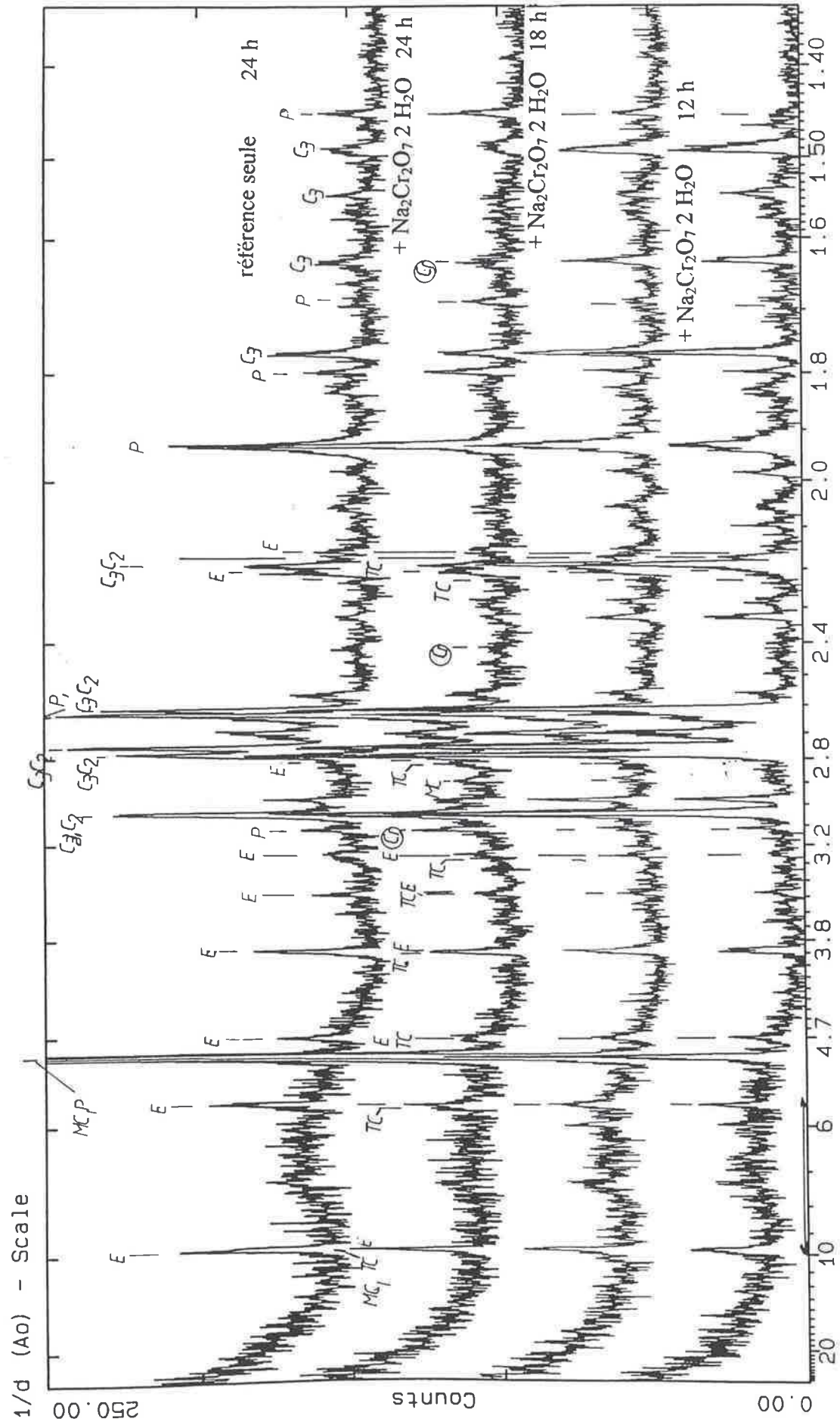
- C3 Ca₃SiO₅.....C3S
- C2 Ca₂SiO₄.....Larnite
- C3A Ca₃Al₂O₆.....C3A
- C CaCO₃.....Calcite
- G CaSO₄ · 2 H₂O.....Gypse
- H CaSO₄ · 0.5 H₂O.....Hémihydrate
- A CaSO₄.....Anhydrite



C	CaO	Chaux vive	P	Ca(OH) ₂	Portlandite
M	MgO	Périclase	A	CaSO ₄	Anhydrite



- | | | | | |
|------------------|--|---------|--|--------------------------------------|
| C ₃ | Ca ₃ SiO ₅ | C3S | Ca ₃ [CrO ₄] ₂ | Calcium chromium oxyde |
| C ₂ | Ca ₂ SiO ₄ | Larnite | Ca ₆ Al ₂ (Cr) ₃ O ₁₈ .32H ₂ O | Chromo - ettringite |
| C ₃ A | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | C3A | Ca ₄ Al ₂ CrO ₁₀ .10H ₂ O | Monochromaluminat de calcium hydrate |
| C | CaSO ₄ . 2H ₂ O | Gvpse | Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O | Ettringite |
-
- | | | | |
|------|----|----|---|
| (Cr) | TC | MC | E |
|------|----|----|---|



- C₃ Ca₃SiO₅.....C3S
- C₂ Ca₂SiO₄.....Larnite
- C₃A Ca₃Al₂O₆.....C3A
- G CaSO₄.2H₂O.....Gypse
- P Ca(OH)₂.....Portlandite
- Cr Ca₃[CrO₄]₁₂.....Calcium chromium oxyde
- TC Ca₆Al₂(Cr)₃O₁₈.32H₂O.....Chromo - ettringite
- MC Ca₄Al₂CrO₁₀.10H₂O.....Monochromoaluminate de calcium
- E Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O.....Ettringite
- C CaCO₃.....Calcite

