

N° d'ordre : 124

Ecole Centrale de Lille

THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Génie Civil

par

Yixuan HAN

DOCTORAT DELIVRE PAR L'ECOLE CENTRALE DE LILLE

Titre de la thèse :

**Mise au point d'un essai de caractérisation environnementale sur matériau
monolithique par percolation ascendante**

Soutenue le 28/06/2010 devant le jury d'examen :

Président	M. Jianfu SHAO	Polytech'Lille – USTL
Rapporteur	M. Ahmed LOUKILI	GeM, Ecole Centrale de Nantes
Rapporteur	M. Abdelkarim AIT-MOKHTAR	LEPTAB–Université de la Rochelle
Invité	M. Guy DEPELSENAIRE	SOLVAY HSE
Invitée	Mme. Françoise BODÉANAN	BRGM
Directeur de thèse	M. Frédéric SKOCZYLAS	LML, Ecole Centrale de Lille
Co-encadrant de thèse	M. Franck AGOSTINI	LML, Ecole Centrale de Lille

Thèse préparée dans le Laboratoire de Mécanique de Lille

EDSPI 072

Remerciements

Tout abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse M. Frédéric SKOCZYLAS pour m'avoir acceptée pour le stage à la fin de Master 2 en Génie Civil et proposé un sujet de recherche très généreux après mon stage pour que je réalise mon souhait depuis le premier jour quand je suis arrivée en France. Un grand remerciement s'adresse à M. Franck AGOSTINI qui est mon co-encadrant de thèse, pour les nombreuses explications techniques et aides précieuses qu'il m'a donné. Je tiens lui remercier également pour ses patiences, sa gentillesse et le temps surtout les weekends qu'il m'a consacrés durant la rédaction.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à M. Guy DEPELSENAIRE de la société Solvay qui m'a accordé son soutien tout au long de ces 4 années.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Ahmed LOUKILI et Abdelkarim AIT-MOKTHAR qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je les remercie pour leurs lectures attentives. Merci à Françoise BODENAN qui a participé à l'évaluation de ce travail, pour les aides qu'elle m'a donné pour la partie de modélisation et analyses. J'adresse également ma gratitude à Monsieur Jianfu SHAO pour avoir présidé le jury.

Je souhaite ensuite remercier tout l'équipe du laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille, en particulier Thierry DUBOIS pour les matériels uniques qu'il a fabriqués pour moi après plusieurs tests, aussi, son bon humour. Je pense à Catherine DAVY pour son co-encadrant et aide pendant mon stage et l'enthousiasme de travail durant ma thèse, à Laurent LECONTE pour les corrections grammairiales quotidiennes qu'il m'a conseillé, à Jaouad NADAH et Zhibo DUAN qui sont les collègues du bureau pour tous les échanges et leurs conseils précieux, à Flore BRUE, Nadine DESSEYN, Alain LEBLANC, Sofia M'JAHAD, Fethi SOLTANI tout simplement pour la chaleur humaine, également à Marie-Claude WILLEMETZ pour son aide d'essais et gentillesse. Je n'oublie pas notre ancien collègue Mazen SAMARA. Bien entendu, j'ai évidemment une pensée aux amis et collègues chinois au laboratoire, Xiaoting CHEN, Wei CHEN et Jian LIU pour leurs aides de travail et les délicieux repas du labo que l'on passe ensemble.

Particulièrement, je remercie nos partenaires du BRGM à l'Orléans, Hélène VIGIER-GAILHANOUS, Arnault LASSIN, Françoise BODENAN, Patrice PIANTONE qui m'ont donné pleins de conseils précieux et aides pour la partie de modélisation et analyses des matériaux.

J'exprime aussi toute ma sympathie aux amis et collègues de Polytech'Lille, à Jean SEC et Jean-Pierre PARENT pour leurs aides de la réalisation des échantillons et leurs gentillesse. Un grand remerciement à mes amis chinois : He YANG, Li CHEN, Liang CHEN, Dayan LIU, Zheng HE et Yun HUANG... et à tous les autres.

Enfin, pour terminer, un immense remerciement à mes parents et mon chéri Songzhu qui m'ont permis de mener à bien cette thèse, pour leurs soutiens, encouragement et grande confiance même si de loin tout au long de ce travail.

Table des matières

Introduction générale.....	15
I Problématique de la caractérisation environnementale des déchets traités	20
I.1 La gestion des déchets	20
I.1.1 Origine et type de déchets et polluants concernés	20
I.1.1.a Classification des déchets.....	20
I.1.1.b Les différents types de polluants et leurs effets sur l'environnement.....	23
I.1.1.c Les sédiments : un aspect majeur de la problématique de la pollution de l'eau	26
I.1.2 Traitement des déchets	28
I.1.3 Le procédé NOVOSOL®	30
I.1.3.a Unité A : phosphatation/séchage (cf. Figure 1-8).....	31
I.1.3.b Unité B : la calcination (cf. Figure 1-9).....	31
I.1.4 Caractérisation de la dangerosité des déchets traités	33
I.1.4.a Procédure d'Evaluation Approfondie de l'ADEME (PEA).....	33
I.1.4.b Critères applicables aux déchets	33
I.1.4.c Représentativité des essais de laboratoire	37
I.2 Les essais de lixiviation	38
I.2.1 Choix d'un essai de lixiviation	38
I.2.2 Essai de lixiviation en batch	40
I.2.2.a Essai d'extraction à l'équilibre	40
I.2.2.b Essai de lixiviation dynamique	42
I.2.3 Essai de percolation (Essai de lixiviation en colonne).....	44
I.2.3.a Essai de percolation sur matériau granulaire	44
I.2.3.b Essai de percolation sur matériau monolithique.....	45
I.3 Conclusion sur la représentativité des essais et les manques normatifs..	46
II Mécanismes de transport dans le réseau poreux saturé et caractéristiques concernés	49
II.1 Le transport de solutés non réactifs dans les réseaux poreux saturés	49
II.1.1 L'advection.....	49
II.1.2 La dispersion hydrodynamique	50
II.1.2.a La diffusion moléculaire.....	51
II.1.2.b La dispersion cinématique.....	51
II.1.3 Equation advection-dispersion	52
II.2 Duo-porosité/Modèle à deux régions mobile-immobile (MIM)	52
II.3 Indentification des caractéristiques influençant le transport de solutés ...	53
II.3.1 Porosité.....	54
II.3.2 Surface spécifique et distribution de taille de pores	56
II.3.3 Perméabilité	57
II.3.4 pH	60

II.3.5	Rapport L/S.....	60
II.3.6	Débit d'injection.....	62
II.4	Conclusions.....	62
III	Démarche et protocoles expérimentaux.....	65
III.1	Conception des matériaux	65
III.1.1	Echantillons de grès.....	66
III.1.1.a	Réalisation des échantillons	66
III.1.1.b	Caractérisation du matériau de référence	66
III.1.2	Réalisation des matériaux routiers.....	68
III.1.2.a	Caractérisation des STN	68
III.1.2.b	Homogénéisation de sédiment traité.....	70
III.1.2.c	Mise en œuvre des formations de route.....	72
III.2	Caractérisation des matériaux.....	77
III.2.1	Mesure de la porosité	77
III.2.1.a	Mesure de la porosité à l'eau et à l'éthanol	77
III.2.1.b	Mesure de la porosité par injection du mercure	78
III.2.2	Surface spécifique et distribution de taille de pores	79
III.2.3	Caractérisation minéralogique	80
III.2.3.a	Analyse chimique globale.....	81
III.2.3.b	Diffraction des rayons X (DRX)	81
III.2.3.c	Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)	82
III.2.3.d	Micro-caractérisation : MEB et MSE	82
III.2.4	Mesure de la perméabilité.....	82
III.3	Campagne d'essais mécaniques sur matériaux routiers.....	85
III.3.1	Essai de compression simple	85
III.3.2	Essai de traction par fendage	88
III.4	Conclusions.....	90
IV	Mise au point de la cellule et adaptation de l'essai de percolation aux matériaux routiers	92
IV.1	Mise au point – essai de percolation sur le grès de Fontainebleau.....	92
IV.1.1	Description du dispositif utilisé pour l'essai de percolation ascendante	92
IV.1.2	Protocole de mesure et traçage	93
IV.1.3	Réglage du volume mort de dispositif	94
IV.2	Analyse des résultats – Modélisation des essais de percolation avec PhreeqC	97
IV.2.1	Introduction générale du logiciel	97
IV.2.2	Programmation de modèle de Transport dans PhreeqC.....	98
IV.3	Adaptation de l'essai de percolation aux matériaux routiers	104
IV.3.1	Essai de percolation ascendante	104
IV.3.2	Essai de traçage non réactif	109
IV.4	Conclusions.....	109
V	Résultats expérimentaux et modélisation	112

V.1	Caractérisation des matériaux.....	112
V.1.1	Evolution de la porosité.....	112
V.1.2	Surface spécifique et distribution de porosité	115
V.1.3	Caractérisation chimique et minéralogique	119
V.1.3.a	Analyse chimique globale.....	119
V.1.3.b	Caractérisation par DRX : MCS-0, MCS-50	121
V.1.3.c	Analyse par IRTF : MCS-0 et MCS-50	122
V.1.3.d	Micro-caractérisation : MEB et MSE	124
V.1.4	Evolution de la perméabilité intrinsèque au gaz.....	126
V.1.5	Comparaison de caractérisation entre matériaux routiers et Demoroute.....	129
V.2	Essais mécaniques sur les matériaux routiers et comparaison avec la Demoroute.....	132
V.3	Essai de percolation sur les matériaux routiers et modélisation.....	135
V.3.1	Résultats expérimentaux et modélisation des échantillons de type MCS	136
V.3.1.a	Discussion de résultats de la formulation MCS-0.....	137
V.3.1.b	Résultats des essais de percolation sur MCS-50 et comparaison avec MCS-0	145
V.3.2	Résultats expérimentaux et de la modélisation de NMCS	153
V.3.3	Comparaison des formulations MCS et NMCS	167
V.3.4	Comparaison de résultats d'essai de percolation et d'essai de lixiviation en batch	173
V.3.5	Comparaison de résultat du laboratoire et de la Demoroute.....	177
V.4	Conclusions.....	179
	Conclusion générale	183
	Références bibliographiques	188
	Annexes	197

Liste des figures

Figure 1-1. Synoptique de déchets [CNRS 2002].....	22
Figure 1-2. Pollution de l'eau par l'industrie (2000) (source d'image : http://www.drinking-water.org/html/fr/Atlas/?id=24).....	24
Figure 1-3. Qualité de cours d'eau en France en 2004 (Source : http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/vie-1/d/pesticides-la-moitie-des-cours-deau-francais-contamines_9515/)	25
Figure 1-4. Qualité des eaux souterraines utilisées pour l'eau potable en France [MIQUEL 2003].....	26
Figure 1-5. Inondation due à l'envasement du fond d'un cours d'eau [SCORDIA 2008]...27	
Figure 1-6. Schéma de principe du système de gestion des déchets en France (figure inspirée par http://www.gas-production.com/cli/ademe/page&ms=4.htm).....	29
Figure 1-7. Schéma de principe du procédé NOVOSOL®	30
Figure 1-8. Schéma d'unité A du procédé NOVOSOL® : phosphatation et déshydratation	31
Figure 1-9. Schéma d'unité B du procédé NOVOSOL® : calcination.....	32
Figure 1-10. Schéma de réalisation d'essai mécanique [AFNOR 1995]	39
Figure 1-11. Appareil d'agitation rotatif de TCLP [RCRA 1992]	41
Figure 1-12. Essai de lixiviation dynamique sur matériau monolithique (a.) et matériau granulaire (avec renouvellement du fluide) (b.) [BARNA 2005].....	42
Figure 1-13. Percolation sur granulats [BARNA 2005]	44
Figure 1-14. Essai de percolation ascendante sur monolithe [POON 1999]	46
Figure 1-15. Comparaison de normes existantes concernant l'essai de lixiviation	47
Figure 2-1. Ecoulement au travers d'une surface : distinction vitesse de Darcy - vitesse de pore [PALLUD 2000].....	50
Figure 2-2. Hétérogénéité des vitesses microscopiques [BEAR 1972]	52
Figure 2-3. Différents domaines de porosités rencontrés dans les structures à base de ciment [BOUTOUIL 1998].....	54
Figure 2-4. Schéma des pores (a) [DE MARSILY 1981] et (b) [ROUQUEROL].....	55
Figure 2-5. Identification des différents types de porosité considérés.....	55
Figure 2-6. Nature des échanges entre l'eau mobile et immobile [FEVRIER 2001].....	56
Figure 2-7. Influence de tailles de pores sur la surface spécifique.....	57
Figure 2-8. Profil des vitesses d'un fluide dans un tube capillaire [M. LION 2004].....	59
Figure 2-9. Schématisation du principe de Klinkenberg [M. LION 2004].....	60
Figure 2-10. Evolution de pH en fonction de L/S lors d'un essai d'extraction à équilibre (a) et un essai de percolation (b) [BARNA 2005] [POON 2001]	61
Figure 2-11. Variation de débit d'écoulement sous une pression d'injection fixe lors d'un essai de percolation [POON 2001]	62

Figure 3-1. Carotteuse utilisée et échantillon du grès de Fontainebleau.....	66
Figure 3-2. Diagramme RX poudre sur le grès de Fontainebleau (réalisé par le BRGM) .	68
Figure 3-3. Diagramme RX d'un échantillon total de STN [SCORDIA 2008]	69
Figure 3-4. Homogénéisation des sédiments traités NOVOSOL® : réduction de l'échantillon par quartage [AFNOR 1996]	70
Figure 3-5. Sédiments traités fourni par Solvay après homogénéisation	71
Figure 3-6. Comparaison de la courbe granulométrique des STN homogénéisé au laboratoire et utilisé par Eurovia	71
Figure 3-7. Malaxeur à vitesse variable pour la confection des matériaux routiers	74
Figure 3-8. Moule métallique et les poutres de 1 ^{er} lot de matériaux routiers	74
Figure 3-9. Echantillon de matériaux routiers (MCS-50)	74
Figure 3-10. Matériel utilisé pour la réalisation de moulage sous pression et le démoulage	75
Figure 3-11. Schéma d'un moule pour la confection d'éprouvette de NMCS (diamètre intérieur=5cm, hauteur=10cm).....	76
Figure 3-12. Moulage sous pression et démoulage des échantillons de NMCS	76
Figure 3-13. Enceinte climatique pour conserver les éprouvettes de NMCS	77
Figure 3-14. Cloche et pompe à vide pour la mesure de la porosité à l'eau ou à l'éthanol des matériaux	78
Figure 3-15. Principe de la mesure de la surface spécifique d'un adsorbant [ROUQUEROL].....	80
Figure 3-16. Schéma de principe de l'essai de perméabilité au gaz en cellule [LOOSVELDT 2002]	83
Figure 3-17. Panneau mobile utilisé pour la mesure de la perméabilité.....	84
Figure 3-18. Echantillon MCS-10 (a) et NMCS-0 (b) encapsulé dans tube acier	84
Figure 3-19. Essai de compression simple sur un échantillon de la formulation MCS : on distingue les LVDT, les colliers de fixation et la rotule.....	86
Figure 3-20. Schéma du principe de dispositif d'essai de compression simple [AGOSTINI 2006].....	86
Figure 3-21. Courbe d'évolution de contrainte en fonction de la déformation lors d'un essai de compression simple sur la formulation MCS-0	87
Figure 3-22. Principe d'installation des jauges et câblage [YURTDAS 2003]	88
Figure 3-23. Répartition des contraintes dans une chaussée souple (a) et semi rigide (b) [BROSSEAUD]	89
Figure 3-24. Dispositif d'essai de traction par fendage sur presse	89
Figure 3-25. Positionnement des bandes de contreplaqué et rupture typique d'un essai de traction par fendage [DUPAIN 2000]	89
Figure 4-1. Schéma de principe de l'essai de percolation ascendante sur matériau de référence et détail de la cellule de circulation	93
Figure 4-2. Relation conductivité/concentration de solutions de KBr	94
Figure 4-3. Une courbe expérimentale et de modélisation réalisée sur grès de Fontainebleau avec PhreeqC sans régler le volume mort de dispositif	95

Figure 4-4. Schéma de principe du dispositif.....	95
Figure 4-5. Représentation des termes de l'équation d'advection-réaction-dispersion [PARKHURST 1999].....	98
Figure 4-6. Schéma de double porosité et échanges d'eau et de solutés entre deux zones (figure BRGM).....	100
Figure 4-7. Trois hypothèses de forme de porosité mobile dans le modèle de Transport du logiciel de modélisation PhreeqC	100
Figure 4-8. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'essai de percolation non réactif sur l'échantillon N°6 du grès de Fontainebleau à débit 0.1 mL/min.....	101
Figure 4-9. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'essai de percolation non réactif sur l'échantillon N°6 du grès de Fontainebleau à débit 0.5 mL/min.....	101
Figure 4-10. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'essai de percolation non réactif sur l'échantillon N°6 du grès de Fontainebleau à débit 1 mL/min.....	102
Figure 4-11. Schéma de principe de l'essai de percolation sur matériaux cimentaires...	104
Figure 4-12. Dispositif de caractérisation par percolation ascendante sur matériaux cimentaires et cellule de circulation en plastique (en médaillon).....	105
Figure 4-13. Profil de la cellule de circulation usinée en plastique, destinée à l'essai de percolation sur matériaux cimentaires	106
Figure 4-14. Résultat de la calibration de la sonde de conductivité : mise en évidence de la corrélation linéaire entre les conductivités réelle et mesurée.	107
Figure 4-15. Courbe d'évolution de conductivité du percolat lors d'un essai de percolation sur la formulation routière (MCS-50 N°6 à débit 0.1 mL/min).....	108
Figure 5-1. Variation de la masse volumique des matériaux routiers en fonction de pourcentage de STN incorporé.....	113
Figure 5-2. Variation de la porosité des matériaux routiers obtenue par différentes méthodes en fonction du pourcentage de STN incorporé	113
Figure 5-3. Relation entre la masse volumique et la porosité pour les différentes formulations des deux lots de matériaux routiers	114
Figure 5-4. Variation de surface spécifique (Ss) de matériaux routiers en fonction de pourcentage de STN incorporé.....	115
Figure 5-5. Volume de pores cumulé des formulations NMCS (méthode B.J.H, cf. II.3.2 et III.2.2).....	116
Figure 5-6. Distribution des tailles de pores des formulations NMCS (méthode B.J.H) ..	117
Figure 5-7. Distribution des tailles de pores des formulations NMCS (méthode MIP).....	117
Figure 5-8. Diagramme RX obtenu pour la formulation MCS-0.....	121
Figure 5-9. Diagramme RX obtenu pour la formulation MCS-50.....	122
Figure 5-10. Spectre IRTF des matériaux MCS-0 (témoin), STN, ciment Roc-SG et quartz. Une reconstitution du matériau MCS-0 (25% ciment + 75% quartz ; en violet) pour comparaison	123
Figure 5-11. Spectre IRTF des matériaux MCS-50, STN, ciment Roc-SG et quartz. Une reconstitution du matériau MCS-50 (50% sédiment + 25% ciment + 25% quartz ; en marron) pour comparaison	123
Figure 5-12. Images MEB du matériau NMCS-30 : (a) vue d'ensemble et (b) vue détaillée	124

Figure 5-13. Cartographie microsonde des éléments Ca, P, Fe, Si et Zn (échelle 200 μm)	125
Figure 5-14. (a) Cartographie pour l'ensemble des éléments et (b) image MEB de la même zone	126
Figure 5-15. Evolution de la perméabilité intrinsèque et de la porosité à l'éthanol des formulations MCS en fonction du pourcentage de sédiment traité incorporé	127
Figure 5-16. Evolution de la perméabilité intrinsèque et de la porosité à l'éthanol des formulations NMCS en fonction du pourcentage de sédiment traité incorporé	128
Figure 5-17. Diagramme RX obtenu pour la Demoroute réalisée au BRGM [PIANTONE 2006]	130
Figure 5-18. Evolution de module d'Young (E), résistance à la compression (Rc) et résistance à la traction (Rt) en fonction de pourcentage de sédiment incorporé pour les formulations MCS	133
Figure 5-19. Evolution de module d'Young (E), résistance à la compression (Rc) et résistance à la traction (Rt) en fonction de pourcentage de sédiment incorporé pour les formulations NMCS	134
Figure 5-20. Evolution du pH des échantillons de percolat obtenus sur les formulations MCS soumis à la percolation	137
Figure 5-21. Evolution des éléments majeurs et des éléments trace contenus dans les percolats en fonction du L/S (échantillon MCS-0 N°5, débit d'injection 0.1 mL/min [VIGIER-GAILHANOU 2010])	138
Figure 5-22. Evolutions des concentrations en calcium en fonction du L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection	139
Figure 5-23. Evolutions des concentrations en strontium en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection	140
Figure 5-24. Evolutions des concentrations en baryum en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection	140
Figure 5-25. Evolutions des concentrations en chrome en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection	141
Figure 5-26. Evolutions des concentrations en zinc en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection	142
Figure 5-27. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon de MCS-0 N°12 au débit 0.1 mL/min	143
Figure 5-28. Schéma de détermination de la surface spécifique mise en contact lors d'essai de traçage sur matériau monolithique	145
Figure 5-29. Evolutions des concentrations en Pb en fonction du L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection	146
Figure 5-30. Part lixiviée des éléments traces pour un essai de percolation sur la formulation MCS-50 à différents débits d'injection	147
Figure 5-31. Part lixiviée des éléments traces lors d'essais de percolation sur formulations MCS-0 et MCS-50 pour un même débit d'injection (0.1 mL/min)	148
Figure 5-32. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation MCS-50 à différents débits d'injection	148
Figure 5-33. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur formulations MCS-0 et MCS-50 pour un même débit d'injection (0.1 mL/min)	149

Figure 5-34. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon de MCS-50 N°14 au débit 0.1 mL/min	150
Figure 5-35. Représentation sous forme de colonne des différentes distributions de taille de pores entre MCS-0 et MCS-50	152
Figure 5-36. Evolutions des concentrations en Zn, en Pb et en Cr en fonction du L/S pendant un essai de percolation ascendante sur trois formulations NMCS à différents débits d'injection	154
Figure 5-37. Evolutions des concentrations en fer en fonction du L/S pendant un essai de percolation ascendante sur trois formulations NMCS à différents débits d'injection	155
Figure 5-38. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-0 à différents débits d'injection.....	156
Figure 5-39. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-15 à différents débits d'injection.....	157
Figure 5-40. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection.....	157
Figure 5-41. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.05 mL/min)	158
Figure 5-42. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.1 mL/min)	159
Figure 5-43. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.2 mL/min)	159
Figure 5-44. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-0 à différents débits d'injection	160
Figure 5-45. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-15 à différents débits d'injection	161
Figure 5-46. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection	161
Figure 5-47. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.05 mL/min).....	162
Figure 5-48. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.1 mL/min).....	163
Figure 5-49. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.2 mL/min).....	163
Figure 5-50. Comparaison des courbes expérimentale et modélisée lors d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon NMCS-0 N°2 au débit 0.1 mL/min	164
Figure 5-51. Comparaison des courbe expérimentale et modélisée lors d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon NMCS-15 N°6 au débit 0.1 mL/min.....	165
Figure 5-52. Comparaison des courbes expérimentale et modélisée lors d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon NMCS-30 N°3 au débit 0.1 mL/min.....	165
Figure 5-53. Comparaison de l'évolution du pH des percolats entre MCS-0 et NMCS-0	167
Figure 5-54. Comparaison de l'évolution des concentrations en calcium des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0	168
Figure 5-55. Comparaison de l'évolution de la concentration en zinc des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0	169

Figure 5-56. Comparaison de l'évolution de la concentration en chrome des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0	170
Figure 5-57. Comparaison de l'évolution de la concentration en plomb des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0	170
Figure 5-58. Comparaison de l'évolution de pH des percolats entre MCS-50 et NMCS-30	171
Figure 5-59. Comparaison de l'évolution de la concentration en Ca des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30	171
Figure 5-60. Comparaison de l'évolution de la concentration en Zn des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30	172
Figure 5-61. Comparaison de l'évolution de la concentration en Cr des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30	172
Figure 5-62. Comparaison de l'évolution de la concentration en Pb des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30	173
Figure 5-63. Part lixiviée (mg/kg) des éléments traces de la formulation NMCS-30 soumis à la lixiviation en batch et à la percolation	176
Figure 5-64. Concentrations cumulées (mg/L) des éléments traces de la formulation NMCS-30 soumis à la percolation comparées aux seuils de la directive décharge	177
Figure 5-65. Comparaison du relargage en Zn entre Demoroute et les essais de percolation réalisés sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection	178
Figure 5-66. Comparaison du relargage en Cr entre Demoroute et les essais de percolation réalisés sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection	179

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Catégorie générale de déchets [DAMIEN 2003]	21
Tableau 1-2. Critères d'admission des déchets en décharge ou CET (COT : Carbone Organique Total).....	34
Tableau 1-3. Altérations et paramètres de SEQ-eaux souterraines [SEQ 2003]	35
Tableau 1-4. Les cinq classes du Système d'Evaluation de la Qualité pour les eaux souterraines [SEQ 2003]	36
Tableau 1-5. Les différentes classes d'aptitude pour l'usage production d'eau potable de SEQ-eaux souterraines [SEQ 2003].....	36
Tableau 1-6. Valeurs seuils pour les différents paramètres de chaque altération pour l'usage production d'eau potable de SEQ-eaux souterraines : Altération Micropolluants minéraux [SEQ 2003]	37
Tableau 1-7. Caractéristiques de trois normes d'essai d'extraction à l'équilibre	41
Tableau 1-8. Caractéristiques de quatre normes d'essai de lixiviation dynamique	43
Tableau 1-9. Caractéristiques de deux normes d'essai de percolation	45
Tableau 2-1. Comparaison de perméabilité des roches et des matériaux cimentaires [PIERSON 2004] [SKOCZYLAS] [M. LION 2004] [BRYANT 1990]	58
Tableau 3-1. Synthèse des caractéristiques du Grès de Fontainebleau	67
Tableau 3-2. Composition chimique du grès de Fontainebleau [PIANTONE 2006]	67
Tableau 3-3. Composition chimique (partie d'éléments majeurs en pourcentage de masse totale d'échantillon) des STN [PIANTONE 2006] [SCORDIA 2008]	69
Tableau 3-4. Caractérisation des propriétés physiques principales des STN	69
Tableau 3-5. Composition de la route test à Dombasle : « Demoroute » (Solvay, 2002)..	72
Tableau 3-6. Composition des matériaux routiers (1 ^{er} lot MCS) en pourcentage massique.	73
Tableau 3-7. Composition des matériaux routiers (2 ^{ème} lot NMCS) en pourcentage massique.	73
Tableau 3-8. Méthodes d'analyses chimiques des solides étudiés	81
Tableau 4-1. Volume mort de dispositif expérimental.....	96
Tableau 4-2. Résumé de paramètres du modèle de modélisation avec PhreeqC pour le traçage de KBr réalisé sur Grès de Fontainebleau N°6.....	103
Tableau 4-3. Solutions de KBr utilisées à la calibration de sonde de conductivité.....	106
Tableau 4-4. Résumé du protocole d'échantillonnage du percolat.....	108
Tableau 5-1. Porosité et masses volumiques des matériaux étudiés.....	112
Tableau 5-2. Surfaces spécifiques et diamètres médians des matériaux routiers (porosimétrie mercure et B.E.T)	115
Tableau 5-3. Analyses chimiques du sédiment, du ciment et des matériaux composites (nm : non mesuré) ; analyse BRGM [VIGIER-GAILHANOU 2010].....	120

Tableau 5-4. Comparaison des perméabilités intrinsèques (K_{int}) et du coefficient de Klinkenberg (β) des matériaux routiers.....	127
Tableau 5-5. Comparaison de phases minérales principales.....	129
Tableau 5-6. Comparaison de composition chimique globale ; analyse BRGM [VIGIER-GAILHANOU 2010].....	131
Tableau 5-7. Synthèse de résultats d'essais mécaniques sur les formulations MCS et NMCS	133
Tableau 5-8. Comparaison des caractéristiques mécaniques des formulations NMCS, de celles d'une route classique et de celles de Demoroute (données techniques d'Eurovia et de LCPC) [SEDRAN 2005].....	134
Tableau 5-9. Résumé général d'essais de percolation et d'essais de traçage réalisés et utiles	136
Tableau 5-10. Résumé de paramètres de modélisation avec PhreeqC pour le traçage de KBr réalisé sur MCS-0 N°12	144
Tableau 5-11. Résumé de paramètres de modélisation avec PhreeqC pour le traçage de KBr réalisé sur MCS-50 N°14	151
Tableau 5-12. Comparaison de paramètres hydrodynamiques entre MCS-0 et MCS-50	152
Tableau 5-13. Quantités de trois éléments traces initialement présentes dans les matériaux routiers de 2 ^{ème} lot.....	155
Tableau 5-14. Paramètres de modélisation avec PhreeqC des essais de traçages de KBr réalisés sur trois formulations NMCS	166
Tableau 5-15. Mesures de pH, Eh et conductivité des suspensions et solutions filtrées après essais de lixiviation à équilibre sur deux formulation NMCS [VIGIER-GAILHANOU 2010].....	174
Tableau 5-16. Résultats des analyses des lixiviats issus de lixiviations en batch réalisées sur NMCS-0 et NMCS-30	175
Tableau 5-17. Calcul du rapport L/S des prélèvements de Demoroute.....	178

Liste des principaux symboles utilisés

Symbole	Définition	Unité
α	facteur d'échange	s^{-1}
C_i	concentration du soluté	kg/cm^3
C_m	concentration de soluté dans la région mobile	mol/L
C_{im}	concentration de soluté dans la région immobile	mol/L
C/Co	rapport entre la concentration initiale de solution de traçage et la concentration du percolat	
σ/σ_0	rapport entre la conductivité initiale de solution de traçage et la conductivité du percolat	
D	diamètre de l'échantillon	cm
D_i ou D_{mol}	coefficient de diffusion	m^2/s
D_{cin}	coefficient de dispersion cinématique	m^2/s
D_{eff} ou D_e	coefficient de diffusion effectif	m^2/s
D_L ou D_m	coefficient de dispersion hydrodynamique	m^2/s
E	module d'Young ou module élastique	GPa
E/C	rapport entre la quantité de l'eau et du ciment	
E/S	rapport entre la quantité de l'eau et du sédiment	
H ou L	longueur d'échantillon	m
J_i	flux de soluté transporté par unité de surface	$kg/m^2 \cdot s$
λ ou α_L	dispersivité longitudinale	m
Φ_d	flux dispersif	
k	conductivité hydraulique	m/s
K	perméabilité	m^2
K_{app}	perméabilité apparente	m^2
K_{int}	perméabilité intrinsèque	m^2
L/S	rapport entre la quantité de liquide utilisé et la quantité de solide balayée	L/kg
m_{sat}	masse d'échantillon saturé en liquide	g
m_{sec}	masse d'échantillon à l'état sec	g
pH	potentiel hydrogène	
β	coefficient de Klinkenberg	MPa
Pa	pression d'atmosphérique	Pa

P_i	pression d'injection	Pa
P_f	pression d'injection finale	Pa
P_m	pression d'injection moyenne	Pa
q_i	concentration de l'espèce i	mol/kgw
q ou v_D	vitesse de Darcy	m/s
Q	débit volumique d'eau	mL/min
θ_t	porosité totale	
θ_{eff}	porosité effective	
θ_{im}	porosité mobile	
θ_m	porosité immobile	
ρ	masse volumique	g/cm ³
R_c	résistance à la compression	MPa
R_t	résistance à la traction	MPa
S ou A	surface totale de la section du milieu poreux	m ²
S_s	surface spécifique	m ² /g ou m ² /kg
t	temps	s
v	vitesse de pore	m/s
μ	viscosité cinématique du gaz	Pa·s
V_r	volume du réservoir tampon	m ³
V_p	volume de pores	mL
V	volume de l'échantillon	mL

Liste des abréviations

B.E.T	théorie de Brunauer, Emmett et Teller
B.J.H	théorie de Barrett, Joyner et Halenda
DRX	Diffraction des Rayons X
ICP-AES	Spectrométrie d'Emission Atomique au moyen d'une torche plasma
IRTF	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
GF	Grès de Fontainebleau
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MSE	Microsonde Electronique
MIP	Mercury Intrusion Porosimetry
MIM	modèle d'advection-dispersion à deux régions d'eau Mobile-Immobile
MCS	Matériaux Ciment Sédiment (1 ^{er} lot de matériaux routiers élaborés)
NMCS	Nouvelle Matériaux Ciment Sédiment (2 ^{ème} lot de matériaux routiers élaborés)
SEQ-eau	Système d'Evaluation de la Qualité des eaux
STN	Sédiment Traité NOVOSOL [®]

Introduction générale

Les activités humaines produisent divers types de déchets. Tous ces déchets peuvent contaminer l'environnement directement et indirectement par le biais d'émission de gaz ou d'effluents liquides, par l'accumulation ou le rejet de substances dangereuses, par la lixiviation de liquides, etc. L'augmentation constante du volume de déchets produits par notre société est notamment la cause d'une pollution environnementale de plus en plus importante.

Le transport par la voie d'eau est une alternative écologique et économique à la problématique du transport routier. Son développement est largement encouragé en France et en Europe. Les sédiments encombrant les ports et les canaux, sont un frein à ce développement. Bien qu'ils ne soient pas directement produits par l'homme, certains comportements, comme la réduction des surfaces boisées, participent à l'accroissement des volumes en favorisant la lixiviation des sols par les eaux de ruissellement. En revanche, c'est l'activité humaine qui a fait de la gestion des sédiments un enjeu environnemental majeur. En effet, les particules les plus fines des sédiments sont connues pour leur capacité à accumuler les polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Tout au long de leur cheminement, les fleuves et les rivières traversent des sites industriels, qu'ils soient fermés, en cours de démantèlement ou en exploitation. Les sédiments deviennent alors un véritable condensé de l'histoire des régions qu'ils parcourent.

Dans ce contexte, l'entreprise Solvay a mis au point un procédé de traitement des sédiments baptisé NOVOSOL[®] : il s'agit d'un traitement en deux étapes, permettant de stabiliser les polluants inorganiques par phosphatation et d'éliminer les organiques par calcination. L'efficacité du traitement a été attestée par des essais normalisés. De nombreux travaux de recherche ont été réalisés pour traiter, valoriser et caractériser les sédiments traités marins ou fluviaux [AGOSTINI 2006] [BOUCARD 2006] [SAMARA 2007] [SCORDIA 2007] [NGUYEN 2008]. Les matériaux utilisés dans cette étude sont basés sur des matériaux de construction standards (mortier ou formulation de sous couche routière) incorporant des sédiments traités par le procédé NOVOSOL[®] en proportions variables. Des matériaux de construction utilisant des sources de granulats issus du recyclage, permettraient de réduire la pression exercée par le secteur de la construction sur les réserves de granulats naturels. Ce bénéfice environnemental n'en serait plus un si les granulats de substitution s'avéraient être une source de pollution. C'est la raison pour laquelle la société Solvay a initié cette étude afin de s'assurer de l'innocuité

environnementale des matériaux obtenus par le biais d'un essai de caractérisation représentatif de conditions d'utilisation in situ.

Les normes de caractérisation environnementale existantes imposent le plus souvent une modification des caractéristiques du matériau (broyage et tamisage), elles ne représentent donc pas exactement le comportement des matériaux monolithiques valorisés dans la sous-couche routière. L'objectif de ce travail de thèse consiste donc à mettre au point un protocole d'essai de caractérisation par percolation ascendante sur matériau monolithique susceptible de reproduire les conditions réelles d'utilisation des matériaux.

Il s'agira tout d'abord d'établir un protocole d'essai de percolation en utilisant un matériau témoin permettant de tester le matériau monolithique sans modifier ses caractéristiques, et également d'évaluer certaines propriétés hydrodynamiques telles que la porosité exposée au liquide percolant. Il sera ensuite nécessaire d'adapter le protocole d'essai établi aux matériaux routiers incorporant des sédiments et d'identifier ses propriétés hydrodynamiques (porosité (θ), surface spécifique (S_s), surface d'échange entre le liquide percolant et la matrice, débit d'injection et temps de contact). L'essai de percolation sur matériaux routiers ainsi mis en place, permettra d'évaluer leur impact environnemental et de vérifier l'efficacité du traitement NOVOSOL[®].

Ces travaux de thèse sont effectués au laboratoire de Génie Civil du Laboratoire Mécanique de Lille (LML) en collaboration avec le BRGM (Bureau de Recherche Géologique et Minière). Ce travail s'inscrit également dans le cadre d'un projet ANR baptisé « SEDIBET » dont l'objet est l'étude de matériaux (BAP et blocs compressés) incorporant des fines calcaires ou des fines issues du recyclage. L'Ecole Centrale de Lille a en charge de la mise au point du procédé et la mise en œuvre des essais. Le BRGM, a réalisé l'analyse chimique des percolats collectés et la caractérisation chimique et minéralogique des matériaux. Le BRGM a également apporté son expertise en modélisation hydrodynamique grâce au code de calcul PhreeqC. En complément, le BRGM a réalisé une modélisation géochimique ainsi qu'un essai de couplage géochimie-transport ; les résultats font l'objet d'un rapport dédié.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres.

L'étude bibliographique compose les deux premiers chapitres. La problématique de la gestion des déchets et de leur caractérisation environnementale est présentée ainsi que les mécanismes de transport dans le milieu poreux. L'accent est mis sur les problèmes de pollution de l'eau, des sédiments et les méthodes de traitement employées. Le procédé NOVOSOL[®] est un procédé de traitement, mis au point par la société Solvay pour répondre à cette problématique. L'immobilisation des éléments traces et l'élimination des polluants organiques s'effectuent en trois étapes : phosphatation, déshydratation et calcination. Pour répondre à la question de la dangerosité des sédiments une fois traités, les normes actuelles de caractérisation sont présentées. L'absence de norme permettant de caractériser un matériau monolithique en percolation pour rendre compte du comportement réel d'une couche routière percolée est soulignée. Les mécanismes de transport des solutés dans les milieux poreux saturés et l'application du modèle de double porosité sont présentés. Enfin, les propriétés hydrodynamiques du matériau et les paramètres d'essai susceptibles de modifier l'aptitude au relargage de polluants des matériaux sont abordés.

Le troisième chapitre est consacré à la démarche expérimentale. Le but est de mettre au point une procédure permettant de caractériser des matériaux de type sous-couche routière incorporant des déchets qui soit représentative du comportement in situ. Dans notre cas, il s'agit de vérifier l'innocuité des sédiments traités une fois incorporés dans un matériau à matrice cimentaire. Pour cela, il s'agit d'abord de réaliser en laboratoire des matériaux suffisamment représentatifs. Une route témoin construite à Dombasle par l'entreprise Eurovia et financée par Solvay dans le cadre du projet

Demoroute a servi de base à l'établissement d'une nos formulations d'essai. La deuxième formulation est basée sur celle du mortier normalisé. En s'appuyant sur ces deux formules de départ, plusieurs formulations ont été réalisées en faisant varier la teneur en sédiments traités et les caractéristiques hydrodynamiques. L'impact sur les caractéristiques physiques et mécaniques a également été évalué.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la mise au point de l'essai de percolation ascendante sur matériau monolithique. Dans une première phase de conception, un matériau de référence a été choisi, il s'agit du grès de Fontainebleau. L'adaptation du protocole aux matériaux routiers a ensuite été envisagée. Le protocole de l'essai consiste à faire percoler au travers de l'échantillon de l'eau déminéralisée et à prélever régulièrement des échantillons de percolat (en fonction du L/S) afin d'analyser leur composition chimique et notamment leur teneur en polluants. Afin d'évaluer l'importance des caractéristiques hydrodynamiques sur le relargage, une méthode de détermination de ces caractéristiques a également été utilisée. Il s'agit d'un traçage au moyen d'une solution non réactive vis-à-vis de l'échantillon (ici du KBr). Ce dispositif d'essai et les protocoles associés sont tout à fait originaux et ont donc nécessité un important travail de mise au point. Il a, par exemple, été nécessaire de calibrer et minimiser le volume mort du dispositif ; d'encapsuler l'échantillon de matériaux routiers dans un tube acier, etc. Beaucoup de temps a ainsi été passé en réflexions et en conception pour la mise au point et l'adaptation. L'analyse des courbes d'évolution de la concentration du percolat permet de remonter aux caractéristiques recherchées. Cette analyse est réalisée au moyen du logiciel de simulation de transport PhreeqC. Les bases théoriques de fonctionnement du code et son application aux matériaux grès et cimentaires sont ensuite présentées.

Enfin, le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux et de modélisation sur les formulations cimentaires. Il est composé de trois parties. Dans un premier temps, les résultats de la caractérisation physique, chimique et minéralogique des matériaux sont présentés. Les propriétés mécaniques des matériaux routiers sont ensuite comparées avec ceux de Demoroute dans la deuxième partie. Les liens entre les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux et le relargage des éléments traces lors d'un essai de percolation sont discutés. Une comparaison entre l'essai de percolation et les essais de lixiviation habituellement employés en caractérisation environnementale est ensuite présentée. Enfin, les résultats des essais en laboratoire sont confrontés aux données collectées in situ sur la route du projet Demoroute.

Chapitre I.

Problématique de la caractérisation environnementale des déchets traités

I Problématique de la caractérisation environnementale des déchets traités

I.1 La gestion des déchets

Depuis un siècle, l'augmentation de la population et le développement des techniques agricoles et industrielles tend à générer des quantités de déchets de plus en plus importantes. Ces quantités dépassent les capacités d'élimination naturelle de l'environnement. La pollution générée par l'accroissement des quantités et la nature des déchets produits est devenu un problème majeur faisant obstacle au développement humain et environnemental. C'est pourquoi le respect de l'environnement et la gestion des déchets ont pris une place de plus en plus importante dans notre société.

La réduction des volumes et de la nocivité des déchets à leur source est certainement la solution la plus efficace tant du point de vue environnemental qu'économique. En revanche, une fois les déchets produits, la seule alternative à la mise en décharge est le traitement des déchets. Afin de choisir la méthode de traitement la plus adaptée (efficacité et coût du traitement), il s'agit tout d'abord d'identifier les différents types de déchets en fonction de leurs spécificités.

I.1.1 Origine et type de déchets et polluants concernés

La définition du déchet est donnée par la loi du 15 juillet 1975 modifiée en 1991 par la directive 91/156/CEE. Le déchet est « tout résidu d'un processus de production, de transformations, ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » [Loi 75-633].

Cette loi limite la définition aux déchets présentant « des effets nocifs sur le sol, la flore et la faune », dégradant « les sites ou les paysages », engendrant « des bruits ou des odeurs » et portant atteinte « à la santé de l'homme et à l'environnement » [DAMIEN 2003]. La dégradation de l'environnement par des polluants entraîne une perturbation plus ou moins importante de l'écosystème. Ces substances des déchets engendrées par l'activité humaine forment la source principale de trois types de pollution générale : pollution de l'air, pollution du sol et pollution de l'eau.

I.1.1.a Classification des déchets

En se basant sur la définition précédente, on peut classer les déchets en différentes catégories, comme le présente le Tableau 1-1 [DAMIEN 2003]. Un schéma synoptique (Figure 1-1) permet de représenter également les différentes catégories de déchets de façon plus visuelle [CNRS 2002].

Ce tableau présente une vision générale de la diversité des déchets, une liste plus détaillée a été établie dans l'article R 541-7 à R 541-10 du code de l'environnement, par le ministère de l'environnement. Dans cet article, les différents types de déchets sont identifiés par un code à six chiffres correspondant aux rubriques et par un code à deux ou quatre chiffres pour les chapitres et sections. Cette nomenclature permet d'identifier de façon précise un déchet [ACFCI 2008]. Cette liste extraite de l'article R 541-8, décrivant vingt types de déchets, est présentée dans l'annexe I.

Catégorie	Contenue/Origine	Volume (Mt/an en France)
Déchets ménagers et assimilés (DMA)	Ordures ménagères (OM), déchets municipaux (DM) ou urbains, résidus urbains (déchets du nettoyage)	28 (2001)
Déchets des collectivités locales	Boues de station d'épuration, matière de vidange, déchets d'espaces verts, résidus de nettoyage des rues...	22.5
Déchets industriels	Déchets industriels banals (DIB), déchets industriels spéciaux (DIS), déchets toxiques en quantités dispersées (DTQD)	150
Déchets agricoles	Emballages vides de produits phytosanitaires (EVPP), produits phytosanitaires non utilisables (PPNU), films agricoles usagés (FAU), résidus liés aux activités d'élevage, déchets verts	375
Déchets hospitaliers (DH), déchets d'activité de soins (DAS) ou déchets infectieux	Déchets spécifiques des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventif, curatif ou palliatif, de recherche et d'enseignement, de production industrielle et de thanatopraxie	0.2 (2008 ADEME)
Déchets inertes (DI)	Déchets inertes ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante. Ils ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune autre réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils entrent en contact, d'une manière susceptible de nuire à la santé humaine. Ex : déchets de chantier	360
Déchets fermentescibles	Tontes de gazon, épluchures de fruits et légumes, déchets de viande, de charcuterie, les papiers et cartons, les bois et les textiles	—
Déchets ultimes	C'est un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par extraction de son caractère polluant ou dangereux	—
Déchets radioactifs	Un produit qui contient un ou plusieurs radionucléides dont l'activité ou la concentration ne peuvent être négligées du point de vue de la radioprotection.	—
Sédiment, boues, vases	se situent à la frontière des domaines respectifs des déchets solides et des eaux résiduaires	50 Mm ³ /an

Tableau 1-1. Catégorie générale de déchets [DAMIEN 2003]

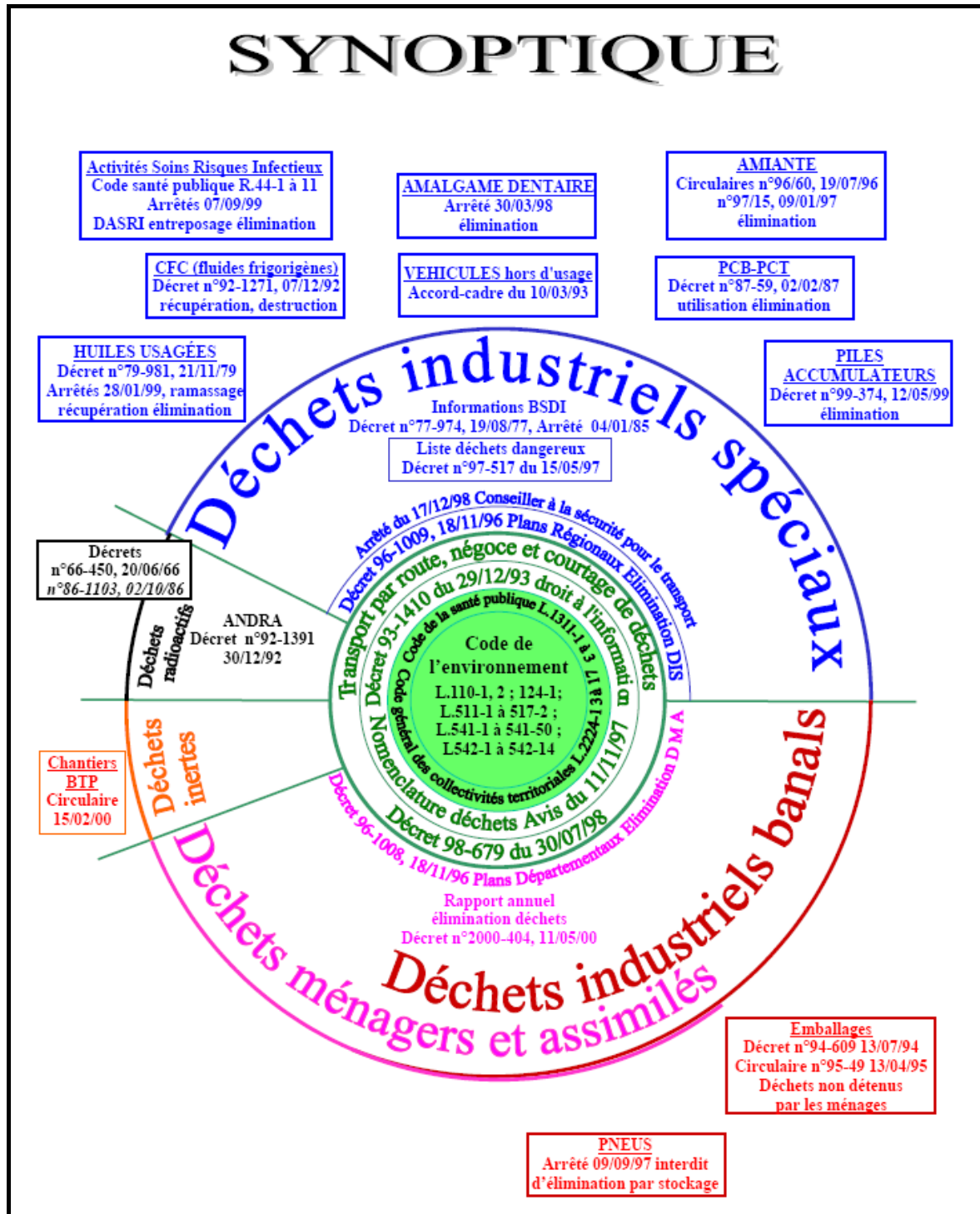


Figure 1-1. Synoptique de déchets [CNRS 2002]

Une fois faite cette première classification, il reste à les classer en fonction de leur dangerosité. C'est l'annexe I de la directive 91/689/CEE qui détaille les catégories et les types de déchets caractérisés par leur nature ou leur origine [JOCE 91/689/CEE]. Cette directive présente (dans son l'annexe III) quatorze propriétés caractérisant un déchet dangereux (cf. annexe II du présent rapport de thèse). Ces propriétés sont également présentées dans l'article R 541-8 du code de l'environnement [ACFCI 2008]. On pourra distinguer quatre types de propriétés: H1 à H3 "dangers physiques", H4 à H12 "dangers pour la santé humaine", H13 "dangers suite à l'élimination du déchet", et enfin H14 "dangers pour l'environnement" [MEHU 1998].

Dans le contexte de cette thèse, nous insisterons sur la dernière propriété de cette liste qui est celle qui caractérise le mieux les matériaux utilisés. Elle qualifie le caractère « écotoxique » du déchet. Cette dénomination s'applique aux substances¹ et préparations² qui présentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement. Cette écotoxicité peut être due à différents types de polluants. On pourra distinguer les polluants inorganiques (métaux lourds : As, Cr, Pb, Zn...) et les polluants organiques (HAP, PCB, pesticides...). Il est important de noter que la nocivité d'un déchet est fortement liée à la quantité de polluant présente dans le matériau. La quantité, exprimée en pourcentage massique ou en masse lixiviable, au-delà de laquelle le matériau devient écotoxique, définit un seuil permettant de qualifier le déchet. Pour un même polluant la valeur des seuils dépendent de l'exposition de l'homme et de l'environnement à ce polluant. Par exemple, la teneur en plomb acceptable dans de l'eau potable est plus faible que celle tolérée dans les eaux souterraines, elle-même plus faible que celle acceptée dans les percolats de déchets destinés à l'enfouissement en Centre d'Enfouissement Technique (CET). Il existe ainsi de nombreux textes établissant des seuils dépendant de l'utilisation du déchet, de la législation du pays concerné ou encore des protocoles normatifs permettant de mesurer les teneurs ou les relargages en polluants.

Nous allons maintenant présenter les divers types de polluants susceptibles d'être rencontrés dans les déchets. Par la suite, nous présenterons les seuils de concentration pour certains polluants dans le paragraphe I.1.4.b. Les seuils associés au système d'évaluation de la qualité des eaux souterraines sont également présentés en annexe III.

I.1.1.b Les différents types de polluants et leurs effets sur l'environnement

Selon l'AFNOR, un polluant est un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions (potentialisation), développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'Environnement en général.

Bien que plusieurs méthodes de classifications de polluants existent, nous distinguons dans ce rapport de thèse les polluants chimiques présents dans l'eau selon leur nature et origine [BEAUCHAMP 2002] :

- Eléments traces métalliques

En quantités importantes, ils sont souvent dus aux activités industrielles. Les métaux lourds (ex : cadmium, chrome, mercure, plomb) sont souvent considérés comme toxiques et d'autres éléments (ex : cuivre, zinc, fer, manganèse, aluminium) comme indésirables. La figure 1-2 montre la situation mondiale de pollution de l'eau par l'industrie.

¹ Substance : les éléments chimiques et leurs composés à l'état naturel ou tels qu'obtenus par tout procédé de production, contenant tout additif nécessaire pour préserver la stabilité du produit et toute impureté dérivant du procédé, à l'exclusion de tout solvant qui peut être séparé sans affecter la stabilité de la substance ni modifier sa composition.

² Préparation : les mélanges ou solutions composés de deux substances ou plus.

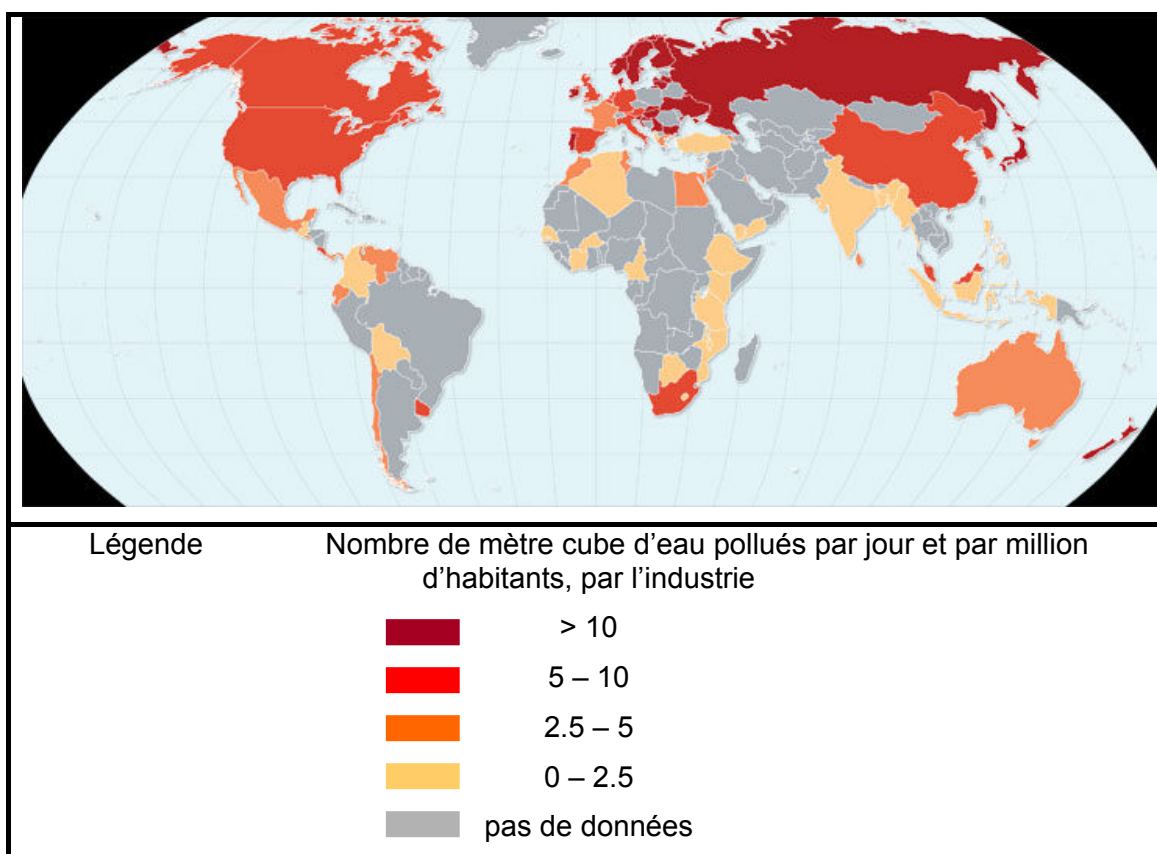


Figure 1-2. Pollution de l'eau par l'industrie (2000) (source d'image : <http://www.drinking-water.org/html/fr/Atlas/?id=24>)

- Les nitrates et autres composés azotés

L'azote organique, l'ammoniaque, les nitrites et les autres composés azotés sont à l'origine des nitrates par un processus d'oxydation biologique.

Le développement des cultures et de l'industrie engendre une élévation lente de la teneur en nitrates des eaux souterraines et superficielles. Comme les nitrates sont très solubles dans l'eau, la pollution aux nitrates existant dans les nappes d'eau souterraines est un problème important en France. Dans les régions de grandes cultures, par exemple, la teneur en nitrate dépasse le seuil acceptable pour l'eau potable (50mg/L).

- Autres substances minérales

Certaines substances toxiques ou indésirables comme le chlorure, le sulfate, le fluor, le cyanure et l'arsenic, sont également susceptibles de polluer les nappes.

- Les détergents (tensioactifs) et les solvants chlorés

Ce sont des substances utilisées pour les diverses opérations de nettoyage. Ils se trouvent souvent dans les zones suburbaines ou industrielles. Ces détergents sont peu toxiques.

- Les pesticides

Comme les nitrates, ces produits sont destinés au traitement des cultures, des forêts et des plantes pour les protéger des insectes, des mousses et des champignons. Ils peuvent pénétrer dans les sols pour atteindre les nappes ou se déverser directement déversés dans les cours d'eau. La figure 1-3 présente la pollution des cours d'eau français en 2004 par les pesticides en fonctions des seuils SEQ-cours d'eau.

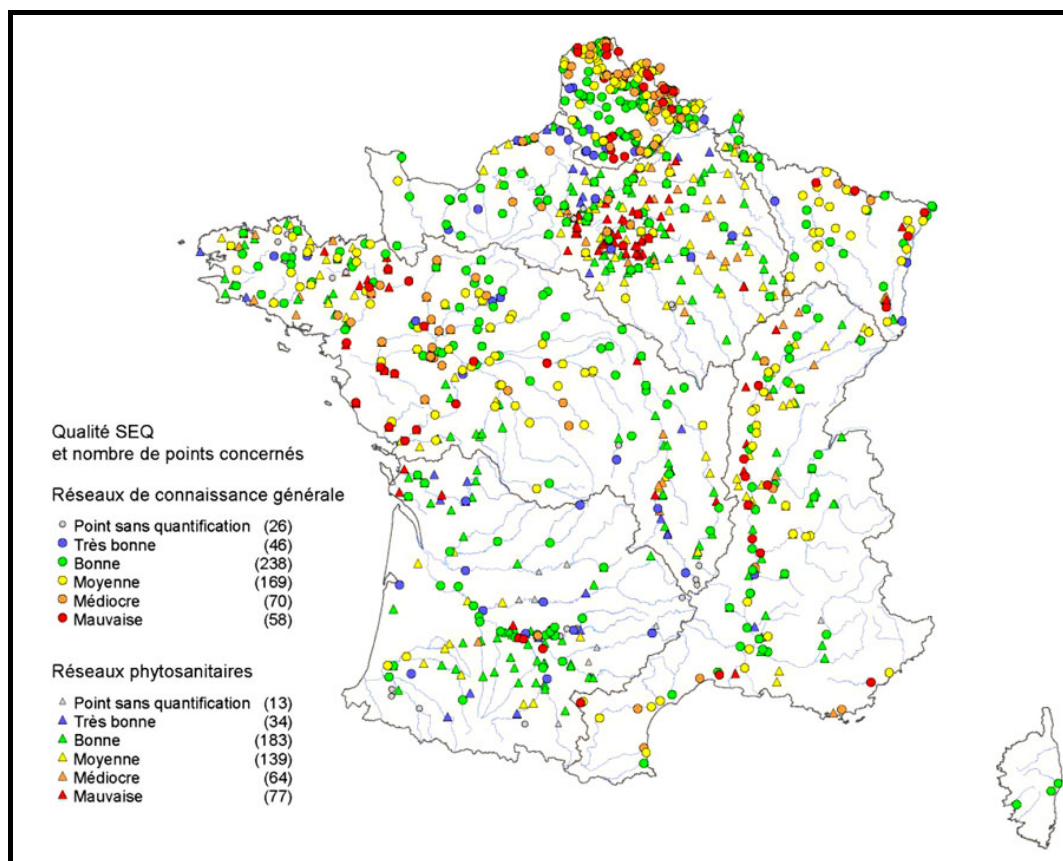


Figure 1-3. Qualité de cours d'eau en France en 2004 (Source : http://www.futura-sciences.com/fr/news/t/vie-1/d/pesticides-la-moitie-des-cours-deau-francais-contamines_9515/)

- Les hydrocarbures

Les hydrocarbures se trouvent essentiellement dans le pétrole qui est un mélange complexe de ces composés. On distingue trois grandes catégories d'hydrocarbures : les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures hétérocycliques. Le transfert des hydrocarbures dépend de leur viscosité, de leur solubilité et de la perméabilité des terrains traversés. Les BTEX par exemple (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène) sont hydrosolubles alors que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont peu solubles. Ces produits faiblement biodégradables peuvent polluer d'importants volumes d'eau par dissolution même à dose infinitésimale.

- Les polychlorobiphényles (PCB) et les polychloroterphényles (PCT)

Les PCB et leurs impuretés PCT sont des mélanges semblables isomères obtenus par chloration du bi phényle et du ter phényle. Ils sont largement utilisés dans les peintures, vernis, matières plastiques, résines synthétiques, encres, etc. Leurs teneurs dans les eaux souterraines sont proches du seuil de détection.

Les sources de pollution peuvent être séparées en trois catégories : les exploitations agricoles (responsables de la pollution par les pesticides et les nitrates), l'industrie (pour les polluants métalliques et les hydrocarbures) et l'activité urbaine (notamment à cause des déchets abandonnés qui finissent par se décomposer et/ou contaminer l'environnement). La figure 1-4 présente une vue générale de la qualité des eaux souterraines françaises.

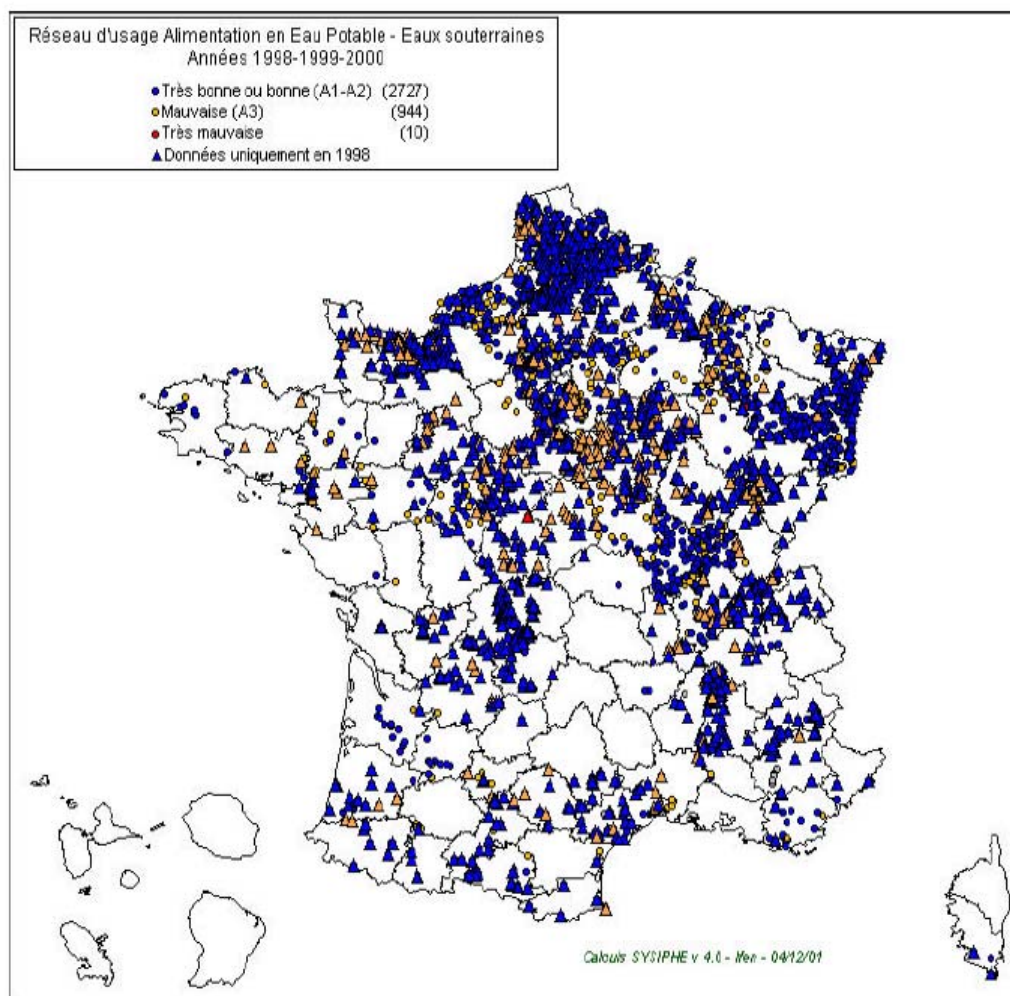


Figure 1-4. Qualité des eaux souterraines utilisées pour l'eau potable en France [MIQUEL 2003]

I.1.1.c Les sédiments : un aspect majeur de la problématique de la pollution de l'eau

Les cours d'eau charrient de grandes quantités de matière (boue, sable et matière en suspend). Lorsque la vitesse du courant diminue (élargissement du lit du cours d'eau, méandre, bassin, port...) ces particules se déposent et forment une couche de sédiments. Les particules formant les sédiments ont deux origines : une origine endogène et une origine exogène [SCHNEIDER 2001] :

- L'origine endogène de la sédimentation provient de la production autochtone du milieu. Cette production primaire engendre des débris de macrophytes (plantes aquatiques, cadavres de microphytes et d'animaux) ;
- L'origine exogène vient d'un apport de matières allochtones. Celles ci sont issues du ruissellement des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère. Cet apport peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition de la matière végétale), ou anthropique (apports de matière en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques).

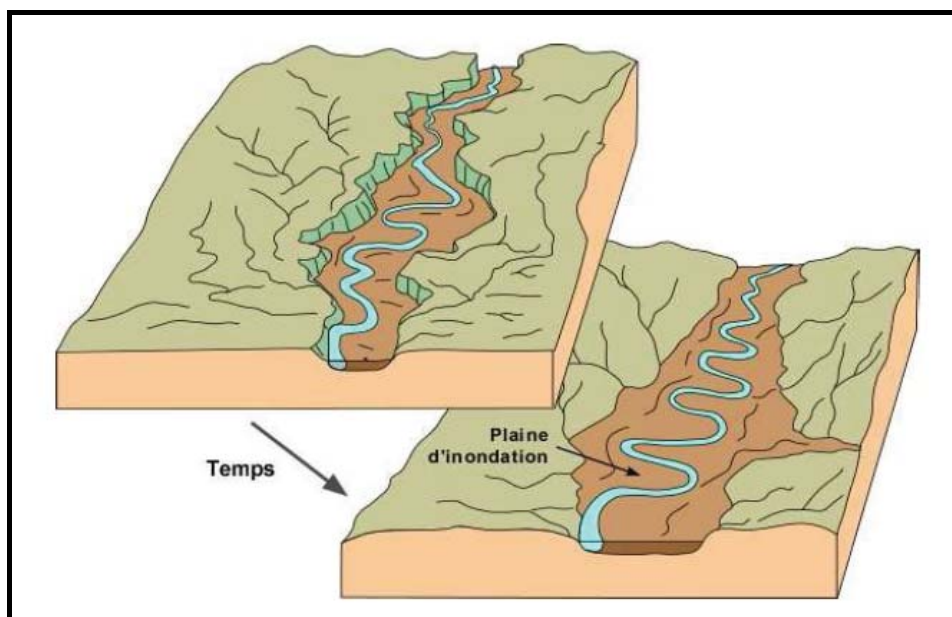


Figure 1-5. Inondation due à l'envasement du fond d'un cours d'eau [SCORDIA 2008]

Le dragage des sédiments est une opération d'entretien classique destinée à restaurer le tirant d'eau nécessaire au passage des navires, mais également pour réduire les risques d'inondation liés à une accumulation excessive de sédiments (cf. figure 1-5.). Si la gestion des cours d'eau est devenu un problème environnemental majeur c'est parce que les sédiments servent de réservoirs pour la plupart des substances dangereuses ou toxiques présentées précédemment. Les polluants se fixent notamment sur les particules les plus fines, présentes en abondance dans les sédiments.

Le territoire français compte 525 000 km de cours d'eau qui transportent chaque année, en moyenne 6 millions de m³ de sédiments [SCHNEIDER 2001]. La présence de polluants en quantités plus ou moins importantes dans les sédiments marins ou fluviaux, amène à classer une certaine proportion de ces matériaux dans la catégorie des déchets dangereux. La quantité de sédiments à draguer augmente chaque année. Pour éviter d'avoir à gérer un déchet dangereux, les acteurs du domaine choisissent souvent de ne pas draguer (le sédiment n'acquiert le statut de déchet qu'une fois sorti de l'eau). Lorsque le curage d'un cours d'eau devient nécessaire plusieurs alternatives de gestion sont possibles en fonction de la dangerosité du sédiment. Ces alternatives vont de l'épandage au stockage en Centre d'Enfouissement Technique. Cette dernière alternative peut s'avérer extrêmement coûteuse pour les déchets dangereux destinés aux CET de classe I. Le traitement des sédiments peut alors devenir une option économiquement acceptable en réduisant l'écotoxicité du matériau. Un déchet inerte par exemple sera stockés en CET de classe III, ce qui est beaucoup moins coûteux. Dans le cadre d'une démarche orientée vers le développement durable la meilleure solution consiste à combiner un traitement éliminant les risques pour l'environnement et une valorisation des produits obtenus. Cette voie permet de réduire les quantités à stocker dans les CET (solution nécessitant des espaces très importants et un suivi rigoureux sur le long terme) et d'utiliser des matériaux nouveaux permettant de réduire la demande en matériaux « naturels » dont l'extraction exerce une forte pression sur l'environnement.

Il existe de nombreuses techniques de traitement. Le choix dépend de la nature du matériau à traiter, de la quantité et de la nature des polluants qu'il contient et, bien évidemment, du budget disponible pour le traitement. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons une vue générale des méthodes de traitement actuels. Nous insisterons particulièrement sur le procédé mis au point par l'entreprise Solvay, baptisé NOVOSOL[®], spécifiquement dédié aux sédiments et permettant de stabiliser les polluants inorganiques

et d'éliminer les polluants organiques. Ce sont des sédiments traités par le procédé NOVOSOL[®] qui serviront de matériau d'étude dans le cadre de cette thèse.

I.1.2 Traitement des déchets

Le système de gestion des déchets est en général composé de trois étapes : la collecte, le transport et le traitement. La figure 1-6 présente un schéma de principe du système de gestion des déchets en France. La gestion des déchets concerne tous les types de déchets, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, chacun possédant sa filière spécifique. Cette description générale du système de gestion n'est pas représentative de la complexité réelle du problème. Le mode de gestion des déchets devra être adapté à chaque situation particulière : zone géographique (pays, ville ou zone rurale), type de gestionnaire (particuliers, commerçants ou industriels), nature du déchet, nature de la pollution, etc.

En France, on identifiera généralement six types de traitements [DAMIEN 2003] :

- l'incinération est un mode de traitement thermique des déchets, on brûle complètement les matières à incinérer. Elle s'applique aux ordures ménagères brutes ou mélangées, aux déchets industriels banaux (DIB), aux boues, aux déchets industriels spéciaux (DIS) dans des fours spécifiques, aux refus de tris issus du recyclage ou du compostage.
- la co-incinération est une technique qui permet, en produisant du ciment, de traiter des déchets, même si l'objectif essentiel du secteur cimentier est bien de produire du ciment. Dans ce processus, les déchets sont utilisés comme combustibles principal ou d'appoint et/ou sont soumis au traitement thermique en vue de leur élimination. La co-incinération est donc considérée comme une opération de valorisation des déchets (au contraire de l'incinération qui reste une opération d'élimination de déchets) [IEW 2007].
- les procédés thermiques de dégradation des déchets regroupent les techniques d'oxydation totale comme l'incinération et la co-incinération, et les procédés de destruction des déchets soit en présence d'oxygène avec une oxydation partielle (oxydation ménagée), soit en l'absence d'oxygène (thermolyse).
- les procédés biologiques de dégradation des déchets existent naturellement pour les déchets agricoles car ils sont réutilisés dans les exploitations elles-mêmes. La dégradation de la matière organique par des traitements biologiques avec valorisation des sous-produits obtenus tend à se développer au détriment de la combustion et de la mise en décharge. On distingue essentiellement les traitements en présence d'air ou d'oxygène (aérobies) et en l'absence d'oxygène (anaérobies).
- la stabilisation des déchets ultimes est utilisée pour des déchets ne pouvant plus subir ni valorisation matière, ni valorisation énergétique dans les conditions de rentabilité suffisante du moment par un opérateur industriel. Ils doivent être stockés de manière définitive. Cinq matrices existent pour encapsuler et fixer les déchets ultimes, ce sont : les matières plastiques ; les bitumes ; les liants hydrauliques ; les vitrifiés ; les minéraux naturels reconstitués.
- les décharges ou centres d'enfouissement technique (CET). Même si on ne peut pas considérer cette voie comme un traitement du déchet au sens propre, cette filière reste une option très utilisée. Les zones d'enfouissement font l'objet d'études approfondies permettant un confinement efficace des déchets et un suivi des percolats sur le long terme. Les décharges peuvent recevoir : les déchets industriels spéciaux, les ordures ménagères brutes ou mélangées à des DIB ou des boues pelletables, des déchets inertes, des refus de tris ou d'incinération. Les déchets

radioactifs font l'objet d'un système de gestion spécifique, ils sont souvent stockés selon leurs radioactivités et selon les stratégies de stockage à court ou à long-terme.

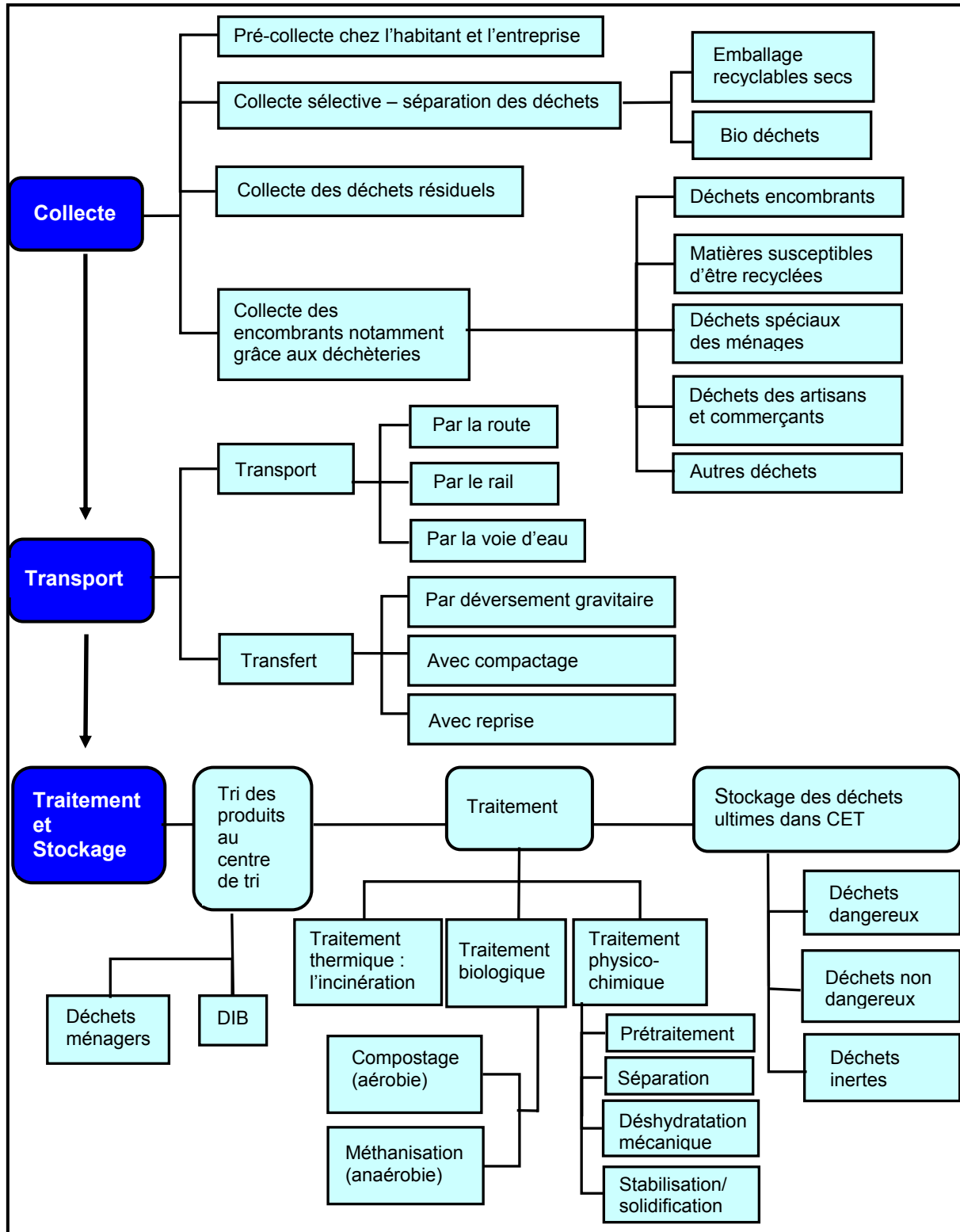


Figure 1-6. Schéma de principe du système de gestion des déchets en France (figure inspirée par <http://www.gas-production.com/cli/ademe/page&ms=4.htm>)

En complément des traitements présentés ci-dessus, des étapes de prétraitement sont le plus souvent mises en œuvre. Elles permettent de réduire la quantité de déchet,

de conditionner le déchet sous une forme adaptée au processus de traitement, séparer les polluants visés par le processus de traitement de ceux qui devront être traités ultérieurement. On pourra par exemple citer : la distribution, la séparation, le broyage, le compactage, etc.

I.1.3 Le procédé NOVOSOL®

Dans ce contexte de demande d'un procédé efficace, économiquement acceptable et permettant de traiter les énormes quantités mises en jeu, l'entreprise Solvay a développé un procédé combinant un traitement chimique et un traitement thermique afin de stabiliser les éléments traces et éliminer les substances organiques présentes dans les sédiments pollués. Ce procédé, fruit de nombreuses années de recherches et de collaborations avec de nombreuses universités, laboratoires et institutions, a été baptisé NOVOSOL®. Il s'agit d'une évolution du procédé REVASOL® de traitement des éléments traces dans les cendres volantes d'incinération d'ordures ménagères mis au point en 1992 par l'entreprise Solvay. L'efficacité du procédé a été concrétisée par la construction d'une route de démonstration à Dombasle dans l'Est de la France. Le but de ce procédé est de diminuer la quantité de déchets ultimes à stocker en centre d'enfouissement technique. En tirant partie de cette expérience, Solvay a décidé d'appliquer le procédé à d'autres types de déchets, tels que les sédiments marins ou fluviaux, les résidus de broyage automobile, les sols contaminés et les boues industrielles. Ce procédé vise à offrir une solution réaliste au problème des sédiments de dragage des voies navigables contaminés par des éléments traces ou des composés organiques (huiles, pesticides, etc.), et, par conséquence, encourager le transport fluvial.

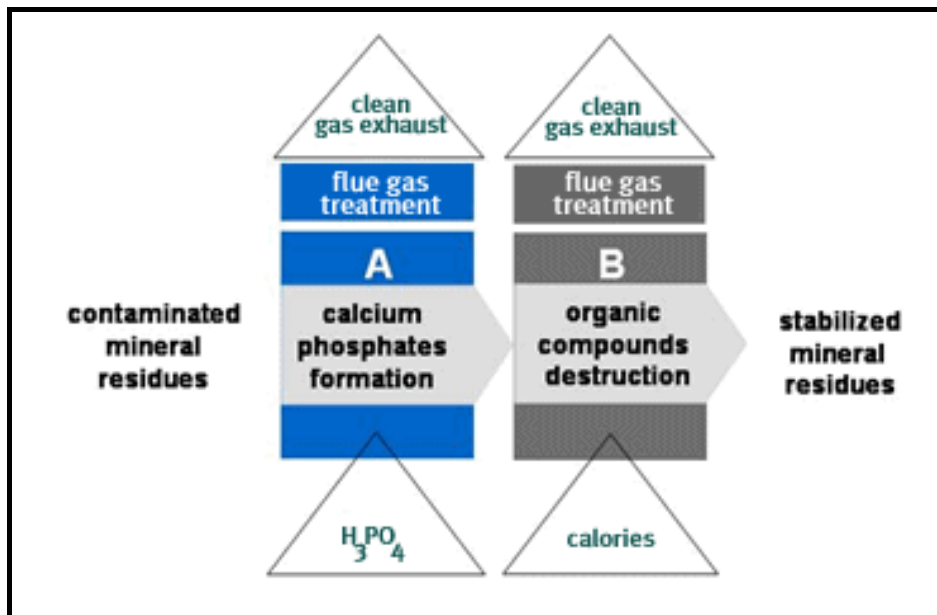


Figure 1-7. Schéma de principe du procédé NOVOSOL®

Le procédé NOVOSOL® se compose de trois étapes : une phase de phosphatation des sédiments bruts, une phase de séchage et enfin une calcination. L'unité de traitement est composée de deux unités indépendantes construites afin de s'adapter au mieux à la nature du sédiment et de la pollution. La première unité de "phosphatation et déshydratation", baptisée unité A, permet la fixation des éléments traces en mélangeant les sédiments bruts avec de l'acide phosphorique H_3PO_4 . Les sédiments phosphatés sont ensuite disposés en andains de séchage dans un bâtiment aéré afin d'augmenter la

siccité³ du matériau. La deuxième unité, l'unité "calcination" ou unité B, permet une élimination des composants organiques par chauffage des sédiments phosphatés à haute température (de l'ordre de 650°C). La figure 1-7 présente un schéma de principe du procédé NOVOSOL®.

I.1.3.a Unité A : phosphatation/séchage (cf. Figure 1-8)

Lors de la première étape de phosphatation et de déshydratation, le sédiment brut qui vient d'être dragué, est mélangé à de l'acide phosphorique H_3PO_4 (2 à 3% en masse) dans un réacteur tubulaire. Le but de cette étape est de stabiliser les éléments traces en les emprisonnant dans une matrice minérale. Le calcium, naturellement présent dans le sédiment, réagit avec l'acide phosphorique pour créer des phosphates de calcium $[Ca_3(PO_4)_2] \cdot xH_2O$ connus pour leur capacité de rétention des éléments traces. Ainsi, les éléments traces ne sont pas éliminés mais piégés dans des phases cristallines, ceci empêche la contamination de l'environnement, notamment par lixiviation [AGOSTINI 2006].

Après ce premier traitement, les sédiments phosphatés sont séchés en andain de séchage. Le but est de réduire la teneur en eau de sédiment (de l'état naturel de 50% jusqu'à 35-40%). Ce temps de séchage permet également la poursuite de la réaction de phosphatation et ainsi favoriser la stabilisation des éléments traces.

Tout au long de cette première phase de traitement, les gaz (essentiellement CO_2 et H_2S) produits par les réactions chimiques sont collectés et traités. Des filtres à charbon actif sont utilisés pour adsorber les polluants émis grâce à la grande surface d'échange de ce matériau (400 à 2500m²/g). Enfin, les gaz sont lavés et dépoussiérés avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

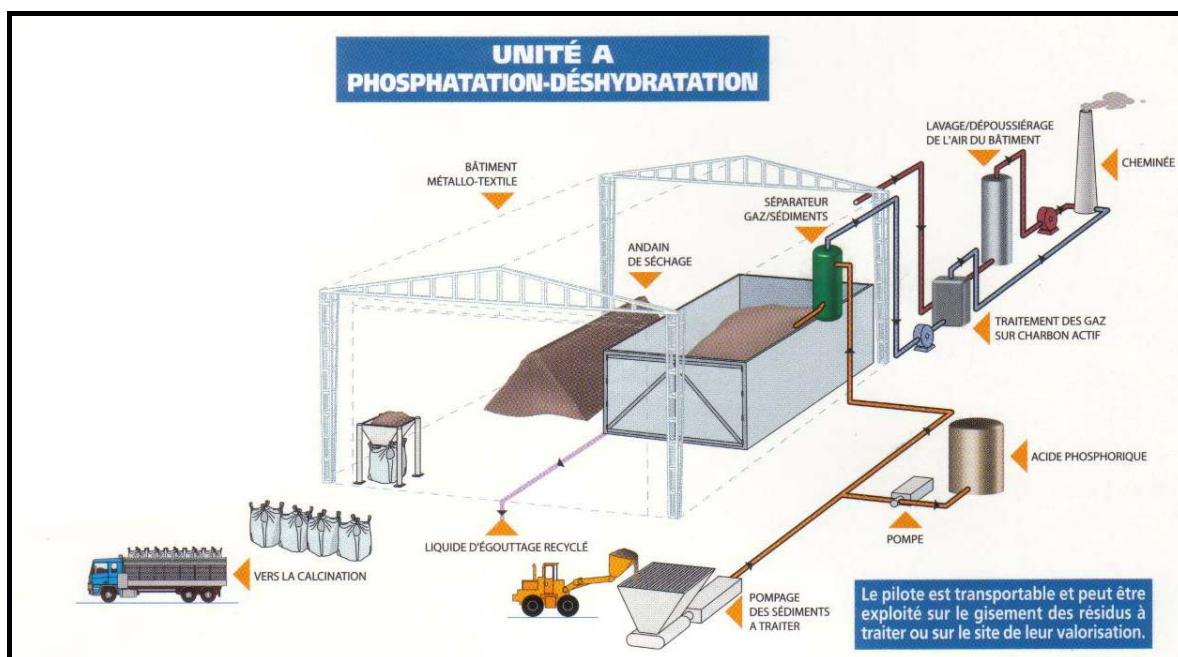


Figure 1-8. Schéma d'unité A du procédé NOVOSOL® : phosphatation et déshydratation

I.1.3.b Unité B : la calcination (cf. Figure 1-9).

Après séchage, les sédiments phosphatés sont conditionnés en « Big-bags » pour être transportés vers l'unité B.

³ Siccité : les sédiments sont constitués d'eau et de matière sèche. La siccité est le pourcentage massique de matière sèche. Ainsi un sédiment avec une siccité de 10 % présente une teneur en eau de 90 %.

Les sédiments phosphatés sont calcinés dans un four rotatif à une température supérieure à 650°C afin d'éliminer les composés organiques présents dans les sédiments. Cette calcination permet également de renforcer la stabilité des phosphates de calcium formés. Les fumées acides produites lors de la combustion sont épurées grâce au procédé NEUTREC® développé également par Solvay. Ce procédé d'épuration utilise du bicarbonate de sodium (NaHCO_3) BICAR®. Les acides sont neutralisés par l'activation thermique du bicarbonate de sodium. Grâce à cette transformation du bicarbonate de sodium en carbonate activé, les éléments traces, les dioxines et les furannes sont adsorbés. Enfin, à la sortie du four, un filtre cyclonique est utilisé pour récupérer les ultra-fines contenues dans le gaz. Lors de cette phase, toute l'eau contenue dans les sédiments est éliminée.

Le matériau obtenu à l'issue du traitement est inerte et prêt à être valorisé ou stocké.

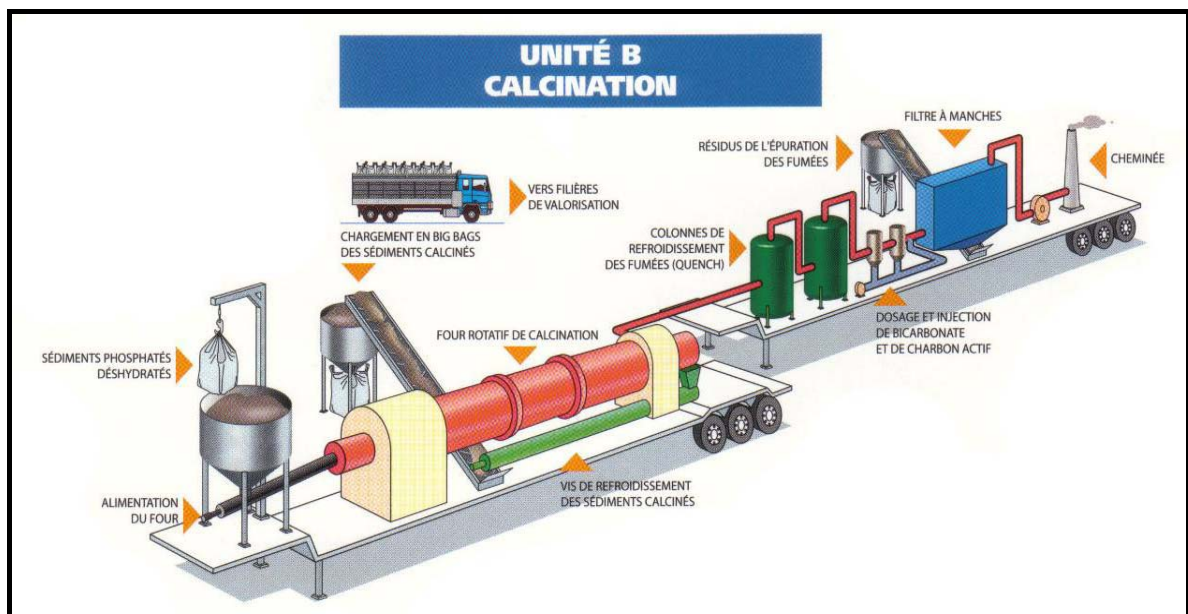


Figure 1-9. Schéma d'unité B du procédé NOVOSOL® : calcination

Quels que soient le ou les procédés utilisés pour traiter le déchet, la question se pose de la dangerosité du matériau obtenu. Une évaluation environnementale du matériau est alors nécessaire, pour vérifier l'efficacité des traitements appliqués et pour pouvoir décider du devenir du produit obtenu. Peut-il être valorisé et pour quelles applications, s'il doit être entreposé en décharge, quelle est la classe de CET qui est adaptée ? Quoi qu'il arrive, un déchet même traité efficacement restera un déchet vis-à-vis de la réglementation en vigueur. C'est ce qui explique les difficultés rencontrées pour valoriser ce type de matériaux.

La caractérisation environnementale des matériaux est une question extrêmement délicate. Les valeurs seuils qui sont définies dépendent d'un grand nombre de paramètres. Pour un même polluant la valeur seuil dépendra de l'emploi visé pour le matériau (du stockage en CET jusqu'à l'épandage ou la valorisation), des techniques de mesure employées (c'est-à-dire des normes d'essais employées pour caractériser le matériau), de la nature du polluant et de son impact sur l'environnement (certains polluants sont très nocifs même à très faible concentration), etc.

I.1.4 Caractérisation de la dangerosité des déchets traités

I.1.4.a Procédure d'Evaluation Approfondie de l'ADEME (PEA)

Le terme « stabilisation » est utilisé couramment pour qualifier les procédés qui assurent une rétention chimique des polluants⁴. Cependant, le contrôle réglementaire du caractère stabilisé d'un déchet, donc des « performances » des procédés, ne se basait (ce qui est encore le cas aujourd'hui) que sur le respect de critères d'admission en décharge ne permettant pas de vérifier une possible rétention chimique (essai de lixiviation conventionnel sur 24 heures notamment). C'est pourquoi, en 1993, l'ADEME a lancé un vaste programme qui s'appelle PEA (Procédure d'Evaluation Approfondie des procédés de stabilisation des déchets) afin de mettre au point et faire le bilan sur les performances des procédés de stabilisation, en particulier vis-à-vis de la durabilité de déchets stabilisés [CHATEAU 2007]. Cette procédure d'évaluation est réalisée sous trois angles distincts :

- performances physiques (solidification⁵) : essais mécaniques et mesures de propriétés physiques à différentes échelles et avec ou sans applications de contraintes d'exposition climatiques ;
- performance de rétention chimique (stabilisation⁶) : essais de lixiviation sur déchet broyé ;
- performances couplées physique et chimique (solidification/stabilisation) : essai de lixiviation sur blocs.

Le sédiment traité par le procédé NOVOSOL[®] est un déchet stabilisé dans le sens où l'ajout d'acide phosphorique permet de réduire la disponibilité des éléments traces. Avant de pouvoir valoriser les STN en sous couche routière, il s'agit de comprendre d'abord les performances du procédé NOVOSOL[®]. En s'inspirant du programme PEA, un essai de percolation sur matériaux monolithiques contenant des STN est envisagé afin d'évaluer leurs performances physico-chimiques. Les critères européens et français d'admission des déchets sont présentés dans le paragraphe suivant. Les principaux essais de lixiviation ou de percolation sur matériau granulaire ou monolithique sont présentés dans le paragraphe I.2.

I.1.4.b Critères applicables aux déchets

Si les déchets, même traités, sont destinés à être entreposés en décharges ou dans les centres d'enfouissement technique (CET), il faudra tenir compte de leurs conditions de conservation. Même en CET, ils peuvent être exposés au soleil, à la pluie, aux eaux souterraines ou à l'attaque du temps. Si les polluants sont lixiviables, ils risquent d'entrer dans le cycle de l'eau, polluer les nappes, l'écosystème et enfin représenter une menace pour la santé humaine.

Un déchet (dans notre cas, un déchet traité solide massif) pour être admis en installation de stockage de déchets dangereux doit donc être soumis au test de potentiel

⁴ Immobilisation chimique des polluants par formation de composés moins solubles afin de limiter leur solubilité et par conséquent leur rejet éventuel dans l'environnement. C'est cette notion qui a été reprise dans la réglementation communautaire relative à la classification des déchets (transposée en droit français par le décret N°2002-540 du 18 avril 2002).

⁵ La solidification : le mélange déchet-réactifs doit faire prise dans le temps afin d'obtenir une masse solide.

⁶ La stabilisation : les espèces chimiques présentes dans le déchet doivent être immobilisées par un enfermement de molécule de déchet dans un réseau cristallin ou par une fixation chimique de molécule chimiquement liée à l'intérieur du réseau cristallin. Les réactions chimiques incluent la précipitation, l'adsorption et la complexation [TSENG 1998] [CAPMAS 1994] [BOUCHELAGHEM 1995].

polluant et respecter certains critères indiqués dans l'arrêté du 30/12/02 pour être admis en décharge ou CET. Le test de potentiel polluant qui lui est alors appliqué est le test de lixiviation normalisé XP X31-211 sur 24 heures. Ces critères visent différentes caractéristiques du matériau [JO 2003] :

- 4<pH<13 mesure effectué sur l'éluat ;
- fraction soluble globale<10% en masse de déchet sec ;
- siccité>30% en masse de déchet sec ;

Les seuils de relargage sont exprimés en mg/kg de déchet stabilisé sec :

COT	< 1000 mg/kg	Hg	< 2 mg/kg
Cr	< 70 mg/kg	Ba	< 300 mg/kg
Pb	< 50 mg/kg	Cu	< 100 mg/kg
Zn	< 200 mg/kg	Mo	< 30 mg/kg
Cd	< 5 mg/kg	Sb	< 5 mg/kg
Ni	< 40 mg/kg	Se	< 7 mg/kg
As	< 25 mg/kg	fluorures	< 500 mg/kg

Tableau 1-2. Critères d'admission des déchets en décharge ou CET (COT : Carbone Organique Total)

Dans le cas où les matériaux ne sont pas destinés à la décharge confinée, les éluats issus du contact des eaux de ruissellement avec le matériau sont plus susceptibles de se retrouver dans les eaux de nappes. Les seuils destinés à ces éluats seront donc nécessairement plus restrictifs que ceux présentés précédemment. Depuis 1971 en France, l'évaluation de la qualité des eaux s'appuyait sur une grille (=programmation) nationale prenant en compte des paramètres de qualité physico-chimique et hydro biologique. La promulgation de la loi sur l'eau et des milieux aquatiques du 3 janvier 1992, a amené les Agences de l'Eau ainsi que le Ministère chargé de l'environnement à reconsidérer la grille de 1971, et cela afin de mieux mettre en évidence les différents types de pollution. C'est dans ce contexte qu'est apparu le SEQ-Eau (Système d'Evaluation de la Qualité des eaux). La première version du SEQ-Eau a été officialisée par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement en 1999 et a remplacé la grille de 1971 pour la caractérisation de l'état physico-chimique des cours d'eau.

Le système s'adapte aux différents milieux aquatiques. Il existe ainsi un SEQ-cours d'eau, un SEQ-eaux souterraines, un SEQ-plans d'eau et un SEQ-littoral. Dans ce rapport de thèse nous nous intéresserons principalement au SEQ-eaux souterraines. En effet, la voie de valorisation qui est principalement envisagée pour les sédiments traités est l'utilisation en sous-couche routière comme nous le détaillerons plus tard. La menace éventuelle que ferait peser sur l'environnement cette voie de valorisation proviendrait des polluants relargués dans les eaux ayant percolé au travers de la route. Leur destination potentielle est donc une nappe phréatique susceptible d'être captée pour la production d'eau potable.

L'outil SEQ définit la qualité de l'eau en fonction d'un certain nombre d'usages possible. Cinq usages principaux ont été retenus : production d'eau potable (AEP et industries agro-alimentaires) ; industrie (hors agro-alimentaire) ; énergie (pompes à chaleur, climatisation) ; irrigation ; abreuvement. La principale utilisation des eaux souterraines étant la production d'eau potable et les critères s'adressant cette utilisation

étant les plus stricts (au vu des conséquences sanitaires possibles), ce sont ceux que nous retiendront dans ce travail.

ALTERATIONS	PARAMETRES
GOUTS ET ODEURS	odeur, saveur
MATIERES ORGANIQUES ET OXYDABLES	oxydabilité à chaud au KMnO_4 en milieu acide, carbone organique dissous
PARTICULES EN SUSPENSION	turbidité, matières en suspension
FER ET MANGANESE	fer total, manganèse total
COLORATION	couleur
MICRO-ORGANISMES	<i>Escherichia coli</i> , entérocoques ou streptocoques fécaux, coliformes totaux
MINERALISATION ET SALINITE	conductivité, résidu sec, pH, chlorures, sulfates, dureté, TAC, calcium, magnésium, sodium, potassium, fluorures, Is (1), SAR ⁽²⁾
NITRATES	nitrites
MATIERES AZOTEES (hors nitrates)	ammonium, nitrites
MICROPOLLUANTS MINERAUX	arsenic, bore, cadmium, chrome total, cuivre, cyanures, mercure, nickel, plomb, sélénium, zinc, aluminium, argent, antimoine, baryum,
PESTICIDES	atrazine, atrazine-déséthyl, simazine, simazine-déséthyl, HCH _γ (lindane), terbutylazine, diuron, isoproturon, aldrine, dieldrine, heptachlore, heptachlore-époxyde, total parathion ⁽³⁾ , pesticides (somme) ⁽⁴⁾ , pesticide (autre)
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)	benzo(a)pyrène, H.A.P. somme (4) ⁽⁵⁾
POLY-CHLORO-BIPHENYLES (PCB)	PCB somme (7) ⁽⁶⁾
MICROPOLLUANTS ORGANIQUES (AUTRES)	trichloroéthane-1,1,1, chloroforme, tétrachloréthylène, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, dichloroéthane-1,2, benzène, hexachlorobenzène, , total trichloréthylène et tétrachloréthylène, trihalométhanes ⁽⁷⁾ , détergents anioniques, hydrocarbures dissous, indice phénol
CORROSION	CO_2 dissous, O_2 dissous, salinité, conductivité, pH, chlorures, sulfates, ferro-bactéries, bactéries sulfato-réductrices, sulfures, Eh (potentiel d'oxydo-réduction)
FORMATION DE DEPOTS	ph, Eh, O_2 dissous, ferro-bactéries, Is
TEMPERATURE	température

(1) Indice saturation = $\text{pH}_s - \text{pH}$. Le pH_s est le pH d'équilibre ou de saturation (après essai au marbre)

$$(2) \text{ S.A.R. : Sodium Adsorption Ratio} = \frac{\text{Na}}{\sqrt{0.5 (\text{Ca} + \text{Mg})}}$$

(3) Total Parathion = somme des concentrations en parathion-éthyl et parathion-méthyl.

(4) Total pesticides = somme de tous les pesticides individualisés, détectés et quantifiés.

(5) HAP somme (4) = Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, somme des concentrations en benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)peryène, indéno(1,2,3-cd)pyrène.

(6) PCB somme (7) = Poly-Chloro-Biphényles, somme des concentrations des congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180.

(7) Trihalométhanes (THM) = somme des concentrations de chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et bromodichlorométhane.

Tableau 1-3. Altérations et paramètres de SEQ-eaux souterraines [SEQ 2003]

La méthode d'analyse suit trois étapes [MIQUEL 2003] :

- Une analyse des paramètres physico-chimiques, bactériologiques, hydro-biologiques. Les paramètres qui peuvent être analysés se chiffrent par centaines. Le nombre de mesures varie selon les paramètres (entre une et plusieurs centaines de mesures). Chaque paramètre est noté de 0 à 100.

- Un regroupement des paramètres par type d'altération. Cette notion est à la base du SEQ. Une altération est un regroupement de paramètres de même nature ou ayant le même effet perturbateur. Plusieurs paramètres peuvent contribuer à une même altération (exemple : le pH, les chlorures, le sodium et les sulfates, concourent à la même altération «minéralisation et salinité»). La plus mauvaise note d'un paramètre donne la note de l'altération. On compte 17 d'altérations (cf. tableau 1-3).
- Les altérations déterminent, par calcul automatique, des classes de qualité (très bon, bon, passable...).

Parmi ces altérations, certaines ne sont pas pertinentes vis-à-vis de l'usage envisagé : ainsi, pour la production d'eau potable ne seront retenues que 14 altérations (la température, la corrosion et la formation de dépôts n'étant pas pertinents).

Afin de rendre plus explicite l'appréciation de la qualité de l'eau, il a été conçu un indice de qualité qui varie de 0 (mauvaise qualité) à 100 (meilleure qualité). Un code couleur correspondant à l'indice de qualité permet d'apprécier visuellement la qualité d'une eau (cf. Tableau 1-4).






Classe	Indice de qualité	Définition de la classe de qualité
Bleu 	80 à 100	Eau de très bonne qualité.
Vert 	60 à 79	Eau de bonne qualité.
Jaune 	40 à 59	Eau de qualité moyenne
Orange 	20 à 39	Eau de qualité médiocre
Rouge 	0 à 19	Eau de mauvaise qualité

Tableau 1-4. Les cinq classes du Système d'Evaluation de la Qualité pour les eaux souterraines [SEQ 2003]

Concernant le système d'évaluation de la qualité des eaux pour la production d'eau potable, on distingue quatre classes d'aptitude au lieu de cinq. Ces quatre classes et leurs descriptions sont présentées dans le tableau 1-5. On trouvera en annexe III les valeurs seuils pour les différents paramètres.





Bleu clair 	Eau de qualité optimale pour être consommée
Bleu foncé 	Eau de qualité acceptable pour être consommée mais pouvant, le cas échéant, faire l'objet d'un traitement de désinfection
Jaune 	Eau non potable nécessitant un traitement de potabilisation
Rouge 	Eau inapte à la production d'eau potable

Tableau 1-5. Les différentes classes d'aptitude pour l'usage production d'eau potable de SEQ-eaux souterraines [SEQ 2003]

Par exemple, le tableau 1-6 fait apparaître les valeurs seuils correspondant à l'Altération Micropolluants minéraux. Pour le plomb, une concentration inférieure à 5µg/L classe l'eau dans la catégorie eau de qualité optimale. Si la concentration est supérieure à 50µg/L elle sera inapte à la production. Dans le cas du cadmium, il n'existe pas de seuil concernant la classe « eau non potable nécessitant un traitement de potabilisation ». Si la teneur en cadmium est supérieure à 5µg/L, l'eau passe du statut eau de qualité acceptable au statut d'eau inapte à la production. Dans cette thèse, nous utiliserons les seuils définissant une eau de qualité acceptable (bleu foncé) comme base d'évaluation de nos percolats.

Pour chaque altération, la classe et l'indice d'aptitude à la production d'eau potable sont déterminés par le paramètre le plus déclassant. C'est à dire, que pour chaque altération, le paramètre qui définit la plus mauvaise classe et le plus mauvais indice est choisi pour représenter la classe et l'indice de l'altération.

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Arsenic	µg/l	5	10	100	
Bore	µg/l	50	1000		
Cadmium	µg/l	1	5		
Chrome total	µg/l	25	50		
Cuivre	µg/l	100	200	4000	
Cyanures	µg/l	25	50		
Mercure	µg/l	0.5	1		
Nickel	µg/l	10	20	40	
Plomb	µg/l	5	10	50	
Sélénium	µg/l	5	10		
Zinc	µg/l	100	5000		
Aluminium	µg/l	50	200		
Antimoine	µg/l	2	5	10	
Argent	µg/l	5	10	200	
Baryum	µg/l	100	700		

Tableau 1-6. Valeurs seuils pour les différents paramètres de chaque altération pour l'usage production d'eau potable de SEQ-eaux souterraines : Altération Micropolluants minéraux [SEQ 2003]

I.1.4.c Représentativité des essais de laboratoire

Tous les seuils qui ont été décrits ici permettent d'évaluer la qualité d'une eau prélevée in situ. Le problème auquel nous nous heurtons est le suivant : comment pouvoir évaluer en laboratoire le potentiel polluant d'un déchet ? On ne peut pas toujours réaliser des essais in situ en grandeur nature. Par exemple, comment pouvoir s'assurer que les sédiments traités par le procédé NOVOSOL® peuvent être utilisés en sous couche routière sans danger pour l'environnement ?

Une première solution consiste à réaliser une route utilisant les sédiments, en empêchant tout risque de rejet dans l'environnement, et mesurer sur le long terme les traces de polluants issus du lessivage de la structure routière par les eaux de ruissellement. On imagine aisément les problèmes de coûts et de temps que représente cette solution, qui peuvent être rédhibitoires pour un industriel comme Solvay cherchant à promouvoir son procédé ou pour un gestionnaire cherchant une alternative à la mise en décharge.

La deuxième solution consiste à réaliser un essai en laboratoire permettant d'évaluer la dangerosité du matériau en n'utilisant qu'une quantité modeste de matériau et d'estimer le comportement du matériau à long terme en produisant un résultat dans un

délai raisonnable. La question est alors la suivante : comment réaliser un essai accéléré en laboratoire qui soit représentatif du potentiel polluant du matériau dans les conditions réelles d'utilisation et sur une échelle de temps importante ? Et les seuils définis pour les prélèvements in situ sont-ils applicables sur les éluats obtenus en laboratoire ?

Il existe de très nombreuses normes visant à évaluer le potentiel polluant des matériaux. Nous allons maintenant présenter les principaux types d'essais existants et leurs caractéristiques.

I.2 Les essais de lixiviation

Pour caractériser le comportement environnemental des matériaux, c'est-à-dire, pour évaluer la capacité de relargage en polluants (inorganiques ou organiques), l'essai de lixiviation est le mode d'essai le plus fréquemment employé.

Dans le rapport n°42 de l'académie des sciences ([IFAS 1998]) on trouve la définition suivante de la lixiviation: « la lixiviation est l'extraction par voie liquide d'éléments ou de molécules inorganiques ou organiques contenus ou fixés sur une matrice solide, mettant en œuvre des mécanismes chimiques ou biologiques (extraction chimique ou bactérienne de métaux) ». De son côté, l'AFNOR présente l'essai de lixiviation de la manière suivante : il s'agit d'une extraction liquide-solide, d'un échantillon de déchet mis en contact avec une solution aqueuse lors de laquelle certains constituants du matériau sont extraits afin de caractériser et évaluer les constituants pouvant être lixiviés à partir du déchet. Selon les objectifs recherchés, l'essai peut comprendre une ou plusieurs extractions successives [AFNOR 1992] [AFNOR 2000] [CEN 2002-12457].

I.2.1 Choix d'un essai de lixiviation

L'essai de lixiviation permet de caractériser des déchets granulaires ou monolithiques stabilisés/solidifiés et d'identifier les paramètres essentiels contrôlant le relargage [IMYIM 2000]. Le lixiviant peut être de l'eau déminéralisée ou de l'acide de différents types et concentrations. La durée d'extraction varie de quelques heures à plusieurs jours, le rapport massique liquide-solide (L/S) évolue de 0.1 à 100. Il existe donc de nombreux essais de lixiviation et leurs conditions d'utilisation sont très diverses.

Les conditions réelles in situ pouvant être très variables et fonction de très nombreux facteurs, les normes simplifient les conditions d'essai pour n'évaluer que l'influence de certaines caractéristiques spécifiques sur le relargage des déchets. Il est donc difficile de choisir un protocole de caractérisation qui soit représentatif des conditions in situ.

Il existe des normes permettant justement de choisir l'essai le plus adapté à une situation et à un matériau donnés.

- XP X 30-417 « Guide d'orientation pour le choix d'un essai de lixiviation d'un déchet » Mai 2002 [AFNOR 2002]

Etablie et publiée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR), la norme XP X 30-417 et deux autres normes (XP X 31-212 [AFNOR 1995] et XP X 30-409 [AFNOR 1997]) citées ici présentent des essais d'orientation. L'objectif de cette norme est la vérification d'une conformité avec un texte réglementaire, elle ne peut donc pas se substituer à des études de comportement du déchet. Les étapes permettant de choisir l'essai sont les suivantes:

1. Essai dimensionnel : détermination du pourcentage massique de blocs dont les dimensions permettent la réalisation d'éprouvettes en conformité avec les normes XP X 31-211 [AFNOR 2000-1] et XP X 31-212. En fonction du résultat, le matériau,

soit considéré comme un solide massif et on passe par l'étape n°2, soit il est traité comme un solide massif granulaire et passera directement à l'étape n°3.

2. Carottage et vérification des caractéristiques mécaniques : cette étape fait partie de la norme XP X 31-212. Pour les matériaux solides massifs, il s'agit d'abord de réaliser des éprouvettes cylindriques à partir des blocs. Ensuite, les caractéristiques mécaniques sont évaluées (la résistance à la compression (R_c) et à la traction (par fendage R_t)) à différents états. Si l'ensemble des résultats des mesures respecte les critères indiqués dans la norme XP X 31-212, le matériau pourra être soumis à l'essai de lixiviation en respectant la norme XP X 31-211.

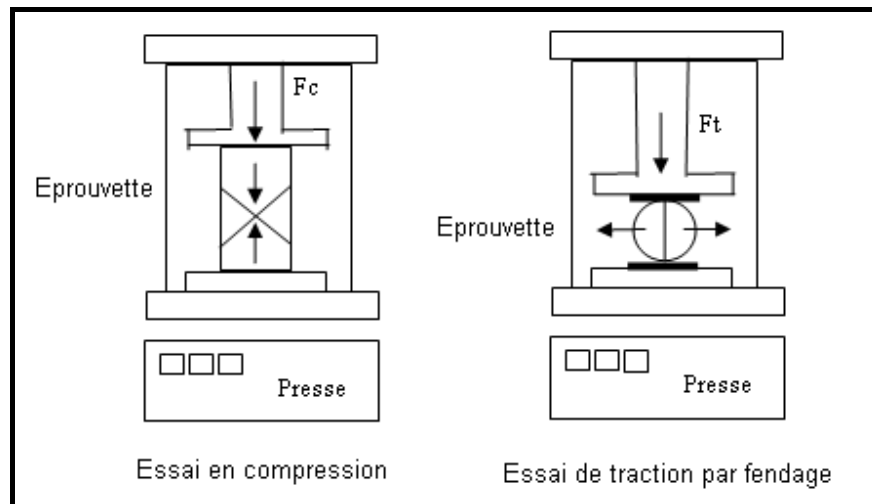


Figure 1-10. Schéma de réalisation d'essai mécanique [AFNOR 1995]

3. Pour le solide massif granulaire soumis au tamisage, il faut également vérifier les caractéristiques mécaniques R_c et R_t en respectant la norme XP X 30-409. Si le matériau est en accord avec les critères demandés, un essai de lixiviation suivant la norme XP X 30-410 sera réalisé [AFNOR 2000-2].
4. Pour tous les autres matériaux, la réalisation d'un essai de lixiviation suivant la norme XP X 31-210 (qui a été remplacée par la série de normes EN 12457) sera demandée.

La norme XP X 30-417 propose une vérification de correspondance entre les caractéristiques du matériau étudié et la méthode de lixiviation. Pour les propriétés spécifiques, surtout pour les déchets utilisés dans des conditions spécifiées susceptibles d'influencer le relargage du déchet, la norme XP ENV 12920 donne une méthodologie en plusieurs étapes.

- XP ENV 12920 « Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées » Novembre 1991 [CEN 1997]

La prénorme ENV-12-920 (CEN/TC 292) est une norme européenne développée par le Comité Européen de Normalisation. Elle définit une méthodologie d'étude pour la détermination du comportement à long terme d'un déchet, via son comportement à la lixiviation. Cette détermination vise à garantir la prise en compte des propriétés spécifiques du déchet et de l'ensemble des conditions extérieures (scénarios) susceptibles d'influencer le relargage du déchet considéré.

Elle comporte plusieurs étapes dont certaines utilisent des essais chimiques, physiques, biologiques et des essais de lixiviation. Les essais à réaliser pour l'évaluation environnementale sont choisis en fonction de l'objectif de l'étude (type de déchet et scénario), tout en tenant compte du problème et de la solution recherchée. Une étape de

modélisation du comportement à la lixiviation fait partie de cette norme, afin de prévoir le comportement des polluants considérés à long terme dans le scénario étudié.

I.2.2 Essai de lixiviation en batch

L'essai de lixiviation peut être distingué en deux grandes classes : essai de lixiviation en batch et essai de percolation (ou essai de lixiviation en colonne). L'essai de lixiviation peut être réalisé sur matériaux granulaires et sur matériaux monolithiques.

L'essai de lixiviation en batch est souvent utilisé pour évaluer l'influence spécifique de certains paramètres : température, pH, ligands ⁷ complexant, potentiel d'oxydoréduction... [BLANCHARD 2000]. Dans cet essai, l'échantillon est placé dans un récipient contenant le fluide d'extraction que ce soit de l'eau ou de l'acide. L'extraction se fait en une seule fois ou par extractions séquentielles avec un temps de contact déterminé. L'essai en batch peut être réalisé sous agitation ou non.

I.2.2.a Essai d'extraction à l'équilibre

Pour ces essais, le temps de contact utilisé est choisi pour atteindre un état d'équilibre. L'accélération du relargage est obtenue par le mode d'agitation. Les systèmes agités dans lesquels les matériaux demeurent en suspension et ne sédimentent pas donnent lieu à de forts transferts de masse par solubilisation. Toute la surface des échantillons du matériau en suspension est exposée au lixiviant. Dans cette classe d'essai, il n'existe pas de renouvellement du fluide d'extraction durant l'essai.

Le dénominateur commun de ces tests est la mise en œuvre d'une suspension matériau – solution dans un réacteur fermé avec une agitation et un temps de contact suffisants pour atteindre l'équilibre thermodynamique [BLANCHARD 2000].

- EN 12457 « Lixiviation – Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues » Mai 2002 [CEN 2002 – 12457]

Cette série de normes européenne (12457-1, -2, -3, -4) qui a pour but d'identifier les propriétés surtout la granularité des déchets et des boues sur la lixiviation, est établie à partir des normes X 31-210, NEN 7343, DIN 38414-S4 et ÖNORM S 2072. Elle propose quatre modes opératoires d'essai qui diffèrent par les rapports liquide/solide (L/S) employés et par la granulométrie du matériau. Le L/S varie de 2 à 10 (2, 4, 8 et 10). Cette série de normes peut s'appliquer sur des matériaux de granulométrie inférieure à 4 mm sans ou avec réduction de la granularité. Les déchets et les boues pouvant être testés dans cette série de normes doivent avoir une forte teneur en solide, le taux de matière sèche doit être au moins supérieur à 33%. Le lixiviant est l'eau déminéralisée dont le pH est plus grand que 5 mais ne dépasse pas 7.5. De plus, la conductivité de l'eau est inférieure à 0.5mS/m. L'extraction doit être effectuée sous une agitation continue durant 24 heures.

- Acid/Base Neutralisation Capacity N148 « Basic Characterization Tests for Leaching Behaviour – draft European pre-standard N148» Avril 1999 [CEN 1999]

Le but de cette norme est d'évaluer la capacité de neutralisation acido-basique des déchets et d'étudier l'influence du pH sur la solubilité des polluants. Le matériau étudié peut être soit massif soit granulaire. La solution lixiviante est composée d'un mélange d'eau déminéralisée et de solutions acides ou basiques de différentes concentrations. Le rapport de liquide/solide est de 10 et le temps de contact est de 7 jours. L'éluat n'est prélevé qu'une fois [IMYIM 2000] [MOSZKOWICZ 2002] [FONTOZZI-MERLE 2003].

⁷ Ligand : est un atome, ion ou molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Le terme de ligand est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique (branches de la chimie inorganique).

- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) [RCRA 1992]

La méthode TCLP a été développée par le « Resource Conservation and Recovery Act » (RCRA) en 1984 et l'agence de protection environnementale (EPA) américaine l'utilise depuis comme méthode de détermination de la mobilité des substances organiques et inorganiques présentes dans les liquides, les solides ou les déchets multiphasiques. Cette méthode est connue pour sa sévérité en raison de la nature du lixiviant. Le lixiviant peut être une solution tampon ayant un pH de 4.93 ± 0.05 ou une solution d'acide acétique ayant un pH de 2.88 ± 0.05 . Tout comme les autres normes de d'extraction à l'équilibre, la TCLP préconise une modification de la granulométrie des échantillons, la taille des particules ne devant pas dépasser 9.5mm. L'agitation est réalisée par retournement (cf. Figure1-11).

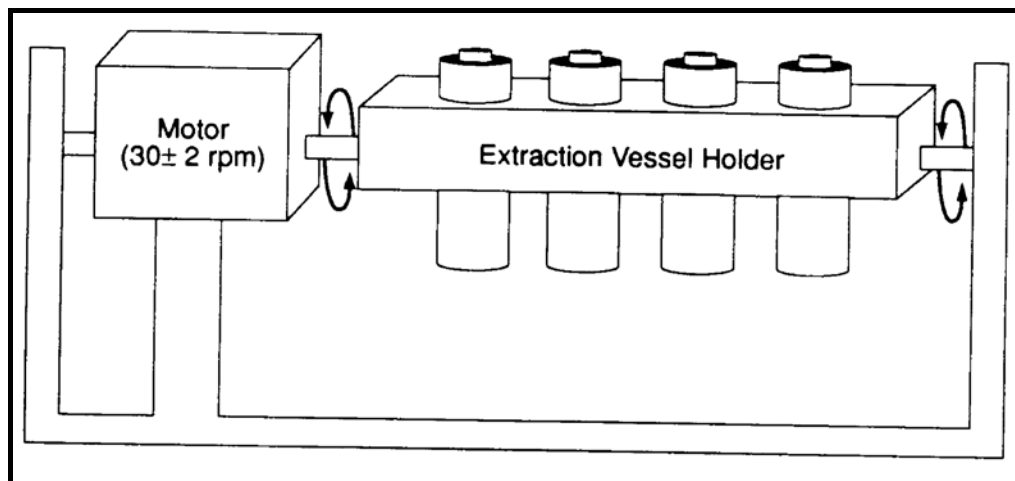


Figure 1-11. Appareil d'agitation rotatif de TCLP [RCRA 1992]

Le tableau 1-7 résume les principales caractéristiques des trois normes présentées précédemment.

Référence	EN 12457 1-4	Acid/Base Neutralisation Capacity N148	TCLP
Nom	Lixiviation-Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues (2002)	Basic Characterization Tests for Leaching Behaviour – draft European pre-standard	Toxicity Characteristic Leaching Procedure (1990)
Comité	Comité Européen de Normalisation (CEN)	Comité Européen de Normalisation (CEN)	Resource Conservation and Recovery Act (RCRA)
Pays	Norme européenne	Norme européenne	Norme américaine
Forme du matériau	Granulat, 95% de grain ≤ 4 mm	Massif ou granulat	Grain ≤ 9.5 mm
Nature du lixiviant	Eau déminéralisée $5 < \text{pH} < 7.5$	Eau déminéralisée avec ajout d'acide ou de base	Solution tampon $\text{pH} = 4.93 \pm 0.05$ ou acide acétique $\text{pH} = 2.88 \pm 0.05$
Déroulement	Sous agitation	Sous agitation	Sous agitation
Rapport liquide/solide (L/S)	2, 4, 8 et 10	10	20
Nombre d'extraction	1 fois	1 fois	1 fois
Durée	24 heures	7 jours	18 heures

Tableau 1-7. Caractéristiques de trois normes d'essai d'extraction à l'équilibre

I.2.2.b Essai de lixiviation dynamique

Ce type d'essai peut être réalisé sur matériau granulaire en suspension ou sur bloc massif (Figure 1-12. a) ou sur matériau granulaire compacté (Figure 1-12 b). Les matériaux sont soumis à des renouvellements successifs du fluide d'extraction sous ou sans agitation pour appréhender le comportement à long terme des polluants [BARNA 2005]. Dans ce cas, le mécanisme de diffusion moléculaire joue un rôle prépondérant dans le relargage de substances. L'objectif visé est la caractérisation de la cinétique de relargage des polluants. Les normes principales normes employées sont la norme française X 31-211 destinée aux matériaux massifs solides, la norme néerlandaise NEN 7345 également destinée aux matériaux monolithiques et la norme néerlandaise NEN 7347 pour les matériaux sous forme de granulats compactés.

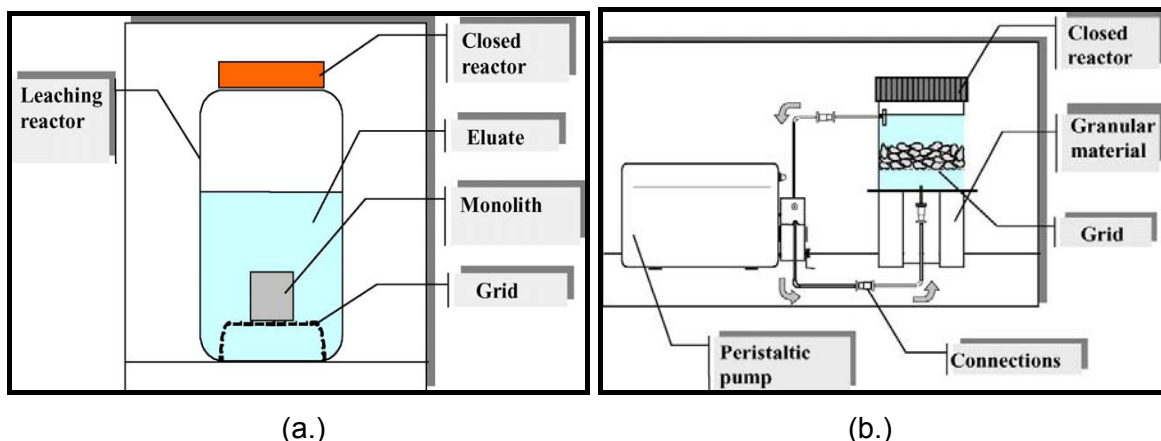


Figure 1-12. Essai de lixiviation dynamique sur matériau monolithique (a.) et matériau granulaire (avec renouvellement du fluide) (b.) [BARNA 2005]

- X 31 – 211 « Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification » Avril 2000 [AFNOR 2000-1]

La norme X 31-211 est établie par l'AFNOR en avril 2000. Son but est de développer un essai de lixiviation de déchets et d'obtenir une fraction solubilisée par élément ou globale d'un échantillon de déchet dans des solutions aqueuses se prêtant à des caractérisations analytiques. Elle s'applique à des déchets prélevés à l'état initial solide massif ou généré par un procédé de solidification qui s'accordent avec la norme XP X 30-417 et XP X 31-212. Cette norme décrit le mode opératoire de l'essai par mise en contact d'une éprouvette monolithique de matériau avec une solution aqueuse. Le rapport L/S est égal à 10. L'ensemble est soumis à une agitation permanente. Les opérations de séparation des éluats sont également décrites par la norme. La solution lixiviante choisie est l'eau déminéralisée. La durée de lixiviation est de 24 heures pour une seule extraction ou 16 heures pour trois extractions successives. A la fin du test, l'éluat est filtré sous vide.

- NEN 7345 « Tank Leaching Test – Leaching tests – Determination of the leaching behaviour of inorganic components from building monolithic waste materials with the diffusion test » Mars 1995 [MALVIYA 2006]

Cette norme établie par l'Institut de Normalisation des Pays-Bas (Netherlands Normalisation Institute NNI) est utilisée pour déterminer les caractéristiques de lixiviation des composants inorganiques à long terme sur des matériaux de construction monolithiques ou des déchets solides. La taille minimale du matériau est de 40 mm. Une solution d'acide nitrique, avec un pH de 4 est choisi comme le lixiviant. Le L/S est pris égal à 4. Le lixiviant est renouvelé plusieurs fois après différentes durées de contact : 0.25 ; 1 ; 2.25 ; 4 ; 9 ; 16 ; 36 et 64 jours. L'analyse des liviviats permet de déterminer les mécanismes principaux contrôlant la lixiviation des polluants.

- NEN 7347 « Leaching Test – Determination of the leaching of inorganic components from compacted granular materials » July 2006 [NNI 2006]

Etablie en 1996 et modifiée en 2006, la norme NEN 7347 décrit un essai de laboratoire ayant pour but la détermination du comportement à la lixiviation d'un matériau granulaire dans des conditions où la lixiviation est principalement contrôlée par la diffusion. En effet, cette norme est basée sur le principe et la procédure de la norme NEN 7345 concernant la lixiviation sur le matériau monolithique. Le matériau utilisé doit être tamisé ou broyé pour que la taille de la plupart des granulats (95% de ceux-ci) soit inférieure à 4mm. Le lixiviant, un mélange d'eau déminéralisée avec ajout d'acide nitrique à pH 4, est renouvelé durant toute la durée de l'essai : 64 jours, avec un L/S non fixé. Les résultats d'essai obtenus par cette norme permettent d'obtenir une évaluation du relargage du matériau granulaire sous contrôle de diffusion en fonction du temps.

- prEN 15863 « Characterization of waste - Leaching behaviour test for basic characterisation - Dynamic monolithic leaching test with periodic leachant renewal under fixed test conditions » Septembre 2008 [CEN 2008]

Le comité européen de normalisation (CEN) prépare une norme d'essai de lixiviation dynamique sur monolithe (Dynamic Monolithic Leaching Test DMLT) en vue de remplir la lacune de la normalisation européenne. La prénorme 15863 se base sur la norme NEN7345 (1995) consiste à établir une procédure expérimentale permettant de déterminer le comportement au relargage des constituants inorganiques d'un déchet monolithique en fonction du temps sous condition dynamique. Concernant l'étude du comportement sous condition spécifique, il faudra se référer à la méthodologie décrite dans une autre norme prEN 15864 « Leaching behaviour test for basic characterization - Dynamic Monolithic Leaching Test with continuous leachant renewal under conditions relevant for specified scenario(s) ». Cette norme étant en cours de rédaction, certaines de ces caractéristiques ne sont pas encore arrêtées.

Référence	X 31-211	NEN 7345	NEN 7347	prEN 15863
Nom	Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification (Avril 2000)	Tank Leaching Test (Mars 1995)	Compacted Granular Leaching Test CGLT (July 2006)	Leaching behaviour test for basic characterisation - Dynamic monolithic leaching test with periodic leachant renewal under fixed test conditions (Septembre 2008)
Comité	Association Française de Normalisation (AFNOR)	Netherlands Normalisation Institute (NNI)	Netherlands Normalisation Institute (NNI)	Comité Européen de Normalisation (CEN)
Pays	Norme française	Norme néerlandaise	Norme néerlandaise	Norme européenne
Forme du matériau	Solide massif	Monolithe, taille > 40 mm	Granulat < 4 mm	Monolithe, taille > 40 mm
Nature du lixiviant	Eau déminéralisée	Acide nitrique, pH=4	Acide nitrique, pH=4	
Déroulement	Sans agitation	Sans agitation	Sans agitation	
Rapport liquide/solide (L/S)	10	4	Non fixé	
Nombre d'extraction	3	8	8	
Durée	24h ou 16h*3	De 0.25 j à 64 j	De 0.25 j à 64 j	

Tableau 1-8. Caractéristiques de quatre normes d'essai de lixiviation dynamique

Le tableau 1-8 résume les caractéristiques des quatre normes de lixiviation dynamique présentées précédemment.

I.2.3 Essai de percolation (Essai de lixiviation en colonne)

Les essais de percolation se distinguent notamment par le sens de l'écoulement (ascendant ou descendant), et par la forme de l'échantillon (granulats ou monolithes). Le mode de contact entre la matrice du matériau et le fluide lixiviant est différent de celui rencontré pour la lixiviation en batch. Le fluide lixiviant traverse la matrice par les espaces vides ou par les pores connectés, l'ensemble de la matrice est exposé au fluide. Les transports des substances sont souvent contrôlés par la convection, la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire.

I.2.3.a Essai de percolation sur matériau granulaire

Deux normes concernant l'essai de percolation sur matériau granulaire sont présentées dans ce paragraphe, ce sont la norme européenne prEN 14405 et la norme néerlandaise NEN 7343.

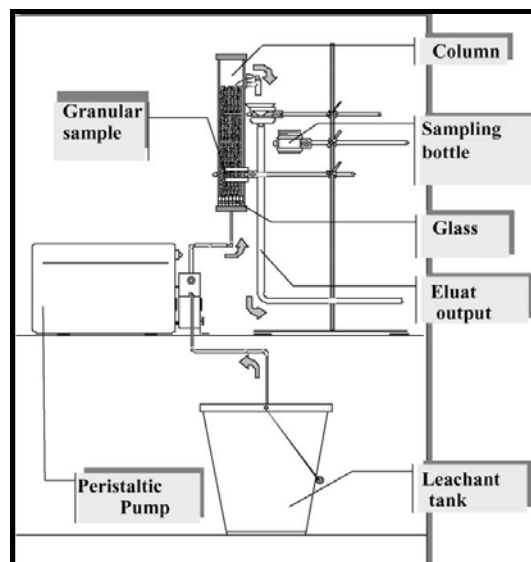


Figure 1-13. Percolation sur granulats [BARNA 2005]

- prEN 14405 « Essai de comportement à la lixiviation – Essai de percolation à écoulement ascendant » Mai 2002 [CEN 2002]

Cette norme préparée par le Comité Européen de Normalisation (CEN) en Mai 2002, définit un essai de percolation à écoulement ascendant visant à déterminer le comportement à la lixiviation des composants inorganiques originaires de déchets granulaires (avec ou sans réduction granulométrique).

La prise d'essai du déchet est placée dans une colonne où il est soumis à une percolation par un lixiviant. Un écoulement ascendant continu est appliqué pour saturer la colonne d'eau. Les conditions de l'essai, y compris le débit du lixiviant, sont sélectionnées pour permettre de déterminer, à partir des résultats, les constituants rapidement lixiviés et ceux émis sous l'influence de l'interaction avec la matrice. Le rapport de liquide/solide varie de 0.1 à 10L/kg. Avant de démarrer l'essai, un compactage de la colonne et une pré-saturation du matériau contenue dans la colonne afin d'obtenir un équilibre du système sont demandés. Le débit est ajusté par rapport à la longueur et au diamètre de la colonne pour obtenir une vitesse linéaire de 15 cm/jours. Les prélèvements du percolat

sont faits régulièrement et filtrés à 0.45µm. Les résultats de l'essai sont exprimés en fonction du rapport L/S.

- NEN 7343 « Determination of leaching behaviour of granular materials in a column test » 1993 [VAN DER SLOOT 1996] [SORINI]

Etablie par l'Institut de Normalisation du Pays-Bas (NNI) en 1993, cette norme vise à simuler le comportement à la lixiviation d'un matériau granulaire (95% < 4 mm) à court, moyen et long terme. Les résultats des essais sont exprimés en fonction du rapport de liquide/solide (L/S). Les durées sont déterminées en fonction de la taille de la colonne et du débit d'infiltration. Le lixiviant (eau déminéralisée, pH = 4) est poussé du bas vers le haut de la colonne en utilisant une pompe. Sept échantillons sont prélevés successivement correspondant à différents L/S compris entre 0.1 à 10L/Kg.

Référence	prEN 14405	NEN 7343
Nom	Essai de comportement à la lixiviation-Essai de percolation à écoulement ascendant (Mai 2002)	Determination of leaching behaviour of granular materials in a column test (1993)
Comité	Comité Européen de Normalisation (CEN)	Institut de Normalisation du Pays-Bas (NNI)
Pays	Norme européenne	Norme néerlandaise
Forme du matériau	Granulat, 95% de grain ≤ 4 mm	Granulat, 95% de grain ≤ 4 mm
Nature du lixiviant	Eau déminéralisée	Eau déminéralisée, pH=4
Déroulement	compactage de la colonne et pré-saturation du matériau, débit linéaire 15 cm/j, filtration de soluté	Percolation ascendante, sept prélèvements avec L/S croissants
Rapport liquide/solide (L/S)	De 0.1 à 10 L/kg	De 0.1 à 10 L/kg
Résultats	Exprimés en fonction de L/S, concentration du constituant dans le lixiviant en mg/L	Exprimés en fonction de L/S, concentration du constituant dans le lixiviant en mg/Kg

Tableau 1-9. Caractéristiques de deux normes d'essai de percolation

Cet essai de percolation est notamment employé par R. BARNA et son équipe. Les résultats de relargage des éléments majeurs et des éléments traces obtenu lors d'essais de percolation (Column Leaching Test CLT) (cf. Figure 1-13) sont comparés avec d'autres essais de lixiviation (ex : Monolithic Leaching Test MLT (Figure 1-12 a), Granular material Leaching Test GLT (Figure 1-12 b)) [BARNA 2005]. Barna explique que pour un même matériau, l'essai de lixiviation sur monolithe (MLT) présente un écoulement apparent plus rapide avec une surface de mise en contact plus petite. En revanche, le matériau granulaire soumis à l'essai de percolation (CLT) offre une grande surface de contact et présente un rapport L/S instantané faible. Par ailleurs, le fluide percolant est renouvelé en permanence lors de l'écoulement. Un relargage beaucoup plus important a ainsi été observé pour l'essai CLT.

I.2.3.b Essai de percolation sur matériau monolithique

Un autre groupe de recherche a réalisé des essais de percolation sur matériau monolithique (Figure 1-14). Chi S. POON a expliqué que la dégradation de la matrice du monolithe est beaucoup plus complète et profonde dans la percolation par rapport la lixiviation dynamique en monolithe. En raison des différents modes de contact entre le monolithe et le fluide lixiviant, la vitesse de relargage des contaminants en percolation est plus importante que celle observée en lixiviation. La dispersion cinématique accélérant le processus de relargage, le coefficient effectif de relargage mesuré lors d'un essai de percolation est plus grand que celui observé en lixiviation [POON 1999].

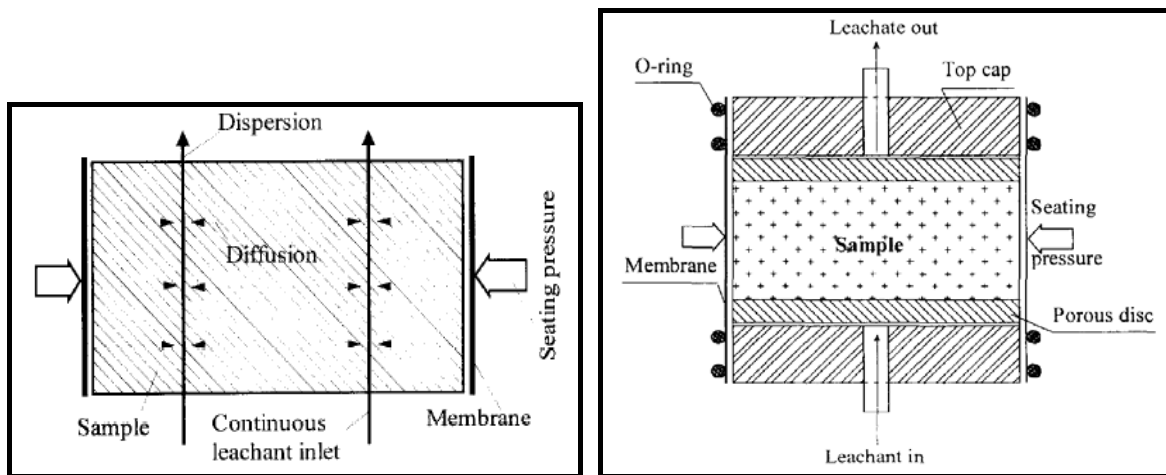


Figure 1-14. Essai de percolation ascendante sur monolithe [POON 1999]

Même si plusieurs études sur l'essai de percolation sur monolithe ont été menées durant ces dernières années par différents chercheurs, il n'existe aucune norme encadrant le protocole expérimental, le mode de prélèvement et la méthode d'analyse du percolat.

I.3 Conclusion sur la représentativité des essais et les manques normatifs

Il est important de noter que quelle que soit la norme considérée, les essais de laboratoire ne sont qu'une simplification de la variété des paramètres influençant le relargage in-situ. Une norme tentant d'apprécier le comportement du matériau sur le long terme, comme la norme ENV-12-920 nécessite la réalisation de plusieurs essais : lixiviation sur monolithe et sur matériau granulaire afin d'évaluer le relargage en fonction des mécanismes chimiques mis en jeu ; une caractérisation chimique et minéralogique est également nécessaire avant de pouvoir implanter les paramètres dans un outil de simulation informatique à même de simuler le comportement sur le long terme. Simuler le comportement réel d'un matériau est donc un travail de longue haleine et c'est pourquoi on a généralement recours à des tests plus simples voire simplistes.

On a vu qu'il existait des normes permettant de choisir l'essai approprié. Il existe également des normes permettant d'évaluer le comportement du matériau sur le long terme. Il existe ainsi des situations dans lesquelles la lixiviation en batch sera représentative, d'autres où la percolation sera plus appropriée. Dans le cas d'un stockage de déchets, si le matériau étudié est moins perméable que le terrain qui l'entoure, l'eau de ruissellement aura tendance à contourner le massif et le contact se fera par lixiviation de la couche externe du massif. On peut donc supposer qu'un essai de lixiviation en batch sur monolithe sera représentatif des conditions in situ. A contrario, si le matériau est très perméable, plus perméable que le terrain qui l'entoure, le liquide passera préférentiellement au travers du matériau et l'essai de percolation semble alors le plus représentatif [POON 1999]. Les mécanismes de transport de soluté dans ces deux essais ne sont pas les mêmes. Pour l'essai de lixiviation en batch, le mécanisme principal est la diffusion [POON 1999]. En ce qui concerne l'essai de percolation, le transport de soluté est contrôlé par trois mécanismes principaux : la convection, la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire. Ces points seront détaillés dans la chapitre II.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le scénario de valorisation envisagé est la route. Les polluants susceptibles de se retrouver dans l'environnement seront issus de la percolation des eaux de pluie au travers de l'ensemble des couches routières. Dans ce cas la percolation semble bien adaptée pour caractériser les matériaux. Malheureusement, les normes existantes préconisent un broyage des matériaux pour une caractérisation en

colonne. La surface de matériau offerte à l'écoulement du fluide s'en trouve nécessairement modifiée, modifiant ainsi largement les quantités relarguées, à l'instar de ce qu'ont observé Barna et Poon. Ainsi, pour un déchet valorisé dans la route, stabilisé par un liant routier, une lixiviation en batch sur monolithe ne rendra pas compte du mode d'écoulement réel dans le matériau, pas plus qu'une percolation sur matériau granulaire. L'essai de percolation tel qu'il est actuellement conçu demandant un broyage du matériau, ceci modifie des caractéristiques essentielles telles que la porosité ou la surface spécifique et influence donc le comportement à la lixiviation du matériau routier.

Il n'existe donc pas de norme permettant de caractériser un matériau vis-à-vis de la percolation sans modifier profondément ces caractéristiques (cf. figure 1-15). La représentativité des résultats obtenus est donc discutable.

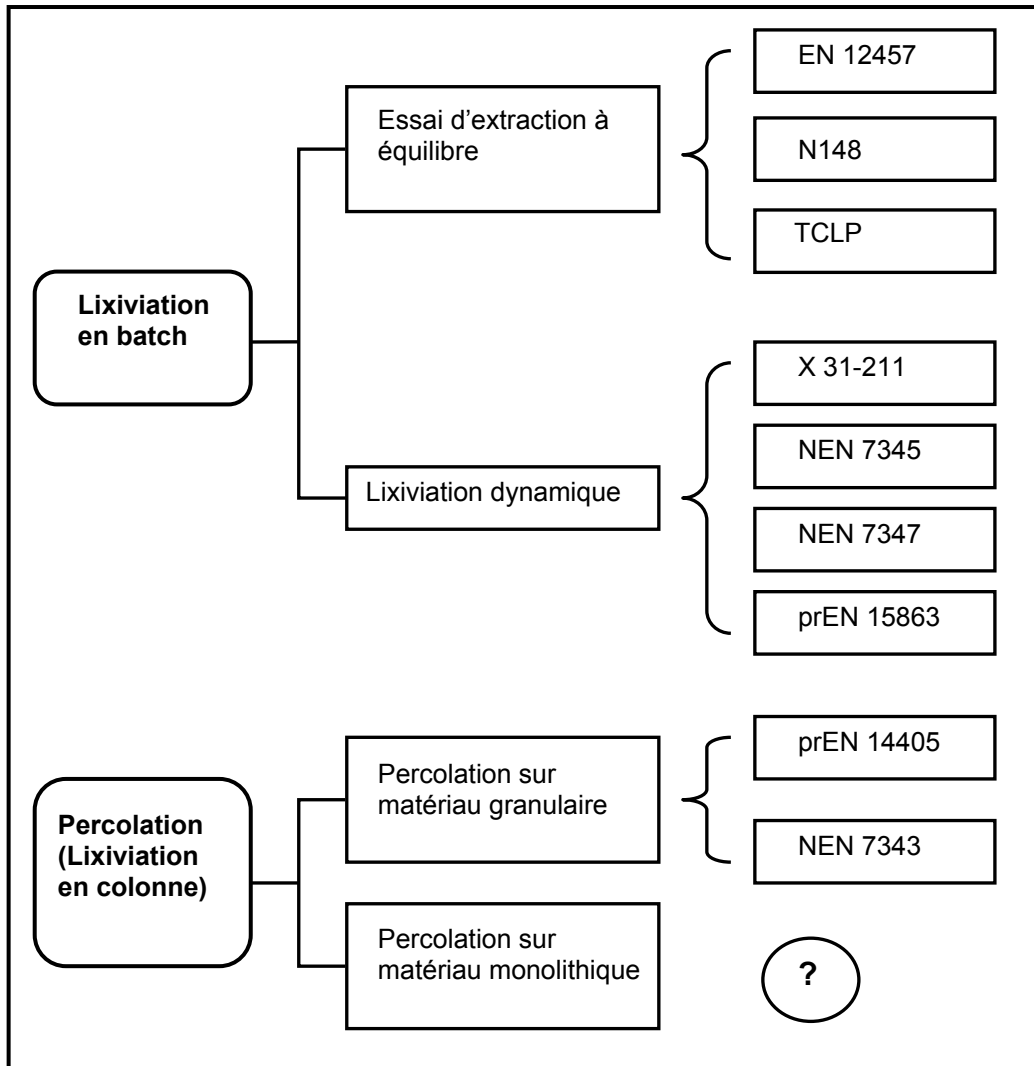


Figure 1-15. Comparaison de normes existantes concernant l'essai de lixiviation

Ces travaux de thèse visent à mettre au point un essai permettant de réaliser une caractérisation environnementale par percolation adaptée aux matériaux monolithiques. Il s'agira de définir un protocole d'essai (matériel et conditions de réalisation de l'essai) qui soit le plus représentatif possible du comportement in-situ du matériau. Le but est de fournir un essai simple et rapide permettant de rendre compte du comportement d'un matériau monolithique soumis à la percolation, sans avoir besoin de recourir à des tests dissociés comme ceux préconisés par la norme ENV 12-920, par exemple.

Chapitre II. Mécanismes de transport dans le réseau poreux saturé

II Mécanismes de transport dans le réseau poreux saturé et caractéristiques concernés

Lorsqu'un matériau cimentaire ou un matériau contenant des polluants est soumis à un écoulement de liquide ou est immergé dans une solution, le déplacement des espèces chimiques présentes dans le liquide se fait sous l'effet des gradients de concentration. C'est le rééquilibrage chimique entre les espèces solides et les espèces dissoutes dans la solution qui est à l'origine des déplacements d'éléments provoquant le relargage dans la solution de lixiviation ou de percolation.

Le relargage peut avoir un impact sur la structure du matériau, en entraînant, par exemple, une modification de la porosité du matériau et ainsi modifier les propriétés de transport des solutés [REMOND 1998]. Mais la structure du matériau a elle aussi un impact sur le relargage ; ainsi, un matériau monolithique présentera un comportement au relargage différent d'un matériau granulaire, car le transport des solutés dans le réseau poreux dépend du mode de contact entre le liquide percolant et le matériau. Afin de caractériser correctement l'écoulement d'un liquide percolant dans un réseau poreux saturé, il s'agit donc de bien comprendre d'abord les mécanismes de transport de solutés dans un milieu poreux et les interactions avec le matériau. De nombreuses études se sont intéressées à ce sujet. Ce chapitre présente une synthèse en plusieurs parties de certaines de ces études [BLANCHARD 2000] [FEVRIER 2001] [PARIS 2004] [PREDIRROUTE] [SZENKNECT 2003].

Dans un premier temps, nous décrirons le transport de solutés non réactifs dans les milieux poreux saturés. Celui-ci regroupe trois mécanismes : l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique. Ces principaux mécanismes de transport seront utilisés lors de la modélisation. Il faudra cependant garder à l'esprit que le transport de solutés peut également être affecté aussi par l'adsorption, la chimi-sorption et d'autres mécanismes physico-chimiques. Ces mécanismes sont couplés et interdépendants.

Nous chercherons ensuite à décrire la porosité d'un matériau monolithique. Nous choisirons une représentation de la porosité bi-modale. Celle-ci sera donc séparée en deux parties : une partie mobile et une autre dite immobile. Une description rigoureuse de la porosité est essentielle car les différents mécanismes de transport affectent différemment la porosité, selon la quelle, participe ou non à l'écoulement.

Enfin, nous chercherons à identifier les différentes propriétés des matériaux susceptibles d'influer sur le relargage. Parmi ces propriétés, on trouvera la porosité totale, la distribution de volume poreux, la surface spécifique du matériau ou encore sa perméabilité. L'influence des paramètres expérimentaux utilisés sur le relargage sera également étudiée. La nature du fluide percolant, son pH, son débit ou le rapport L/S sont des paramètres qu'il s'agira d'ajuster pour obtenir un essai qui soit représentatif et interprétable.

II.1 Le transport de solutés non réactifs dans les réseaux poreux saturés

Les principaux mécanismes de transport dans les milieux poreux sont : l'advection et la dispersion hydrodynamique, cette dernière regroupant la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire.

II.1.1 L'advection

L'advection est un des mécanismes prépondérants à l'origine des flux de matière dans les milieux poreux. Elle décrit le transport de masse causé par le déplacement d'ensemble du fluide, selon la loi de Darcy. Dans le cas unidimensionnel, elle s'exprime sous la forme suivante :

$$q = -k \frac{dh}{dx} \quad (\text{Equation 2-1})$$

où q (m/s) est la vitesse de Darcy, k (m/s) est la conductivité hydraulique du milieu et dh/dx est le gradient hydraulique.

La vitesse de Darcy q représente une densité de flux volumique, qui fait intervenir le débit volumique d'eau Q et la surface totale de la section du milieu poreux considéré S : $q=Q/S$. Elle reflète une vitesse moyenne globale de l'eau dans le milieu poreux. En effet, la présence de porosité réduit la surface de la section, l'eau évolue dans la porosité avec une vitesse supérieure à q . Celle-ci est appelée la vitesse de pore, $v=q/\theta$, où θ est la porosité du matériau étudié. La figure 2-1 illustre ces différentes vitesses. Le chemin parcouru par l'eau dans le milieu poreux est plus long que la simple ligne droite considérée par la loi de Darcy et la surface réellement offerte à l'écoulement est plus petite. C'est pourquoi, lorsque le débit volumique est constant, la vitesse de pore est plus grande que la vitesse de Darcy [FEVRIER 2001] [LASSIN 2002].

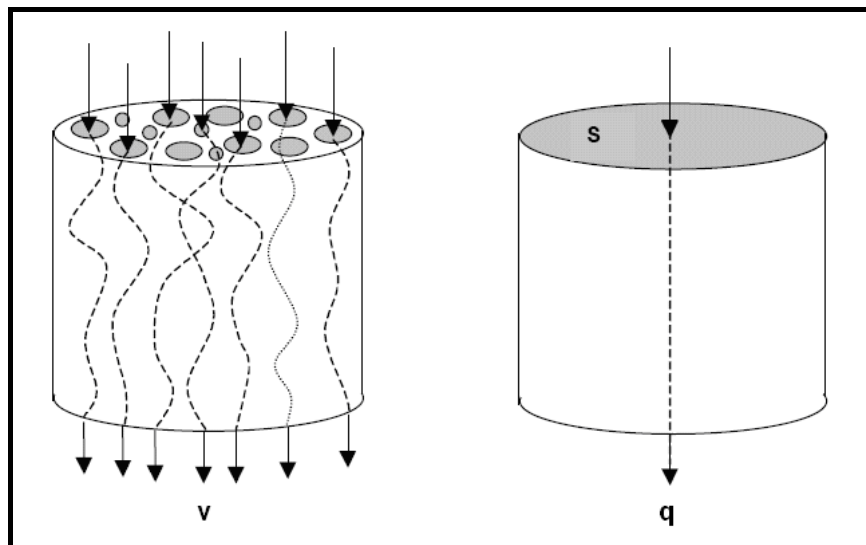


Figure 2-1. Ecoulement au travers d'une surface : distinction vitesse de Darcy - vitesse de pore [PALLUD 2000]

La conductivité hydraulique k dépend de la perméabilité K (sur laquelle nous reviendrons plus tard cf. paragraphe II.3.3) qui est une propriété intrinsèque du matériau, elle dépend aussi des propriétés caractérisant la solution, telle que la masse volumique ρ et la viscosité cinématique ν :

$$k = \frac{\rho g}{\nu} K \quad (\text{Equation 2-2})$$

II.1.2 La dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique est composée de deux parties : la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique. La diffusion moléculaire est due à l'agitation des particules, alors que la dispersion cinématique résulte de l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux.

II.1.2.a La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire due à l'agitation des particules conduit à une homogénéisation du soluté, des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Cette diffusion est liée au mouvement Brownien des particules. Mais, son influence n'est sensible que dans les cas d'écoulement très lents (vitesse $\leq 10^{-7}$ cm/h). Lorsque la vitesse augmente, le phénomène de dispersion cinématique est prédominant [FEVRIER 2001] [PARIS 2004].

Au niveau macroscopique, la diffusion des ions dans l'eau pure est décrite par les deux lois de Fick [REMOND 1998] :

$$J_i = -D_i * \text{grad}C_i \quad (\text{Equation 2-3})$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{Equation 2-4})$$

ici, C_i est la concentration du soluté i (kg/m^3), D_i (ou D_{mol} d'après certains chercheurs [BLANCHARD 2000]) représente le coefficient de diffusion moléculaire exprimé en m^2/s , J_i indique le flux de soluté transporté par unité de surface ($\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$). Le signe négatif indique que la diffusion a lieu dans la direction opposée au gradient de la concentration. L'équation 2-3 s'appelle la première loi de Fick, elle montre que le flux de soluté est proportionnel au gradient de concentration de la substance. La deuxième loi de Fick qui est une équation de conservation est décrite par l'équation 2-4, elle est obtenue dans le cas d'un déplacement monodimensionnel, en considérant que le coefficient de diffusion D_i est constant.

Lors de la diffusion dans un réseau poreux, ce qui est le cas dans cette étude, le transport de solutés est plus complexe que dans le cas précédent. En effet, les particules ont un chemin plus long à parcourir que celui considéré par la loi de Darcy car elles doivent contourner les obstacles solides (tortuosité du milieu poreux). De plus, comme nous l'avons vu précédemment, l'eau évolue dans la porosité avec une vitesse supérieure à la vitesse d'écoulement apparente. Les chocs des particules avec les parois des pores peuvent également freiner leur transport au sein du matériau poreux, surtout aux endroits où le réseau poreux connaît des étranglements. Le flux des solutés traversant le matériau poreux peut donc être décrit par l'équation 2-5, qui fait apparaître le coefficient D_{eff} , appelé coefficient de diffusion effectif. C'est cette équation qui a été utilisée pour décrire la diffusion lors d'une percolation ascendante sur matériau monolithique dans le cadre de ce travail de thèse.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{Equation 2-5})$$

II.1.2.b La dispersion cinématique

La dispersion cinématique résulte de l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans un milieu poreux, elle-même due à trois phénomènes (Figure 2-2) :

- La non uniformité de la distribution des vitesses dans un pore : la propagation est rapide dans l'axe du pore et pratiquement nulle sur les bords,
- Des différences dans les vitesses moyennes de propagation causées par différentes dimensions des pores et longueurs de trajets,
- La fluctuation des parcours des filets liquides par rapport à la direction principale d'écoulement.

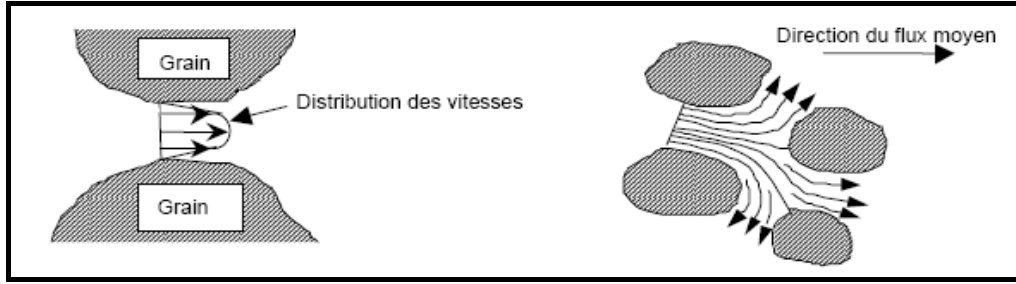


Figure 2-2. Hétérogénéité des vitesses microscopiques [BEAR 1972]

Le coefficient de dispersion cinématique est proportionnel à la vitesse interstitielle de l'eau :

$$D_{cin} = \lambda \cdot |v| \quad (\text{Equation 2-6})$$

où v (en m/s) est la vitesse interstitielle ou vitesse de pores, λ (m) est la dispersivité.

Finalement, la dispersion hydrodynamique peut également s'exprimer par la loi de Fick. Le flux dispersif Φ_d est proportionnel au gradient de concentration du soluté :

$$\Phi_D = -\theta * D_L * \text{grad}^w C \quad (\text{Equation 2-7})$$

où D_L est le coefficient de dispersion hydrodynamique (m²/s), $D_L = D_{cin} + D_{mol}$

II.1.3 Equation advection-dispersion

L'équation 2-8 permet de regrouper ces trois mécanismes de transport, et décrit ainsi le phénomène d'advection-dispersion-réaction en monodimensionnel pour une espèce chimique i transportée dans le réseau poreux [PARKHURST 1999] :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equation 2-8})$$

Où t représente le temps (s), x est la distance (m), $D_L = D_{cin} + D_{mol} = D_{eff} + \alpha_L v$ où α_L (ou λ) est la dispersivité longitudinale (m), D_{eff} le coefficient de diffusion effectif (m²/s) et q_i désigne la concentration de l'espèce i dans la phase solide. Le terme $-v \frac{\partial C}{\partial x}$ représente le transport advectif, $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ correspond au transport dispersif et $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ permet de tenir compte des changements de concentration dus aux réactions chimiques entre la matrice et le fluide.

II.2 Duo-porosité/Modèle à deux régions mobile-immobile (MIM)

Tous ce qui est présenté jusqu'à maintenant est basé sur l'hypothèse que le milieu poreux est homogène à l'échelle macroscopique vis-à-vis de l'écoulement. La réalité est qu'il existe une certaine variabilité spatiale des caractéristiques hydrodynamiques du milieu, le milieu poreux ne peut pas être considéré comme homogène à l'échelle macroscopique ni microscopique [BIGGAR 1976]. L'hétérogénité du matériau est notamment due à la variation des tailles de pores et la non-uniformité des couches de textures.

L'hétérogénité du milieu poreux a pour conséquence une distribution non uniforme des vitesses de pores au sein du volume poral. On peut ainsi découper le volume poral en

régions en fonction de leurs caractéristiques hydrodynamiques. Flury et al. notamment, ont mis en évidence ces phénomènes de régionalisation de l'écoulement dans les macropores [FLURY 1998]. En outre, les conséquences de cette hétérogénéité sur le phénomène de transport de solutés sont fonction de la teneur en eau, du débit d'écoulement [FEVRIER 2001].

Une autre équation d'advection-dispersion tenant compte de la répartition en deux régions (MIM) a ainsi été établie. Elle tient compte de la répartition du liquide en deux parties, une partie mobile et une autre immobile ou stagnante. Dans la région mobile, le transport de solutés se produit par advection-dispersion. Les échanges entre les deux régions s'effectuent par diffusion uniquement (cf. figure 2-4). On suppose également que la dispersion est nulle dans la région immobile. Le modèle MIM pour un écoulement permanent, unidirectionnel, est ainsi décrit par les deux équations suivantes [COATS 1964] [GAUDET 1977] [VAN GENUCHTEN 1976] :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - v_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (\text{Equation 2-9})$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{Equation 2-10})$$

où C_m et C_{im} représentent respectivement les concentrations de soluté dans la région mobile et immobile (mol/L) ; θ_m et θ_{im} sont les teneurs en eau volumique dans les régions mobile et immobile (cm³/cm³), comme la porosité égale numériquement la teneur en eau volumique quand le milieu poreux est saturé, donc nous considérons ici que θ_m et θ_{im} représentent la porosité mobile et immobile (la durée de saturation du matériau est très courte par rapport la durée totale d'essai, on considère donc le milieu poreux est saturé dans notre cas de recherche). La porosité totale est égale à la somme des porosités mobile et immobile, soit $\theta_t = \theta_m + \theta_{im}$. D_m est le coefficient de dispersion. L'échange entre les deux régions n'étant contrôlé que par la diffusion moléculaire, la dispersion cinématique n'affecte que la région mobile, et donc $D_{im} = 0$, et par conséquent $D_L = D_m$. v est la vitesse de pore (cm/s). α est le coefficient d'échange (s⁻¹), il peut être calculé en connaissant le coefficient de diffusion effective et la porosité immobile. Le mode de calcul est détaillé dans le chapitre IV.2.2.

Dans l'équation d'advection-dispersion, il n'y a qu'un paramètre à déterminer, D_L , qui regroupe les effets de la diffusion moléculaire et de la dispersion hydrodynamique. Le nombre de paramètres à déterminer pour le modèle MIM est plus élevé. Il s'agit de déterminer la dispersivité λ , la répartition entre la porosité mobile et immobile θ_m et θ_{im} et le coefficient de diffusion effective entre ces deux régions D_e .

II.3 Identification des caractéristiques influençant le transport de solutés

La porosité est considérée comme un des paramètres de premier ordre influençant le transport de solutés dans un milieu poreux. Le volume poreux et son organisation géométrique influencent largement la perméabilité [M. LION 2004]. Cette organisation est notamment caractérisée par la distribution de taille de pores. La perméabilité est une grandeur physique permettant de caractériser l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. La saturation du matériau a également un impact important sur le transport de solutés. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous placerons dans une configuration où le milieu poreux est saturé. Nous n'étudierons donc pas l'influence de la saturation sur le transport.

En plus des propriétés hydrodynamiques du matériau, certains paramètres expérimentaux peuvent également influencer le transport et le relargage de solutés. On pourra citer le pH du liquide, le débit d'injection, le rapport L/S ou encore la température.

Afin de s'affranchir des perturbations liées à la température, tous les essais de percolation réalisés dans cette étude ont été effectués dans une salle régulée en température. L'influence des autres paramètres d'essais seront discutés dans ce chapitre.

II.3.1 Porosité

Les matériaux poreux possèdent des cavités ou des canaux, appelés pores. La porosité θ désigne le rapport du volume des vides sur le volume total du matériau.

La taille et la forme des pores sont très variées. Pour un matériau cimentaire, la taille de pores peut varier de 1nm jusqu'à plus de 100 μ m, à voir figure 2-3. Dans son mémoire de thèse, Boutouil a distingué les grandes familles de pores en fonction de la nature du matériau (pâte de ciment, béton ou déchet S/S). Les matériaux de notre étude se situent à cheval entre le béton (ou dans notre cas le mortier) et les déchets S/S. En effet, ils contiennent des granulats de sédiments traités ayant une forte porosité interne que Boutouil désigne par « pores dans les morceaux de déchets » de diamètre compris entre 0.1 et 10 μ m. En revanche, certains de nos matériaux se distinguent des déchets S/S par un volume de pâte plus important. Ainsi, ce que Boutouil appelle les espaces entre morceaux de déchets n'existent pas dans les matériaux ayant un volume de pâte important, et les pores de diamètre supérieur à 10 μ m sont attribuables à des bulles d'air ou de la fissuration [BOUTOUIL 1998].

Les pores dont le diamètre est supérieur à 50nm sont appelés des macropores, le diamètre des micropores est inférieur à 2nm, les autres pores sont les méso pores. Il existe plusieurs méthodes de mesure de la porosité et/ou de la distribution de ce volume poreux. Dans cette étude le volume poreux total est estimé à l'eau et à l'éthanol par différence de pesées entre les états secs et saturés ou par porosimétrie mercure (MIP) (cf. III.2.1). La porosimétrie mercure présente l'avantage de donner la répartition du volume des pores en fonction de leur taille. En revanche, la méthode MIP ne peut mesurer que les macropores car le diamètre minimal détecté par le mercure est de 37nm. Les micro et méso pores sont elles, accessibles à l'eau ou à l'éthanol. C'est pourquoi, la porosité mesurée à l'eau (ou à l'éthanol) diffère de celle mesurée par MIP et est plus représentative de la porosité totale mise en œuvre lors d'une percolation à l'eau.

Lorsque le matériau est saturé, la distribution de l'écoulement dans les pores n'est pas homogène. La majorité du flux se déplace dans les macropores, mais ce sont les premiers à se drainer lorsque la teneur en eau diminue. Il existe ainsi un chemin préférentiel pour l'écoulement du flux dans la porosité.

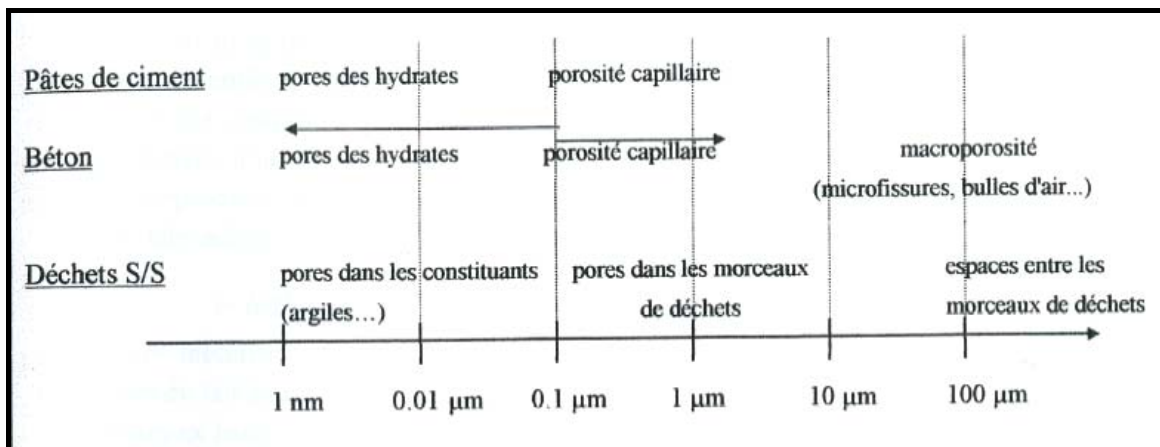


Figure 2-3. Différents domaines de porosités rencontrés dans les structures à base de ciment [BOUTOUIL 1998]

Nous pouvons également classer les pores selon leur forme et leur position, nous distinguerons:

- Les pores fermés ou occlus : ils ne communiquent pas avec l'extérieur, (ex : le pore *f* de la figure 2-4 (b)).
- Les pores borgnes : ils ne débouchent que sur une surface de l'échantillon et peuvent être inaccessibles selon le sens d'écoulement choisis, (cf. pores *b* et *e* de la figure 2-4 (b)).
- Les pores interconnectés : ils forment des espaces continus et participent au transport de matière à travers le matériau. Ils peuvent se décomposer en porosité mobile et immobile (cf. figure 2-5). Les pores mobiles peuvent être balayés par le fluide du percolant, les pores immobiles sont accessibles mais non balayés par l'écoulement du fluide, les échanges du soluté entre les pores mobiles et immobiles sont faits essentiellement par diffusion moléculaire (cf. figure 2-6).

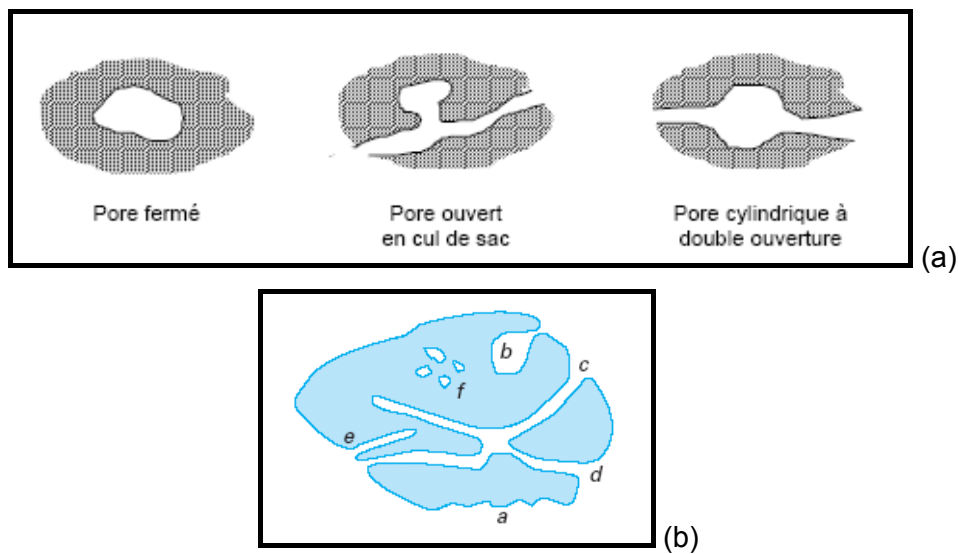


Figure 2-4. Schéma des pores (a) [DE MARSILY 1981] et (b) [ROUQUEROL]

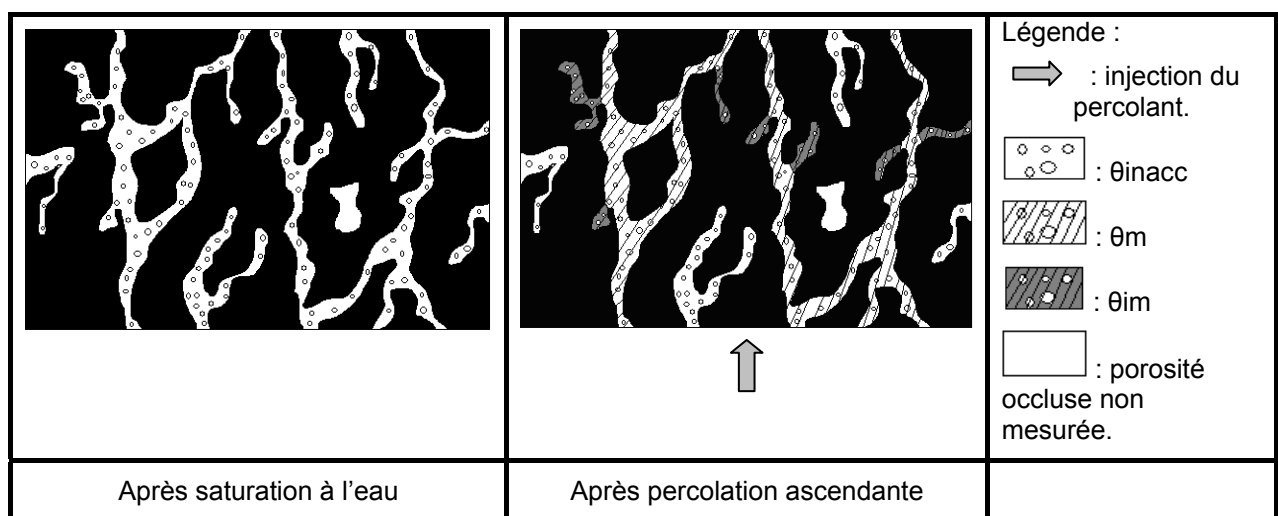


Figure 2-5. Identification des différents types de porosité considérés

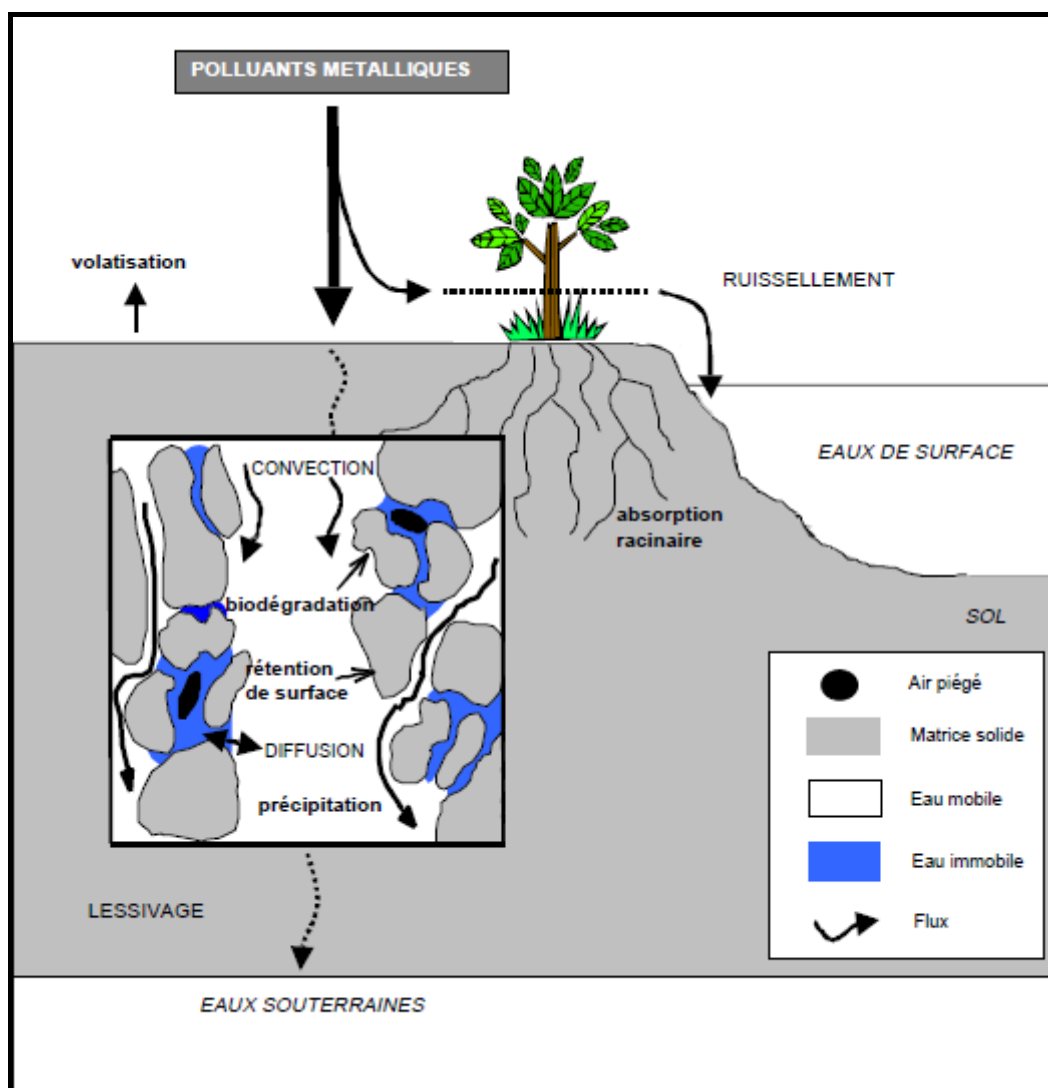


Figure 2-6. Nature des échanges entre l'eau mobile et immobile [FEVRIER 2001]

Ces trois types de pores forment le volume poreux total du matériau. Nous parlerons par la suite de volume poreux efficace, défini comme la part du volume poreux total participant réellement à la percolation. Selon les conditions de réalisation de l'essai, le volume poreux efficace pourra être différent. Lors d'un essai de percolation, en continu, à un débit suffisamment élevé, le volume poreux efficace sera uniquement constitué de la fraction mobile (θ_m). Dans le cas où la circulation du fluide était interrompue (pour simuler la stagnation de l'eau entre deux averses par exemple), ou si le débit était suffisamment faible, alors le phénomène diffusif ne serait plus négligeable et le volume poreux efficace serait composé de la fraction mobile et de la fraction immobile. L'effet du débit sur la mesure du volume poreux efficace fera l'objet d'une partie de ces travaux de thèse.

II.3.2 Surface spécifique et distribution de taille de pores

La porosité et la distribution du volume poreux déterminent notamment la surface spécifique du matériau. La surface spécifique (S_s) décrit la surface développée par les parois des pores. Pour un monolithe, la surface spécifique prendra également en compte la surface extérieure du matériau. Généralement, elle est exprimée en surface par unité de masse du solide, soit m^2/g ou m^2/kg . Ainsi, le volume poreux total et la surface spécifique ont une grande importance pour les phénomènes comme l'adsorption ou les échanges de chaleur qui font intervenir les surfaces.

La surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre moyen des pores. Plus grande est la taille de pores, plus faible est la surface spécifique du matériau. Si nous comparons deux matériaux ayant la même valeur de porosité, leurs surfaces spécifiques peuvent être très différentes (cf. figure 2-7). Un matériau qui ne contient que de gros pores, aura une surface spécifique beaucoup plus petite que celle d'un matériau qui composé de pores fins. La surface spécifique est importante pour évaluer le comportement au relargage d'un matériau. Elle permet d'estimer la surface mise en contact avec le liquide percolant pendant un essai de percolation. Il s'agit au préalable d'avoir estimé la porosité mobile participant à l'écoulement. Par la suite, la S_s mise en contact indiquera la surface spécifique du volume poreux balayé.

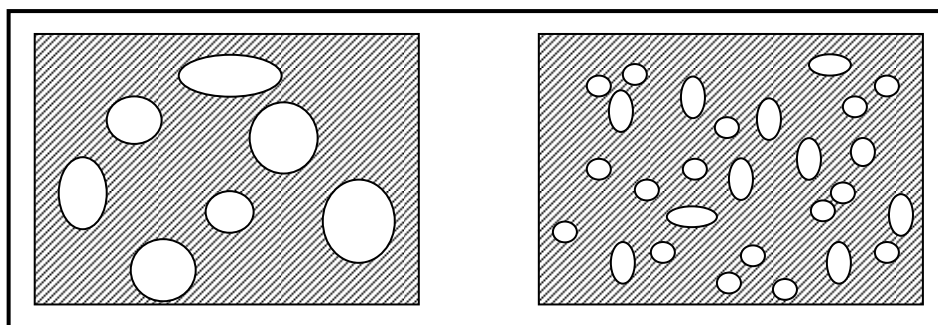


Figure 2-7. Influence de tailles de pores sur la surface spécifique

Pour déterminer la surface spécifique du matériau, deux méthodes ont été utilisées ici : il s'agit de la méthode B.E.T (par adsorption d'azote) et de la porosimétrie par intrusion de mercure (M.I.P). Cette dernière (M.I.P) et une autre méthode B.J.H (par adsorption-désorption d'azote également) permettent d'évaluer la distribution de taille de pores. En comparant avec la mesure MIP, le gaz inerte Azote injecté pendant la mesure en B.J.H a un diamètre moléculaire plus fin que celui de mercure, donc, cette méthode peut évaluer les pores très fin jusqu'à 8.5Å. Ces principes de mesure seront présentés dans le chapitre III.

Une des hypothèses qui sera retenue pour interpréter les résultats de relargage de nos matériaux lors des essais de percolation est que la surface spécifique est un critère prépondérant vis-à-vis du volume poreux total. Notre démarche consiste donc à mesurer le volume poreux effectif (celui qui participe réellement à l'écoulement), puis, connaissant la distribution du volume poreux, déterminer la surface spécifique mise en contact avec le fluide percolant et enfin, interpréter les quantités relarguées en fonction de la surface mise en jeu.

II.3.3 Perméabilité

Pour une large gamme d'applications, la propriété hydrodynamique la plus importante du transport dans un milieu poreux est la perméabilité. C'est une grandeur intrinsèque du matériau, sa valeur ne dépend pas des caractéristiques du fluide. Schématiquement, plus un matériau est perméable, plus la vitesse du fluide sera élevée.

La perméabilité est une information indispensable pour cette étude pour plusieurs raisons :

- Elle caractérise le comportement hydraulique des matériaux et permet de les comparer entre eux vis-à-vis d'un écoulement sous pression (par exemple : sous le pneu d'un camion).
- C'est un bon indicateur de la structure du réseau poreux.
- C'est une propriété essentielle pour envisager ou non, l'intérêt de faire un essai de percolation monolithique. En effet, si la perméabilité est trop faible, il y a peu

d'intérêt à étudier une percolation en masse car les débits in situ seront très faibles. Si un essai de percolation était toutefois réalisé sur un matériau peu perméable, le débit et le L/S devront être très faibles pour être représentatif.

La perméabilité du matériau cimentaire varie en fonction de son âge et de l'état de dégradation du matériau. Ainsi, elle est souvent choisie comme indicateur de la durabilité du matériau. Un matériau de faible perméabilité est généralement durable. Une comparaison de perméabilité des roches et des matériaux cimentaires est donnée dans le tableau 2-1. Leurs perméabilités sont très diverses.

Type de matériau	Perméabilité (m ²)
Sable	10 ⁻¹¹ —10 ⁻¹²
Calcaire	10 ⁻¹² —10 ⁻¹⁴
Grès	10 ⁻¹³ —10 ⁻¹⁶
Craie poreux	10 ⁻¹⁴ —10 ⁻¹⁵
Matériaux argileux en barrière	10 ⁻¹⁶
Argile	10 ⁻¹⁶ —10 ⁻¹⁸
Sédiment marin	10 ⁻¹² —10 ⁻¹⁹
Mortier et béton	10 ⁻¹⁵ —10 ⁻²⁰
Granit	10 ⁻¹⁹ —10 ⁻²⁰
Argilite	10 ⁻²⁰ —10 ⁻²²

Tableau 2-1. Comparaison de perméabilité des roches et des matériaux cimentaires [PIERSON 2004] [SKOCZYLAS] [M. LION 2004] [BRYANT 1990]

La valeur de perméabilité est largement influencée par la structure du milieu poreux et notamment par le volume poreux, la taille et la connectivité des pores et la tortuosité du réseau. Pour un matériau cimentaire, la perméabilité est notamment déterminée par le rapport E/C, la quantité de ciment et les caractéristiques des granulats.

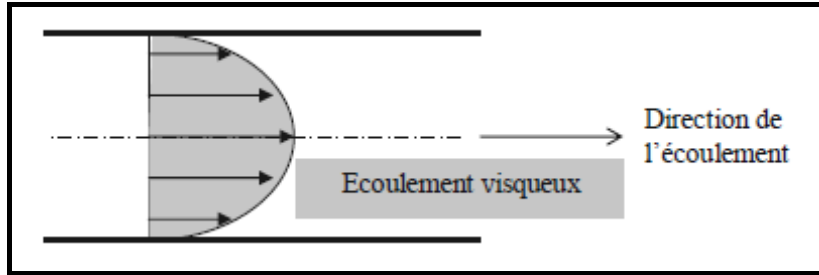
Si la perméabilité d'un matériau est une caractéristique intrinsèque de celui-ci indépendante de la nature du fluide percolant, la mesure de la perméabilité est elle influencée par les caractéristiques du fluide injecté. Ici, on distinguera la mesure au gaz et au liquide. L'eau présente dans le milieu poreux peut réagir avec la matrice cimentaire par réhydrations ou dissolution/précipitation. La microstructure du matériau est donc susceptible d'évoluer pendant l'essai. Au gaz, la perméabilité mesurée n'est pas la perméabilité intrinsèque mais la perméabilité apparente. En effet, un phénomène de glissement des molécules aux parois apparaît dans les pores les plus petits. Ce phénomène est nommé l'effet de Klinkenberg [KLINKENBERG 1941]. La mesure de la perméabilité au gaz est également largement influencée par la saturation en eau du matériau, on parlera alors de perméabilité effective.

La perméabilité des matériaux utilisés dans cette thèse a été mesurée au gaz selon une méthodologie validée par de précédentes études [CHEN 2009] [DANA 1999] [LOOSVELDT 2002] [M. LION 2004] [YURTDAS 2003].

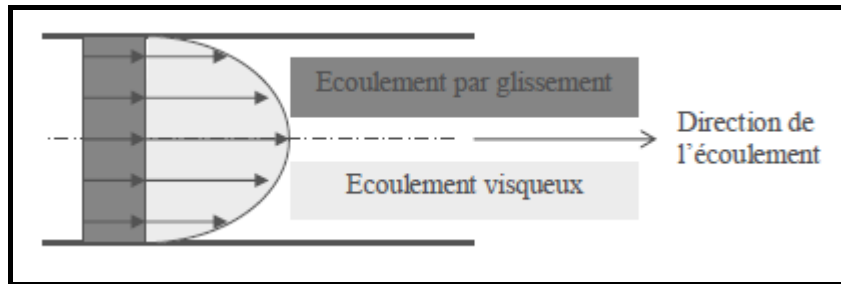
La mesure de perméabilité est basée sur l'application de la loi de Darcy. Selon cette loi, la vitesse d'écoulement du gaz ne dépend que de la viscosité du fluide et du gradient de pression du fluide [DULLIEN 1992] :

$$\vec{V} = -\frac{K}{\mu} \text{Grad}P \quad (\text{Équation 2-11})$$

ici, V est la vitesse de filtration, μ représente la viscosité du gaz, $\text{Grad}P$ est le gradient de pression d'injection. Dans le cas d'écoulement de fluide dans les petits pores, la vitesse aux parois des pores n'est plus nulle (cf. figure 2-8). L'écoulement du gaz est ainsi composé d'un glissement et d'un écoulement visqueux. Ce phénomène de glissement étant dus aux chocs entre les parois des pores et les molécules de gaz, plus le libre parcours moyen des molécules est grand (ce qui se produit lorsque la pression moyenne de gaz diminue), plus ces phénomènes du glissement sont importants.



(a) Ecoulement de Darcy sans l'effet de Klinkenberg



(b) Ecoulement du gaz avec l'effet de Klinkenberg

Figure 2-8. Profil des vitesses d'un fluide dans un tube capillaire [M. LION 2004]

On peut déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau, qui est celle que l'on obtiendrait en réalisant des mesures de perméabilité apparentes. La perméabilité intrinsèque K_{int} est liée à la perméabilité apparente par l'équation suivante :

$$K_{app} = K_{int} \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad (\text{Equation 2-12})$$

Où β est le coefficient de Klinkenberg et P_m la pression d'injection moyenne.

Ainsi, la perméabilité intrinsèque ne peut être mesurée au gaz que lorsque la pression de gaz tend vers l'infini. La méthode de mesure de la perméabilité intrinsèque au gaz consiste à mesurer la perméabilité apparente pour différentes pressions moyenne d'injection. Selon la théorie développée par Klinkenberg en 1941, en traçant graphiquement l'évolution de la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne, on obtient une droite qui intercepte l'axe des ordonnées à la perméabilité intrinsèque. La pente de la droite ainsi obtenue est liée au coefficient de Klinkenberg (β). Plus la porosité est fine, plus le phénomène de glissement est important et plus grand est le coefficient de Klinkenberg. Cette méthode de mesure permet donc de déterminer la perméabilité intrinsèque d'un matériau et d'obtenir du même coup une indication sur la finesse de son réseau poreux.

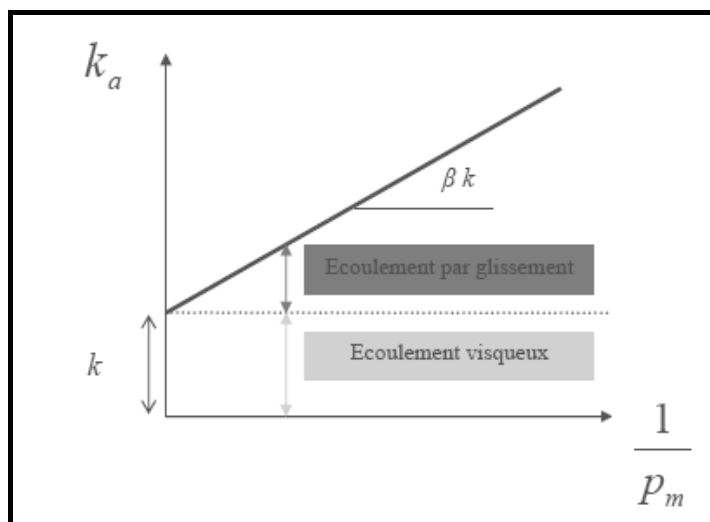


Figure 2-9. Schématisation du principe de Klinkenberg [M. LION 2004]

II.3.4 pH

Le pH du liquide mis en contact (le percolant ou le lixiviant) a une grande influence sur le relargage des solutés [BARNA 2004] [DIJKSTRA 2006]. Les essais menés sous conditions de pH contrôlé montrent que pour certains éléments, la vitesse du relargage des éléments est plus élevée quand le milieu est très acide ou très basique : c'est le cas, par exemple, de l'aluminium, du calcium, du magnésium, du silicium, du fer, du nickel, du zinc, du cuivre ou encore du plomb. Pour d'autres éléments, ex : du radical sulfate, du sodium, du Mo et du Sb, le comportement au relargage est moins sensible au pH. Le relargage des éléments majeurs et traces dans les matériaux cimentaires est contrôlé par le pH du lixiviant. Un milieu acide ou basique accélère le relargage de solutés. C'est pour cette raison qu'une valeur précise de pH est requise lors d'un essai normalisé de lixiviation ou de percolation. Généralement, les liquides employés sont l'eau déminéralisée (pH 7) ou des solutions plus acides à pH 4 par exemple, par ajout de HNO_3 ou d'acide acétique. Dans cette étude, afin de se placer dans des conditions proches des conditions in situ, l'eau déminéralisée a été choisie comme liquide percolant. Il faut toutefois noter que le pH du percolat en sortie, n'est pas le pH du liquide injecté. Ainsi, le relargage est susceptible d'évoluer en cours d'essai et les équilibres chimiques ne sont pas les mêmes en entrée d'échantillon ou en sortie.

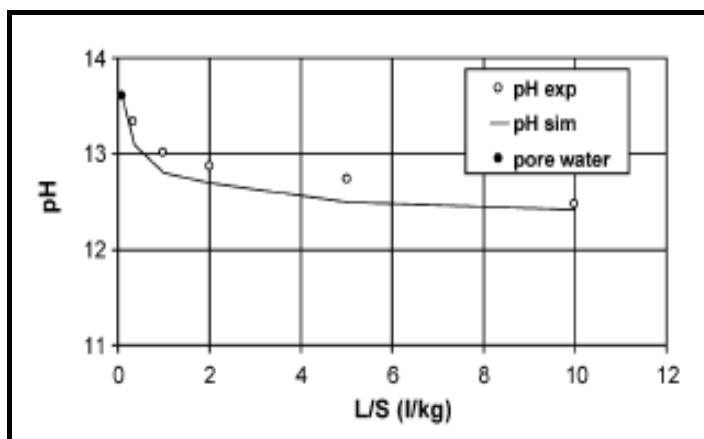
La valeur du pH des percolats en sortie est ainsi un paramètre important pour la compréhension des mécanismes mis en jeu. En effet, le relargage des solutés est un processus dynamique. La percolation d'eau dans un matériau cimentaire conduit à une augmentation du pH du liquide percolant. Dans le cas des matériaux cimentaires, c'est la dissolution des hydrates, et notamment de la portlandite, qui est à l'origine de cette augmentation du pH.

II.3.5 Rapport L/S

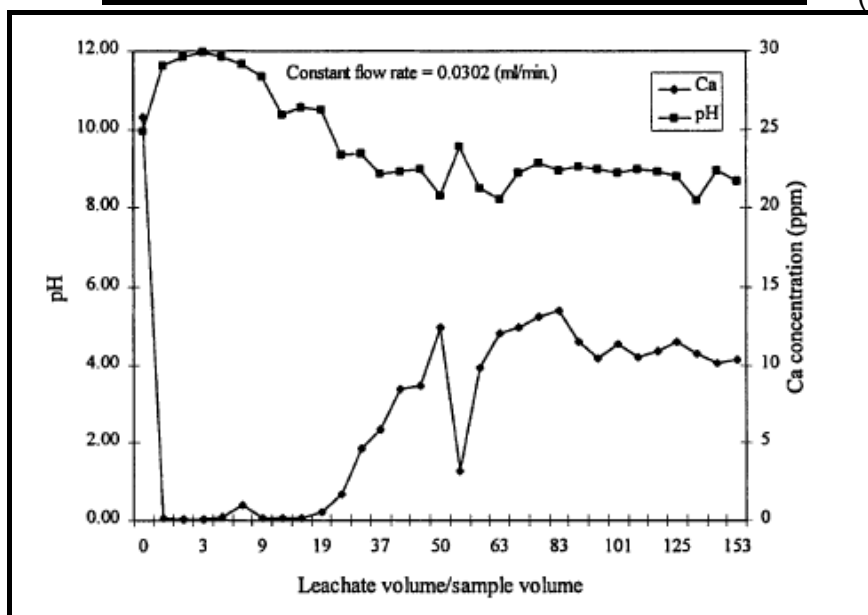
Le rapport L/S est utilisé lors des essais de lixiviation ou de percolation. Il désigne le rapport entre la quantité de liquide utilisé comme lixiviant ou percolant et la quantité de solide balayée. Pour évaluer la sévérité d'un essai on utilisera ainsi le L/S cumulée en fin d'essai. Il s'exprime en L/kg.

Lors des essais de laboratoire, que ce soit des essais de lixiviation en batch ou des essais de percolation, la valeur du rapport L/S est souvent exagérée par rapport à la réalité du terrain. Cette pratique accélère le processus du relargage de soluté et permet ainsi d'évaluer le comportement à long terme du matériau étudié.

Le rapport L/S influence le pH du percolat et donc le comportement au relargage des solutés. Pour ces deux types d'essai, l'évolution du pH suit généralement la même tendance : un pic en début d'essai, suivi par une tendance à la stabilisation. La figure 2-10 présente deux courbes d'évolution du pH en fonction du L/S lors d'un essai d'extraction à équilibre sur un matériau granulaire ($\leq 1\text{mm}$) à l'eau déminéralisée (a) et un essai de percolation sur un matériau cimentaire incorporant des cendres volantes au moyen d'eau déminéralisée (b).



(a)



(b)

Figure 2-10. Evolution de pH en fonction de L/S lors d'un essai d'extraction à équilibre (a) et un essai de percolation (b) [BARNA 2005] [POON 2001]

Le choix du rapport L/S est délicat car il permet d'évaluer le comportement du matériau à différentes étapes de son cycle de vie. Un L/S faible permettra de rendre compte des relargages à court terme tandis qu'un L/S important matérialisera le relargage cumulé sur une longue durée. Toutefois, comme nous l'avons souligné précédemment, le choix d'un L/S pertinent dépendra du type de matériau et de son utilisation. Un matériau peu perméable utilisé en sous-couche routière, ne sera jamais soumis à un L/S élevé, et la pertinence de certains essais normalisés préconisant des L/S de 10 se pose alors.

Par ailleurs, l'influence du rapport L/S dépendra également du type d'essai employé. Lors d'un essai de lixiviation en batch, pour un rapport L/S donné, l'échange de solutés entre la matrice et la solution se fait généralement par la diffusion moléculaire, en se rapprochant d'un équilibre et la solution se charge progressivement. Dans le cas d'un essai de percolation, la solution mise en contact avec le matériau est sans cesse

renouvelée à l'entrée de la colonne, et évacuée en sortie sans qu'un équilibre minéral/solution n'ait nécessairement été atteint [LASSIN 2002].

II.3.6 Débit d'injection

Lors d'un essai de percolation réalisé sous pression d'injection fixée, le débit d'injection peut être amené à varier durant l'essai. Si la matrice se dégrade ou se dissout en cours d'essai, le débit est susceptible d'augmenter. Généralement, pour les matériaux cimentaires, on constate une forte diminution du débit (cf. figure 2-11). Cette courbe présente la variation de débit en fonction de L/S lors d'un essai de percolation effectué sur un matériau cimentaire sec sous une pression d'injection fixe à 50kPa. Le débit chute de 1 à 0.3 mL/min en continu.

Le débit d'injection détermine la vitesse de pores et donc le temps de contact entre le liquide et la matrice. Ainsi, la variation du débit d'injection est susceptible de perturber l'analyse des résultats de relargage en empêchant la détermination précise des temps de contact. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de fixer les débits d'injection. Comme un relatif grand rapport L/S est souvent employé dans l'essai de percolation, il est obligatoire de choisir des débits d'injection plus forts que la réalité, ainsi, il est difficile de trouver un compromis entre des débits faibles et des temps de laboratoire acceptables d'où l'intérêt de passer à des essais pilotes ou des mises en scénario [LASSIN 2002].

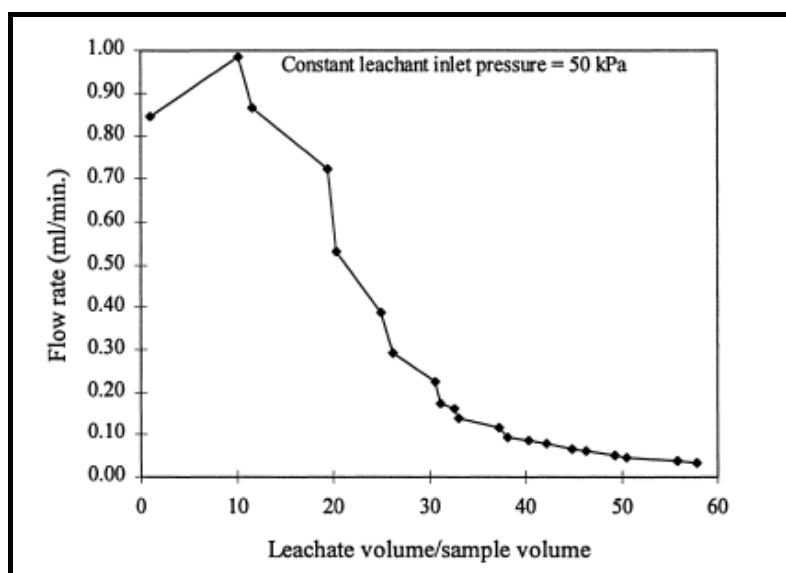


Figure 2-11. Variation de débit d'écoulement sous une pression d'injection fixe lors d'un essai de percolation [POON 2001]

II.4 Conclusions

En raison des déséquilibres des espèces chimiques entre les espèces solides et les espèces dissoutes dans la solution, le transport de solutés non réactif dans un milieu poreux saturé est généralement contrôlé par les trois mécanismes de transport que sont l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion. L'advection décrit le transport de masse causé par le déplacement d'ensemble du fluide, il est décrit par la loi de Darcy. La diffusion moléculaire due à l'agitation de particules tend à homogénéiser le soluté des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Cette diffusion est liée au mouvement Brownien des particules. La dispersion cinématique résulte de l'hétérogénéité des distributions de vitesse dans le milieu poreux. Dans un essai de lixiviation en batch, l'échange de solutés est effectuée principalement par diffusion moléculaire. Ces trois mécanismes influencent le transport d'espèces chimiques durant

l'essai de percolation sur matériau monolithique mais l'influence de la diffusion moléculaire ne devient sensible que dans le cas d'un écoulement très lent.

L'équation advection-dispersion décrit quantitativement l'effet de ces trois mécanismes. Cette équation est utilisée dans les modèles de calculs comme PhreeqC. Nous l'utiliserons pour simuler l'évolution de conductivité en sortie en fonction du temps et déterminer les caractéristiques hydrodynamiques du matériau. Ce modèle de calcul fait appel à une représentation de la structure poreuse faisant apparaître une double porosité. Contrairement aux matériaux granulaires, la porosité d'un matériau monolithique est composée de deux parties, une zone mobile et une zone immobile. Le mode d'écoulement de la solution dans ces deux régions est différent. Dans la région mobile, le transport de solutés se produit par advection-dispersion, l'échange entre les deux régions s'effectue uniquement par diffusion moléculaire. En se basant sur cette théorie de duo-porosité, un modèle MIM pour l'écoulement permanent et unidimensionnel dans un monolithe a été bâti. L'équation advection-dispersion et le modèle MIM ont été couplés pour stimuler l'évolution de conductivité du percolat et évaluer les paramètres hydrodynamiques lors d'un essai de percolation effectué sur matériau monolithique. La modélisation permet de déterminer trois paramètres: la dispersivité λ , la répartition entre la porosité mobile et immobile, θ_m et θ_{im} et le coefficient de diffusion effective entre les deux régions D_e .

La percolation du matériau peut entraîner une modification structurale du milieu poreux par dissolution/précipitation des éléments et par conséquent, modifier le comportement au relargage des solutés. Ainsi, l'identification des propriétés hydrodynamiques des matériaux, en début et au cours de l'essai est primordiale pour comprendre le relargage des solutés. Cette identification passe par la mesure de la porosité, de la surface spécifique et de la distribution de taille de pores, ces propriétés morphologiques du matériau ont été discutées dans ce deuxième chapitre. Le volume poreux efficace (celui qui est réellement mis en jeu lors d'un essai) peut être modifié en fonction des conditions d'essai. La perméabilité est une propriété importante de cette étude. Elle permet de décider de l'opportunité de réaliser un essai de percolation sur un matériau. Elle permet également de décider des conditions d'essais (notamment le débit) qui sont représentatives des conditions in situ. Enfin, c'est un indicateur de la finesse de la structure poreuse, qui influe sur les surfaces et temps de contact entre la matrice et le fluide percolant.

Enfin, l'influence de certains paramètres sur le relargage a été discutée. Le pH du liquide percolant et son évolution en cours d'essai et dans l'échantillon, joue un rôle très important. Pour simplifier les analyses chimiques du percolat, l'eau déminéralisée a été choisie comme liquide percolant pour tous les essais de percolation. Le rapport L/S détermine la sévérité de l'essai et sa valeur dépend des scénarios envisagés. Un L/S important permettra de rendre compte du comportement à très long terme, mais n'est pas forcément représentatif du comportement in situ et donc n'est pas forcément pertinent. Enfin, il est important de trouver un compromis entre des débits faibles et des temps d'expérimentation acceptables. Le protocole de mesure a été choisi afin de garantir un débit stable tout au long de l'essai.

Chapitre III. Démarche et protocoles expérimentaux

III Démarche et protocoles expérimentaux

Les deux premiers chapitres ont permis de présenter la problématique de la caractérisation environnementale des matériaux, notamment monolithiques. Il n'existe pas de norme permettant de caractériser un matériau monolithique en percolation sans altérer sa structure. Le but de cette thèse est donc de définir une méthode de caractérisation plus proche des conditions réelles d'utilisation sans demander des investissements ou un temps de mesure prohibitifs. Par ailleurs, nous avons abordé dans le second chapitre les notions théoriques permettant de comprendre les différents mécanismes à l'œuvre lorsque l'on fait percoler de l'eau dans un matériau poreux, cimentaire ou non.

La démarche expérimentale que nous allons décrire dans ce chapitre, vise donc à déterminer le matériel et les conditions de réalisation d'un essai qui permette de rendre compte du comportement in situ. Il s'agit donc de formuler et de caractériser des matériaux qui nous permettront de comprendre leur comportement au relargage, puis de confronter ce comportement à celui observé in situ. Le chapitre précédent a mis en valeur l'importance de la structure poreuse des matériaux sur le relargage. Les matériaux seront donc choisis de manière à ce que leurs caractéristiques hydrodynamiques soient suffisamment contrastées pour permettre de quantifier leur impact. La composition de ces matériaux sera également adaptée afin d'évaluer l'impact de la composition chimique et minéralogique sur le pourcentage d'éléments traces fixés durablement dans la matrice. Enfin, le choix des paramètres expérimentaux permettra de mettre en évidence l'influence du débit ou du ratio Liquide/Solide sur les quantités de polluants relargués.

Dans ce troisième chapitre, nous nous attacherons, dans un premier temps, à décrire et caractériser les matériaux qui seront utilisés dans cette étude : sable, ciment, et sédiments traités. La formulation et le protocole de fabrication des matériaux cimentaires sera ensuite détaillé. Ces matériaux feront alors l'objet d'une caractérisation approfondie : chimique, minéralogique, physique et mécanique. Nous détaillerons dans ce chapitre les techniques expérimentales qui ont été employées. Les caractéristiques ainsi déterminées seront présentées progressivement au cours des chapitres suivants, à chaque fois que leur connaissance se révélera importante afin de comprendre les résultats des essais de percolation. La mise au point du matériel et des protocoles expérimentaux sera elle, présentée dans le prochain chapitre.

III.1 Conception des matériaux

Différents matériaux ont été utilisés dans cette thèse. La nature et le choix de ces matériaux seront justifiés dans les paragraphes suivants. Il s'agit :

- De grès de Fontainebleau (GF). Il est utilisé comme matériau de référence destiné à la mise au point de l'essai de percolation et de l'essai de traçage non réactif. En effet, il était préférable d'utiliser un matériau qui ne soit pas réactif vis-à-vis des fluides percolants pour ne pas entraîner de modification des paramètres hydrodynamiques en cours de mesure. Par ailleurs, la simplicité de sa composition minéralogique (plus de 98% de quartz), en fait un matériau de référence idéal.
- D'un 1^{er} lot de matériaux cimentaires (4 formulations) basée sur le mortier standard contenant des sédiments traités NOVOSOL[®] pour les essais de percolation. Les 4 formulations sont dénommées MCS-0 (mortier standard), MCS-10, MCS-20 et MCS-50. MCS correspond à la dénomination Matériau Ciment-Sédiment, le chiffre correspond au pourcentage massique de sédiment incorporé dans le mélange. Ces formulations permettront d'évaluer le seuil de teneur en sédiments acceptable pour respecter les critères environnementaux actuels. La teneur en sédiment n'a pas seulement un impact sur la quantité de éléments traces présents dans le matériau. La présence de STN dans le mélange modifie la composition minéralogique du matériau et donc les équilibres chimiques en cours de percolation. La porosité du

matériau et la structure du réseau poreux (donc la surface spécifique du matériau) s'en trouveront également modifiés.

- D'un 2^{ème} lot de matériaux cimentaires (3 nouvelles formulations) se basant sur la formulation routière réalisée par l'entreprise Eurovia dans le cadre du projet Demoroute à Dombasle en France. En utilisant en laboratoire une formulation comparable, nous pourrions utiliser les résultats de l'expérience in situ pour caler les paramètres de l'essai de percolation pour reproduire au plus près les conditions réelles d'exploitation. Les 3 formulations sont dénommées NMCS-0, NMCS-15 et NMCS-30. Le chiffre correspond au pourcentage massique de sédiment incorporé. L'objectif étant de pouvoir estimer le pourcentage de sédiment qui pourrait être incorporés dans une route sans impact négatif sur l'environnement.

III.1.1 Echantillons de grès

III.1.1.a Réalisation des échantillons

Les échantillons de grès ont été carottés dans un bloc de grandes dimensions. Le carottage est réalisé sous eau, et les éprouvettes obtenues ont un diamètre de 37mm. Par tronçonnage, la longueur est ensuite ajustée à 70mm environ. La figure 3-1 (a) présente la table de carottage et la figure 3-1 (b) un échantillon de grès prêt à être testé. Il n'est pas nécessaire d'avoir une géométrie d'échantillon parfaite pour pouvoir réaliser un essai de percolation. Les échantillons n'ont donc pas été rectifiés, et un parallélisme correct a été obtenu par un tronçonnage soigné. Le défaut toléré est de l'ordre de 2/10^{ème} de mm.



(a)



(b)

Figure 3-1. Carotteuse utilisée et échantillon du grès de Fontainebleau

III.1.1.b Caractérisation du matériau de référence

Le grès de Fontainebleau naturel est soumis à une série de caractérisation, elle contient les mesures des masse volumique, de porosité, de surface spécifique et de perméabilité ; l'analyse chimique et la Diffraction des Rayons X (DRX). Les explications de toutes ces méthodes sont présentées dans le paragraphe III.2. Le tableau 3-1 résume les résultats des mesures. Les résultats d'analyse chimique sont donnés dans le tableau 3-2. L'image 3-2 montre les diagrammes RX sur une poudre de grès.

Masse volumique apparente (g/cm ³)	2.49 (max : 2.53, min : 2.46)	Porosité à l'eau (%)	4.37 (max : 4.64, min : 4.20)
Masse volumique apparente MIP (g/mL)	2.45	Porosité à l'éthanol (%)	4.78
Masse volumique absolue MIP (g/mL)	2.64	Porosité (MIP) (%)	6.95
Surface spécifique MIP (m ² /g)	0.018	Diamètre médian 4V/A MIP (µm)	6.45
Surface spécifique BET (m ² /g)	0.217	Perméabilité intrinsèque (m ²)	9.48E-16

Tableau 3-1. Synthèse des caractéristiques du Grès de Fontainebleau

Une faible surface spécifique et un grand diamètre moyen de pores montrent que la macroporosité est prédominante, la figure de distribution de taille de pores du grès est aussi présentée en annexe IV. Pourtant, ce matériau n'a pas une grande porosité. Les grands diamètres des pores et la faible porosité résultent d'une perméabilité de $9.48 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. La porosité mesurée à l'eau et à l'éthanol montrent un décalage considérable par rapport à celle mesurée par MIP. En comparant avec des autres études du grès de Fontainebleau, la porosité ne présente pas un grand décalage entre différentes méthodes de mesure. Par exemple, Rousset montre que sa porosité à l'eau et au mercure est 11.5% et 11.2% respectivement [TOURNIER 2001]. Ainsi, les mesures de porosité ont été répétées plusieurs fois en différents échantillons de grès, le même phénomène a été constaté. Le fait que les rayons successifs sont très contrastés peut être utilisé pour expliquer ce décalage. Pour cette raison, la porosité à l'eau a été utilisée pour les traitements des données d'essais. Les autres propriétés du grès de Fontainebleau déterminées dans cette thèse sont comparables avec d'autres études.

Le diagramme RX du grès de Fontainebleau (cf. figure 3-2) montre qu'il est très approprié pour les essais de traçage non réactif, étant donné qu'il est constitué presque exclusivement de quartz (~98% en pourcentage massique), très peu réactif vis-à-vis des solutions pour les essais de percolation.

% massique	Grès de Fontainebleau
SiO ₂	98.0
CaO	0.1
Al ₂ O ₃	< 0.2
Fe ₂ O ₃ total	< 0.05
K ₂ O	< 0.05
MgO	< 0.2
MnO	< 0.02
Na ₂ O	< 0.2
P ₂ O ₅	< 0.05
TiO ₂	< 0.05
C inorganique	< 0.05
Perte au feu à 1000°C	0.13
Total (%)	98.23

Tableau 3-2. Composition chimique du grès de Fontainebleau [PIANTONE 2006]

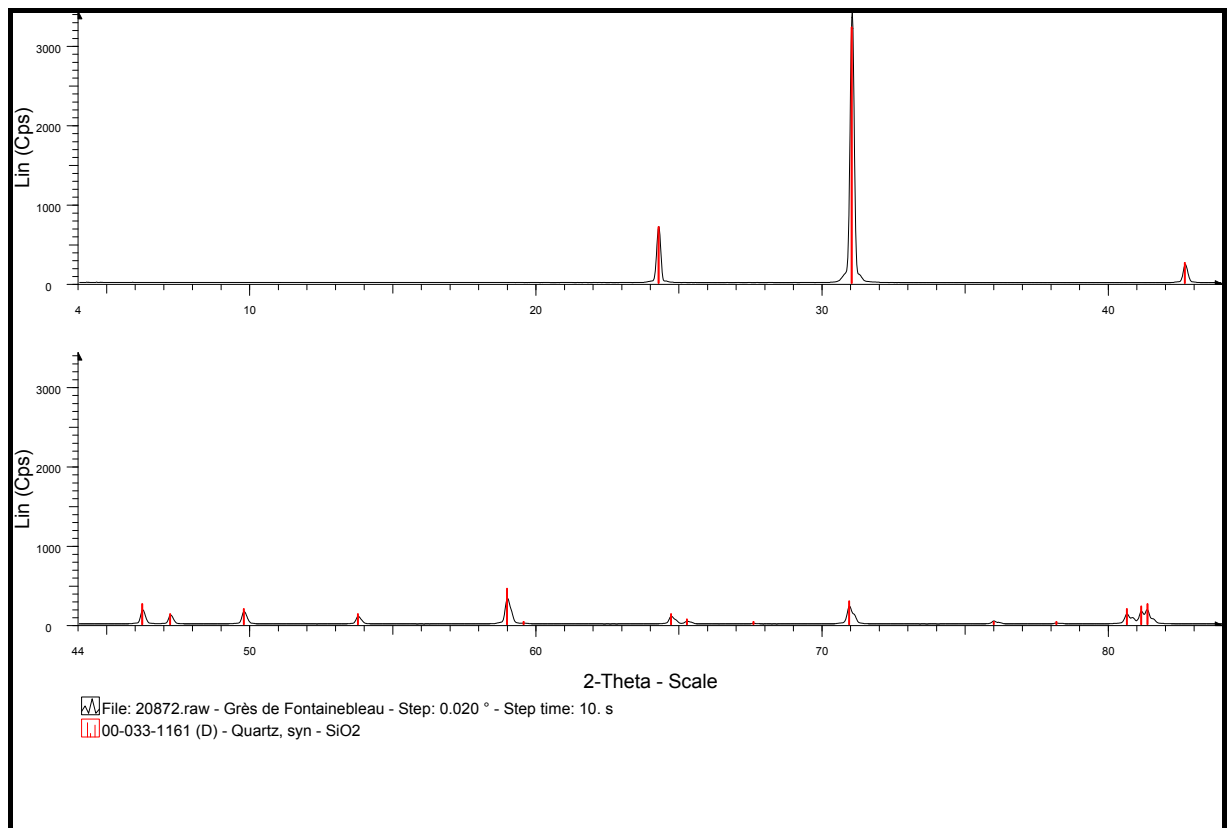


Figure 3-2. Diagramme RX poudre sur le grès de Fontainebleau (réalisé par le BRGM)

Le tableau 3-2 donne la composition chimique. Les éléments majeurs Si, Al, Mg, Fe total (exprimé en Fe_2O_3), Na, Ca, K, Mn, P et Ti sont exprimés en pourcentage d'oxydes par spectrométrie de fluorescence X. Le carbone minéral a été analysé par une méthode volumétrique. L'incertitude de mesure estimée pour les éléments majeurs est de 2% (en masse) relative en milieu de gamme. D'après ces résultats d'analyses, le grès de Fontainebleau est presque exclusivement constitué de quartz. Ces résultats confirment ceux de la DRX.

III.1.2 Réalisation des matériaux routiers

Les matériaux routiers étudiés sont de deux types. Le 1^{er} lot, baptisé MCS, est basé sur une formulation de mortier standard. Le 2^{ème} lot, appelé NMCS, a été établi sur la base de la formulation routière du projet Demoroute à Dombasle. Toutes ces formulations ont été réalisées en mélangeant un liant routier (ROC SG), un sable siliceux et du sédiment traité par le procédé NOVOSOL[®].

III.1.2.a Caractérisation des STN

Le sédiment utilisé dans ce travail de recherche a été traité par l'entreprise Solvay selon le procédé NOVOSOL[®]. Le procédé a été décrit dans le paragraphe I.1.3. Les sédiments traités utilisés ici sont issus du même lot que ceux utilisés au cours d'une précédente thèse réalisé au laboratoire par P.Y. Scordia [SCORDIA 2008]. Ces sédiments ont été prélevés à Dampremy en Belgique dans le canal reliant Charleroi à Bruxelles. Ils ont été traités sur l'unité pilote alors installée à Dampremy en avril-mai 2005. Une caractérisation complète, physique et chimique de ces sédiments se trouve dans le rapport de thèse de Scordia [SCORDIA 2008]. Nous allons en donner maintenant les principales caractéristiques.

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃ total	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	S total	PF
Données du BRGM	7.7	10.5	13.7	1.45	1.6	0.2	0.7	3.16	56.1	0.55	0.39	3.75
Données Thèse de P.Y. Scordia	8.22	10.89	14.27	1.49	1.72	—	0.68	3.49	54.33	—	0.8	3.68

Tableau 3-3. Composition chimique (partie d'éléments majeurs en pourcentage de masse totale d'échantillon) des STN [PIANTONE 2006] [SCORDIA 2008]

Le tableau 3-3 compare les teneurs des éléments majeurs des STN déterminées par le laboratoire de des Matériaux et de Durabilité des Constructions (LMDC) de Toulouse et le BRGM. Ces teneurs sont bien proches, en plus, ce sont des mêmes STN utilisés par P.Y. Scordia et dans cette thèse, les propriétés déterminées par P.Y. Scordia qui seront montrées après sont tout à fait représentatives.

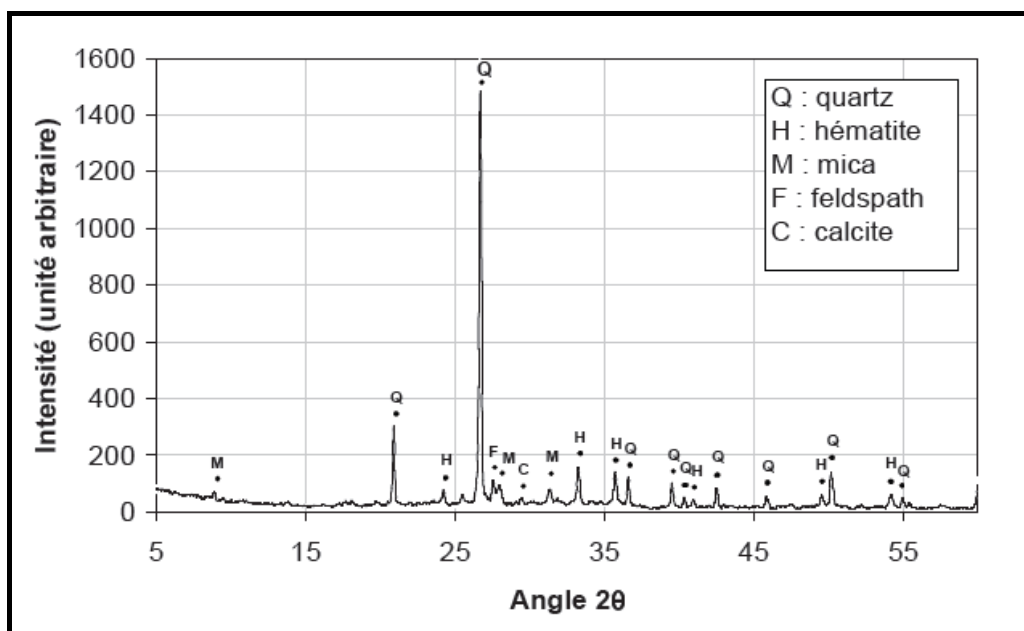


Figure 3-3. Diagramme RX d'un échantillon total de STN [SCORDIA 2008]

L'analyse DRX sur un échantillon total a mis en évidence la prédominance du quartz dans les STN. Ils contiennent également de l'hématite ainsi que du mica. Enfin, des traces de feldspath et de calcite ont été détectées.

Les mesures réalisées au laboratoire par P.Y. Scordia montrent que les STN ont une masse volumique absolue comparable à celle d'un sable siliceux (2.6-2.8 g/cm³). La porosité des STN concassés est très faible égale à 2%, en revanche, de leur finesse particulière résulte une grande surface spécifique de 3.77 g/cm³. Le traitement NOVOSOL[®] permet aussi la formation de chaux libre dans les STN ce qui explique leur caractère fortement basique.

Masse volumique absolue (g/cm ³)	pH	Surface spécifique (m ² /g) (B.E.T)	Porosité (B.E.T)
2.76	12.4	3.77	2%

Tableau 3-4. Caractérisation des propriétés physiques principales des STN

III.1.2.b Homogénéisation de sédiment traité

Après traitement, les sédiments sont conditionnés en big-bag. Ils sont par nature assez hétérogènes. Les conditions de manutention, de stockage et de transport ont tendance à accroître cette hétérogénéité (par sédimentation dans le big-bag par exemple), si bien qu'une homogénéisation était un préalable nécessaire avant toute utilisation, afin de pouvoir exploiter des résultats de caractérisation réalisée sur de relativement petites quantités.

L'opération d'homogénéisation vise à obtenir un échantillon global qui soit représentatif des propriétés moyennes du lot. Elle est réalisée suivant le protocole établi dans le paragraphe 9.4 de la norme NF EN 932-1 [AFNOR 1996]. Il s'agit d'une méthode de réduction d'un échantillon global par quartage. La figure 3-4 schématise le principe du quartage. Il s'agit de réduire progressivement l'échantillon initial jusqu'à obtention de la quantité désirée, en garantissant la représentativité de la partie prélevée. La figure 3-5 présente des photos prises lors de cette opération.

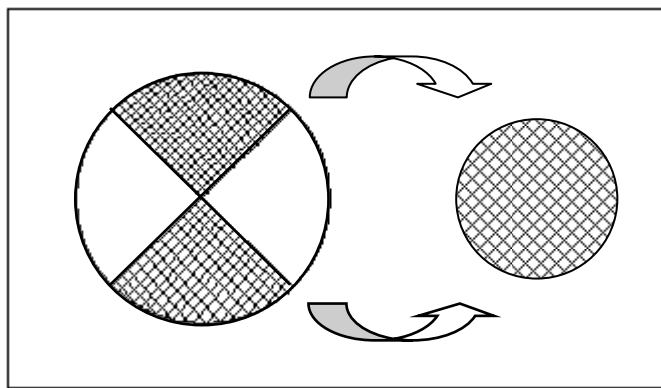


Figure 3-4. Homogénéisation des sédiments traités NOVOSOL® : réduction de l'échantillon par quartage [AFNOR 1996]





Figure 3-5. Sédiments traités fourni par Solvay après homogénéisation

Une fois la quantité voulue de sédiment obtenue, un tamisage a été réalisé. La courbe granulométrique des STN a été recomposée pour s'approcher au mieux de la répartition employée pour la construction de la route test Demoroute. La figure 3-6 montre cette comparaison entre les STN homogénéisés au laboratoire et utilisés pour la Demoroute. En raison de disponibilité de matériels, les ouvertures des tamis utilisés au laboratoire n'étaient pas tout à fait les mêmes employés par le constructeur Eurovia. En dépit de ces différences d'ouverture, les STN homogénéisés présentent une granulométrie proche que la Demoroute, ainsi, ils sont représentatifs des STN employés pour la construction de cette route et prêts à être utilisés pour élaborer les matériaux routiers.

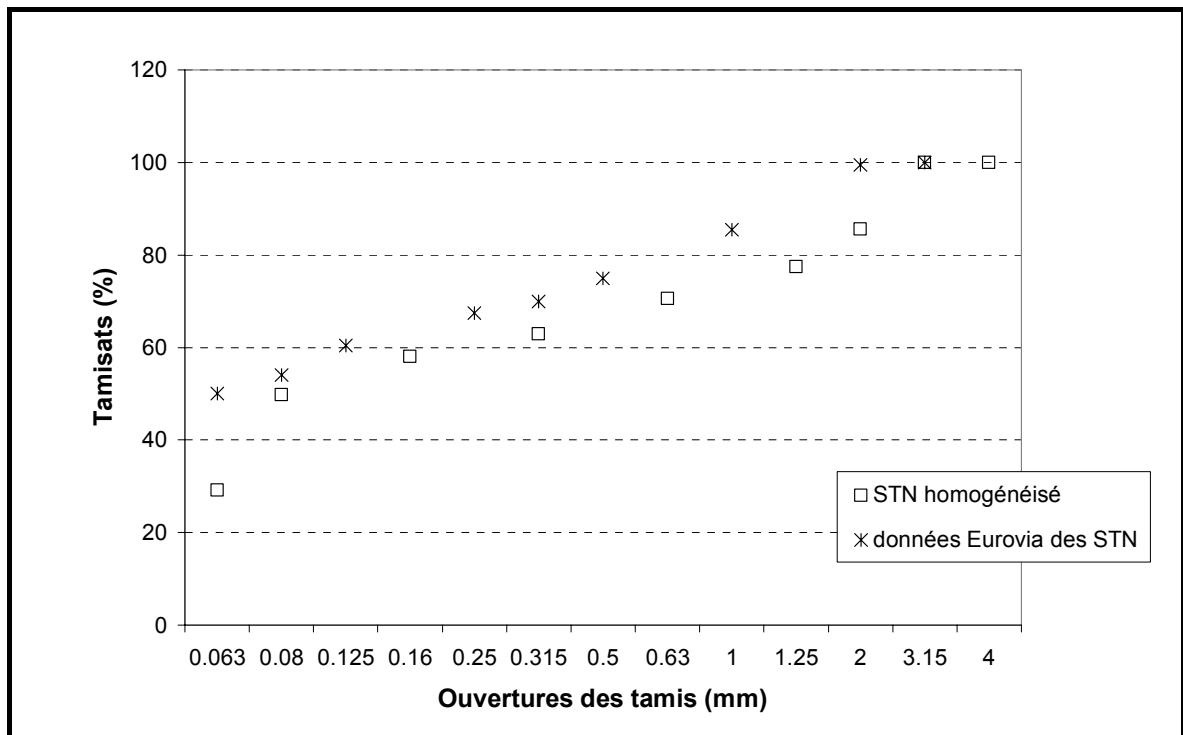


Figure 3-6. Comparaison de la courbe granulométrique des STN homogénéisé au laboratoire et utilisé par Eurovia

III.1.2.c Mise en œuvre des formations de route

Deux lots de matériaux routiers (MCS et NMCS) ont donc été élaborés au laboratoire de Génie Civil de l'ECL. Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'influence de propriétés hydrodynamiques du matériau (notamment sa porosité et sa surface spécifique) sur le relargage de polluants est l'un des points clef de notre étude. Ce travail doit également permettre de déterminer si les matériaux incorporant des sédiments traités remplissent les critères environnementaux, et qu'elle est la quantité de sédiment acceptable pour se conformer à ces normes. Modifier le pourcentage de sédiment nous permettra d'étudier l'ensemble de ces aspects. L'effet du pourcentage d'incorporation de sédiment sur les propriétés hydrodynamiques sera discuté par la suite (cf. chapitre V). Le pourcentage massique de STN (par rapport à la masse totale de matériau sec) dans les formulations du lot 1 varie de 0 à 50%. Il varie de 0 à 30% pour le 2^{ème} lot.

Le liant employé est celui utilisé par l'entreprise Eurovia pour la construction de la route test « Demoroute ». Il s'agit du ROC-SG de la société Holcim devenu plus tard ROC-LG après la modification de norme européenne de contrôle qualité en 2008. Sa fiche technique se réfère à l'annexe V. Afin de faciliter les analyses chimiques des percolats et des matériaux et de composer des matériaux avec reproductibilité, un sable normalisé siliceux de Leucate a été préféré aux granulats calcaires utilisés pour Demoroute. Le sable siliceux pur a été fourni par la Société Nouvelle du Littoral (SNL). Sa composition granulométrique déterminée par tamisage, des mesures du taux d'humidité et des contrôles de résistances mécaniques sont conformes aux exigences des normes EN 196-1 et ISO 679 : 2009. Sa fiche technique se trouve également en annexe V.

Constituants	Pourcentage massique
Sable calcaire 0/6 mm	63%
STN	30%
liant hydraulique ROC SG	7%

Tableau 3-5. Composition de la route test à Dombasle : « Demoroute » (Solvay, 2002)

Le 1^{er} lot a été formulé sur la base d'un mortier standard (norme EN 196-1) contenant 25% en masse de ciment ROC SG/LG et 75% de sable Leucate (pourcentages exprimés en fonction de la masse sèche de matériau). Dans le 2^{ème} lot, un pourcentage massique de ciment (10%), plus proche possible de celui de Demoroute (7%) a été choisi. Les tableaux suivants donnent les formulations massiques utilisées pour Demoroute (cf. tableau 3-5) et des deux lots de matériaux routiers (cf. tableaux 3-6 et 3-7). Les rapports massiques Eau/STN présentés dans les tableaux 3-6 et 3-7 représentent la quantité d'eau utilisée pour tenir compte de l'absorption d'eau des sédiments traités. En effet, les précédents travaux réalisés sur les STN [AGOSTINI 2006] [SCORDIA 2008] [BOUCARD 2006] ont mis en évidence un coefficient d'absorption d'eau important et rapide, atteignant environ 45% de la masse des granulats de STN. Afin de garantir une quantité d'eau libre dans le mélange suffisante pour hydrater le liant, une certaine quantité d'eau est rajoutée lors du malaxage (ou avant le malaxage pour pré saturer les STN). Cette eau est supposée absorbée par les sédiments dès le début du malaxage. Si la quantité d'eau choisie ne correspond pas au coefficient d'absorption d'eau (45%), c'est parce que l'expérience a montré que lors du malaxage, les STN pré-saturés rendaient une partie de leur eau. Le E/S de 0.3 a donc été choisi empiriquement en visant une maniabilité constante d'un mélange avec et sans STN. Il résulte de ce qui vient d'être exposé, une incertitude non négligeable sur le E/C réel de nos matériaux. En effet, il nous est impossible de déterminer la quantité d'eau réellement contenue dans les sédiments lors du malaxage et la quantité d'eau libre. Cette quantité dépend notamment, de la nature des granulats, de leur degré de pré-saturation, de leur taille, de la puissance du malaxage,

du temps de malaxage... C'est la raison pour laquelle nous ne parlerons ni de E_{total}/C car cette valeur n'est pas représentative de ce qui se passe dans le matériau, ni de quantité d'eau libre car nous ne savons pas l'estimer.

Formulation	MCS-0	MCS-10	MCS-20	MCS-50
Sable normalisé (Leucate)	75%	65%	55%	25%
Ciment ROC SG	25%	25%	25%	25%
STN	0%	10%	20%	50%
E/C*	0.5	0.5	0.5	0.5
E/S*	0	0.3	0.3	0.3

Tableau 3-6. Composition des matériaux routiers (1^{er} lot MCS) en pourcentage massique.

Formulation	NMCS-0	NMCS-15	NMCS-30
Sable normalisé (Leucate)	90%	75%	60%
Ciment ROC SG	10%	10%	10%
STN	0%	15%	30%
E/C*	0.8	0.8	0.8
E/S*	0	0.2	0.2
pression axiale de moulage (bar) **	200	120	60

Tableau 3-7. Composition des matériaux routiers (2^{ème} lot NMCS) en pourcentage massique.

*. E/C est le rapport massique Eau/Liant; E/S est le rapport massique Eau/STN.

**. Echantillons de 2^{ème} lot ont été obtenus par moulage et démoulage sous pression

Les formulations du 1^{er} lot MCS ont été réalisées conformément à la norme EN196-1, au moyen d'un malaxeur (Dito Sama BMX 40) de 40 litres (cf. figure 3-7). Le mortier frais a été coulé dans un moule métallique (cf. figure 3-8) afin d'obtenir des poutres de 40cm de longueur et de section rectangulaire (15*12 cm²). Pour protéger la poutre d'un séchage de surface prématuré et excessif, un film plastique a été placé sur la face libre de la poutre. Deux jours après la mise en œuvre, les quatre poutres ont été démoulées puis conservées dans un bain thermostaté à 20°C ± 2°C. L'eau du bain a été saturée en chaux pour réduire la lixiviation des matériaux. 28 jours après le gâchage, des échantillons cylindriques ont été prélevés dans les poutres au moyen de la carotteuse présentée précédemment (cf. III.1.1). Les échantillons ont ensuite été tronçonnés. Quatre-vingt échantillons de 37mm de diamètre et 70mm de hauteur ont ainsi été obtenus. En plaçant ensuite les éprouvettes dans une étuve régulée à 60°C, le processus de maturation a été bloqué à 28 jours. Leur masse a été suivie jusqu'à stabilisation. Ils ont enfin été placés dans une étuve de stockage à 105°C jusqu'à la date de leur caractérisation par percolation. La figure 3-9 présente un échantillon de MCS-50 prêt à être passé en percolation.



Figure 3-7. Malaxeur à vitesse variable pour la confection des matériaux routiers



Figure 3-8. Moule métallique et les poutres de 1^{er} lot de matériaux routiers

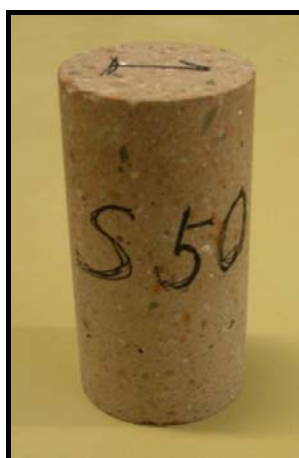


Figure 3-9. Echantillon de matériaux routiers (MCS-50)

La méthodologie de réalisation du 2^{ème} lot est sensiblement différente. En effet, les échantillons ont été réalisés en moulage sous pression. La méthodologie utilisée se réfère à la norme NF P 98-230-2 : « Essais relatifs aux chaussées – Préparation des matériaux traités aux liants hydrauliques ou non traités – Partie 2 : Fabrication des éprouvettes de sables ou de sols fins par compression statique » [AFNOR 1993]. Le matériel utilisé pour réaliser ce moulage sous pression consiste en un corps de moule, deux pistons, deux demi-coquilles d'espacement, un contre piston et une rehausse de démoulage (cf. figure 3-10).

Le diamètre des éprouvettes obtenues après ce moule est de 5cm pour une hauteur de 10cm (cf. figure 3-11).

Une double compression statique est appliquée sur chaque éprouvette afin d'obtenir un compactage le plus homogène possible. Après malaxage, le corps du moule cylindrique est rempli par une masse définie de matériau frais. La masse est identique pour chaque éprouvette d'une même formulation ; elle est de 520g pour la formulation NMCS0, de 510g pour la NMCS-15 et de 480g pour la NMCS30. Une fois le moule rempli, les deux demi-coquilles d'espacement sont enlevées et le piston supérieur est mis en place. L'ensemble moule-pistons est placé sur une presse manuelle (presse ENERPAC d'une capacité 25 tonnes, cf. Figure 3-12). Une pression axiale est appliquée sur le piston supérieur. Une fois que les embases des pistons sont en contact avec le corps du moule, la pression est maintenue durant un minimum de 10 secondes. Les pressions maximales appliquées pour les trois formulations sont indiquées dans le tableau 3-7.



Figure 3-10. Matériel utilisé pour la réalisation de moulage sous pression et le démoulage

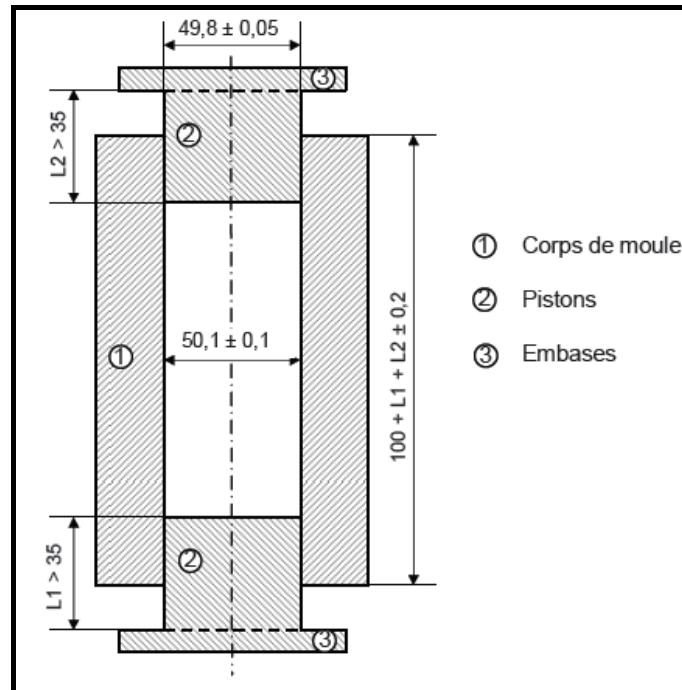


Figure 3-11. Schéma d'un moule pour la confection d'éprouvette de NMCS (diamètre intérieur=5cm, hauteur=10cm)



Figure 3-12. Moulage sous pression et démolage des échantillons de NMCS

Pour démouler les éprouvettes, le moule est disposé sur la rehausse de démolage. Le contre piston permet d'extraire l'éprouvette. Dès que les éprouvettes sont extraites du moule, elles sont conservées en enceinte climatique (cf. Figure 3-13) à une humidité relative de 98% et 20°C, pour permettre la poursuite de l'hydratation et la maturation. Après 28 jours de maturation, les éprouvettes sont placées dans une étuve de séchage à 60°C jusqu'à la stabilisation de la masse. La réaction d'hydratation est ainsi pilotée.



Figure 3-13. Enceinte climatique pour conserver les éprouvettes de NMCS

Avant d'être utilisés, les échantillons des matériaux routiers sont conservés dans une étuve de stockage à 105°C.

III.2 Caractérisation des matériaux

La campagne de caractérisation des matériaux se compose de quatre parties : mesure de la porosité, de la surface spécifique et de la distribution de taille de pores, de la perméabilité et enfin caractérisation chimique et minéralogique.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la porosité. Parmi ces méthodes, la mesure de porosité à l'eau (ou à l'éthanol) et la mesure par injection de mercure sont les plus souvent utilisées [BOUTOUIL 1998] [TOURNIER 2001]. De même il existe différentes façons d'estimer la surface spécifique. Rouquerol et d'autres chercheurs ont détaillés les diverses méthodes de mesure [ROUQUEROL]. Seules les méthodes B.E.T et porosimétrie mercure ont été utilisées dans cette thèse pour estimer la surface spécifique des matériaux. La distribution de taille de pores a été obtenue par porosimétrie au mercure [BRUE 2009] [ROUGELOT 2008]. La perméabilité des matériaux a été mesurée selon une méthodologie propre au laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille. Enfin, la caractérisation chimique et minéralogique a été réalisée au moyen de différentes techniques : la Diffraction aux Rayon X (DRX) [SEMAHA 2006], la Fluorescence X et enfin Spectrométrie d'Emission Atomique au moyen d'une torche plasma (ICP-AES) [TOURNIER 2001].

III.2.1 Mesure de la porosité

La porosité du matériau est un paramètre très important dans cette étude. Il s'agit d'une caractéristique fondamentale de tout matériau poreux, mais si elle nous intéresse à double titre c'est parce que ce volume poreux nous renseigne sur le volume de percolant mis en contact avec le matériau. Ce volume et sa structure vont directement influencer les surfaces de contact ainsi que la vitesse du fluide dans les pores (et donc les temps de contact). Deux méthodes ont été employées dans cette étude, ce sont la mesure à l'eau (ou à l'éthanol) et la mesure par injection de mercure.

III.2.1.a Mesure de la porosité à l'eau et à l'éthanol

La mesure de la porosité à l'eau ou à l'éthanol permet d'évaluer le volume de la porosité accessible à l'eau ou à l'éthanol. Ce volume est calculé par la différence de

masse d'échantillon entre l'état sec et l'état saturé divisée par le produit de la masse volumique de l'eau ou de l'éthanol et le volume d'échantillon. Voici l'équation :

$$\Phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{\rho V} \quad (\text{Equation 3-1})$$

Ici m_{sat} est la masse d'échantillon saturé en liquide (eau ou éthanol) en g, m_{sec} représente la masse d'échantillon à l'état sec en g, ρ est la masse volumique du fluide utilisé (g/cm^3) et V indique le volume d'échantillon (cm^3 ou ml).

Le mode opératoire est le suivant. Les échantillons sont séchés en étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de leurs masses : on obtient m_{sec} . Ils sont placés dans un récipient rempli d'eau (ou d'éthanol) de sorte que l'échantillon affleure à la surface du liquide. L'ensemble est placé dans une cloche à vide (cf. Figure 3-14). Le vide est réalisé dans la cloche ou moyen d'une pompe. La masse des échantillons est suivie quotidiennement jusqu'à stabilisation. On obtient alors la masse saturée m_{sat} . La géométrie des échantillons étant « simple » (ils sont obtenus par carottage ou moulage puis tronçonnés), leur volume est simplement mesuré au pied à coulisse (précision de lecture $\pm 0.02\text{mm}$). Plusieurs échantillons ont été utilisés pour obtenir la porosité moyenne de chaque formulation routière.



Figure 3-14. Cloche et pompe à vide pour la mesure de la porosité à l'eau ou à l'éthanol des matériaux

La mesure à l'eau n'a été employée que sur le grès. Pour les matériaux cimentaires, c'est la mesure à l'éthanol qui a été utilisée. En effet, l'éthanol, à l'inverse de l'eau n'a que peu d'interaction chimique avec la matrice cimentaire. Une mesure à l'eau entraîne une reprise de la réaction d'hydratation perturbant fortement les mesures qui sont réalisées sur des matériaux n'ayant mûré que 28 jours et qui n'ont donc pas achevé leur processus de maturation.

III.2.1.b Mesure de la porosité par injection du mercure

La porosimétrie mercure est une méthode largement utilisée pour fournir la distribution de taille de pores, la surface spécifique ainsi que la porosité du matériau. Cette méthode est généralement appelée MIP pour Mercury Intrusion Porosimetry. Les mesures MIP ont été effectuées à l'Ecole des Mines de Douai, sur des échantillons de

matériau à l'état sec de 1 cm³ environ. L'appareil utilisé était un MICROMERITICS® AutoPore IV 9500.

Le principe de mesure consiste à introduire du mercure dans des pores de plus en plus fins sous une augmentation de la pression d'injection. L'échantillon est d'abord soumis au vide afin d'éliminer toute eau résiduelle. Ensuite, la pression d'injection de mercure liquide augmente par palier d'environ 3KPa jusqu'à 200MPa. Le temps d'équilibre entre chaque palier est de 20 secondes. Dès que la pression maximale est atteinte, le mercure est extrait de l'échantillon par réduction de la pression d'injection. En utilisant la loi de Laplace et l'équation de Young et moyennant l'hypothèse que le réseau poreux est composé de pores cylindriques, le rayon de pore r auquel accède le mercure sous une pression donnée devient calculable. La relation suivante permet de déterminer le rayon d'un pore correspondant à une pression de mercure donnée :

$$P_c = \frac{2\gamma}{r} \cos \alpha \quad (\text{Equation 3-2})$$

où P_c est la pression capillaire qui correspond à la pression d'injection de mercure, γ est la tension superficielle de mercure, cette valeur est de 0.485 N/m et α est l'angle de mouillage du mercure (130°).

La porosimétrie mercure permet ainsi d'obtenir la distribution de taille de pores. Toutefois, la mesure de rayon de pore est limitée : de 3 à 7500nm environ en raison de la limite haute de pression d'injection du mercure (200MPa correspond à un rayon de 3nm). Les pores inférieurs à 3 nm ne sont donc pas pris en compte dans les mesures par MIP. La mesure permet d'obtenir une courbe donnant le volume de pores en fonction du rayon r , représentant la distribution de la taille des pores. Le cumul des volumes de chaque famille de pores permet de calculer la porosité totale connectée totale. On en déduit également, les diamètres médian et moyen des pores ainsi que la surface spécifique du matériau.

III.2.2 Surface spécifique et distribution de taille de pores

La surface spécifique d'un solide est égale au rapport entre l'aire de la surface accessible à un liquide et la masse du solide. Elle s'exprime en m²/g. La surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre moyen des pores. Les gros pores ayant une surface spécifique plus faible, que les petits pores, deux matériaux ayant la même valeur de porosité totale, peuvent avoir des surfaces spécifiques très différentes (cf. figure 2-7).

La valeur de la surface spécifique des matériaux est importante dans le cadre de notre étude. En effet, ce travail repose sur le fait que les normes de caractérisation existantes ne sont pas appropriées vis-à-vis du scénario de valorisation, en ce sens qu'elles modifient, ou ne prennent pas compte, des surfaces d'échange réelles entre le matériau à tester et le fluide percolant. Il est donc primordial de mesurer la surface spécifique du matériau puisque, selon notre approche, les relargages en polluants devraient être directement liés au rapport entre la surface d'échange et la masse de fluide percolant.

La porosimétrie mercure donne la distribution de taille de pores et la surface spécifique du matériau, comme nous l'avons expliqué précédemment. Une autre méthode souvent utilisée pour mesurer la surface spécifique est la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (théorie B.E.T) par adsorption d'azote, la méthode Barrett, Joyner et Halenda (méthode B.J.H) en revanche est largement utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores par créer un phénomène de condensation capillaire. Les mesures B.E.T et B.J.H ont été effectuées par le laboratoire de chimie de l'Ecole Centrale de Lille sur des

échantillons monolithiques de chaque formulation. L'appareil utilisé était un ASAP 2010M n° série 884.

Basée sur la théorie de Langmuir qui a élaboré le concept de couche mono-moléculaire à partir de l'adsorption chimique, la théorie B.E.T repose sur l'adsorption physique des gaz sur les surfaces solides. Le principe consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbé physiquement sur la surface d'un solide, en fonction de la pression de gaz, et à calculer la quantité de gaz adsorbé dans une couche mono-moléculaire. Les mesures s'effectuent généralement avec un gaz inerte tels que N₂, Ar ou Kr. On peut ainsi admettre qu'il n'y a pas de chimi-sorption, mais uniquement de la physi-sorption [TOURNIER 2001]. Le schéma (Figure 3-15) illustre le principe décrit précédemment. Lorsque la surface A du monolithe est complètement recouverte d'une couche de

molécules adsorbées, en connaissant la quantité d'adsorbable n_m^a nécessaire pour recouvrir la surface du monolithe d'une couche mono-moléculaire et l'aire σm occupée par une molécule adsorbée à la surface du monolithe recouvert d'une couche mono-moléculaire, la surface spécifique est écrite par l'équation suivante :

$$a = \frac{A}{m^s} = \left(\frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m \quad (\text{Equation 3-3})$$

Ici m^s représente la masse de l'adsorbant et N_A est la constante d'Avogadro [ROUQUEROL].

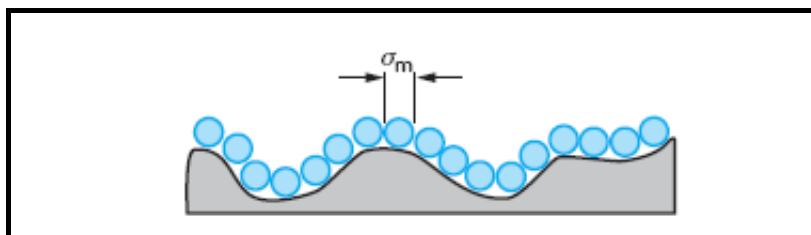


Figure 3-15. Principe de la mesure de la surface spécifique d'un adsorbant [ROUQUEROL]

Basée sur la loi de Kelvin, la méthode B.J.H consiste à analyser pas à pas les isothermes adsorption-désorption d'azote. Cette théorie suppose que les parois des pores sont cylindriques, aussi que la condensation capillaire se produit dans les mésopores par recouvrir une couche multimoléculaire [ROUQUEROL]. La distribution volumique des mésopores est classiquement calculée à partir de la branche de désorption d'azote pour des pressions relatives p/p_0 en reliant au rayon de Kelvin r_k et l'épaisseur de la couche adsorbée [GAUDICHET 2005].

III.2.3 Caractérisation minéralogique

La caractérisation chimique et minéralogique des matériaux étudiés est importante car l'analyse du comportement au relargage des polluants repose principalement sur les quantités initialement présentes dans le matériau et leur forme originale (c'est-à-dire la minéralogie du matériau). Tous les matériaux ont été caractérisés: le grès de Fontainebleau, les matériaux routiers, ainsi que leurs différents constituants (ciment ROC SG et sédiment traité NOVOSOL®). Les échantillons ont été préparés et conditionnés au laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Centrale de Lille et la caractérisation minéralogique et chimique a été réalisée par le BRGM. Les échantillons pulvérulents (ciment et STN) ont été conditionnés par lots de 5g minimum après homogénéisation. Des tranches issues du tronçonnage des échantillons cylindriques ont été employées pour la caractérisation des matériaux massifs.

Différentes méthodes ont été employées par le BRGM pour la caractérisation: La microscopie électronique à balayage (MEB), la Microsonde électronique (MSE), la Diffraction de Rayon X (DRX), et l'analyse chimique globale par fluorescence X (FluoX) et ICP-AES.

III.2.3.a Analyse chimique globale

Le but de l'analyse chimique est d'évaluer les quantités d'éléments présentes dans les solides. Les éléments majeurs ont été dosés sous formes d'oxydes par spectrométrie de fluorescence X (Philips PW2400, séquentiel). Les échantillons monolithiques ont été broyés à 80µm par la technique des « perles » à 1000°C (ajout d'un fondant). L'incertitude de mesure estimée pour les éléments majeurs est de 2% (en masse) pour le grès de Fontainebleau et de 5% (en masse) relative en milieu de gamme pour les formulations routières et les constituants (ciment et STN). Les éléments traces ont été dosés par analyse multi-élémentaire par ICP-AES après frittage à 450°C et attaque chimique totale par Na₂O/HCl. La précision moyenne est de l'ordre de 10% en milieu de gamme. Le soufre total et le carbone total ont été analysés au Lecco. Le principe de cette mesure consiste à analyser, par infrarouge non dispersif, les gaz (CO₂, SO₂) issus de l'attaque spécifique des échantillons : oxydation sous O₂ à 900°C pour dosage du carbone total et du soufre total. Tous les résultats sont exprimés sur produit sec. Le tableau ci-dessous résume les méthodes employées en fonction de la nature des éléments à analyser pour caractériser les échantillons.

Eléments	Méthodes
Al ₂ O ₃ , CaO, Fe ₂ O ₃ t, K ₂ O, MgO, MnO, Na ₂ O, P ₂ O ₅ , SiO ₂ , TiO ₂	Spectrométrie de fluorescence X
S.t (Soufre total)	Combustion
C.mi (Carbone minéral)	Méthode volumétrique NF ISO 10693 (juin-95)
C.t (Carbone total)	NF ISO 10694 (juin-95)
Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Y, Zn, Zr	analyse multi-élémentaire par ICP-AES

Tableau 3-8. Méthodes d'analyses chimiques des solides étudiés

III.2.3.b Diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffractométrie des rayons X sur poudre permet d'identifier les phases minérales cristallisées et d'estimer leurs proportions. Cette technique est surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5%, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases. La fraction phylliteuse des échantillons est déterminée par diffractométrie des rayons X à partir de lames orientées normales, glycolées pendant 48 heures en tension de vapeur puis chauffées à 490°C pendant 4 heures. Les proportions sont estimées à partir de l'aire des pics. Les phases amorphes ne sont pas détectées.

Le diffractomètre utilisé est un SIEMENS D5000 automatisé équipé d'un monochromateur, en utilisant la radiation K α 1 du cobalt ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$). Le balayage est limité dans les angles de 4 à 84°2 θ pour les échantillons poudres et de 2 à 36°2 θ pour les lames orientées, à la vitesse de 0.02°2 θ /s. Le temps de comptage est de 10 secondes par pas pour les poudres et de 2 secondes par pas pour les lames orientées. Les diagrammes ont été indexés à l'aide du logiciel DIFFRAC^{plus} associé à la base de données J.C.P.D.S.

III.2.3.c Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) des solides ont été acquis à l'aide d'un spectromètre Brucker Equinox IFS55, équipé d'un détecteur DTGS et d'une source pour le moyen infrarouge. Les spectres ont été enregistrés en transmission sur des pastilles réalisées avec des mélanges contenant de l'ordre de 0.8mg d'échantillon dispersé dans environ 150mg de KBr. Le domaine spectral est $4000 - 350\text{cm}^{-1}$, la résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et le nombre de scans par spectre est de 32.

III.2.3.d Micro-caractérisation : MEB et MSE

La micro-caractérisation a été réalisée, dans cette thèse, par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) et par microsonde électronique (MSE). Le but de cette micro-caractérisation est de compléter les données de DRX en confirmant la présence des phases majeures cristallisées identifiées, en déterminant d'autres phases (amorphes ou minoritaires) ainsi que la distribution des éléments traces, notamment les métaux. La micro-caractérisation n'a été effectuée que sur les formulations routières.

Les échantillons ont été observés en sections polies (de l'ordre de $1\text{ à }2\text{ cm}^2$) après inclusion dans une résine époxy et polissage.

Une microsonde électronique (Cameca SX50) a ensuite été utilisée pour réaliser des micro-cartographies élémentaires des éléments Ca, P, Fe, Si et Zn. Les cartographies élémentaires ont été enregistrées avec un pas de $4\text{ }\mu\text{m}$, un potentiel d'accélération de 15 kV et un courant de faisceau stabilisé à 14 nA.

III.2.4 Mesure de la perméabilité

La mesure de perméabilité apparente et intrinsèque des matériaux routiers est réalisée au laboratoire de Génie Civil de l'ECL. Les échantillons ont été séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à obtention d'un poids constant avant d'être soumis à l'essai de perméabilité. Le protocole de mesure est détaillé dans les travaux de H. LOOSVELDT et al. sur les mesures de perméabilité au gaz et à l'eau de matériaux cimentaires [LOOSVELDT 2002]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, seule la perméabilité au gaz des matériaux routiers a été mesurée en raison de la réactivité de nos matériaux avec l'eau. Les figures 3-16 et 17 présentent un schéma de principe de l'essai de perméabilité au gaz en cellule et une photo du panneau de mesure utilisé.

Les essais sont réalisés dans une cellule hydrostatique. L'échantillon cylindrique est placé dans une jaquette en Viton sur l'embase inférieure, afin de le protéger du fluide de confinement. Un confinement est appliqué sur la jaquette par une huile hydraulique (HF95Y Enerpac®) dont la pression est fixée par une pompe manuelle (Enerpac®) ou automatique (Gilson®). Cette pression de confinement assure un écoulement unidimensionnel de fluide au travers de l'échantillon. Un manomètre est connecté avec l'embase supérieure afin de lire la pression de confinement. Le gaz, ici de l'argon (considéré comme un gaz parfait) est injecté via un réservoir tampon de volume connu.

Les matériaux routiers étant assez peu perméable à l'eau, une pression d'injection importante est nécessaire pour assurer les débits voulus lors des essais de percolation. Il en résulte la nécessité d'appliquer une pression de confinement élevée (elle doit toujours être supérieure à celle d'injection). Les matériaux routiers étant déformables et poreux, cette grande pression de confinement risque d'écraser et fermer le volume poreux et ainsi diminuer la perméabilité du matériau testé. On initie alors un cercle vicieux qui consiste, pour conserver le débit d'injection, à augmenter la pression d'injection, ce qui nécessite une augmentation de la pression de confinement qui va réduire la perméabilité du matériau... De ce fait, pour tous les essais de mesure de perméabilité et de percolation

ascendante, les échantillons de matériaux routiers (MCS et NMCS) ont été encapsulés dans un tube acier (Figure 3-18) pour que la pression de confinement appliquée durant l'essai ne comprime pas directement le matériau et ne ferme pas la porosité de celui-ci. Le diamètre extérieur du tube acier est de 65mm (il est fixé par les dimensions de l'embase de la cellule de mesure), mais son diamètre intérieur peut être adapté aux différents échantillons testés. Pour les échantillons MCS dont le diamètre est de 37mm, un tube de 10mm d'épaisseur est utilisé ; pour les formulations NMCS, l'épaisseur du tube n'est que de 4mm. Une colle est utilisée pour lier l'échantillon au tube acier. De l'Araldite progressive de la marque Bostik® a été employée.

L'efficacité du dispositif a été validée par des mesures de perméabilité. En effet, des mesures de perméabilité ont été réalisées sur des échantillons avec et sans encapsulage. Pour une même pression de confinement, on observe une différence de perméabilité d'un facteur 10. De plus, les échantillons encapsulés ont été testés sous différentes pressions de confinements. Les résultats montrent que les échantillons encapsulés ne sont pas sensibles au confinement (pas de modification de leur perméabilité), tandis que les échantillons non encapsulés voyaient leur perméabilité diminuer avec l'augmentation de la pression de confinement.

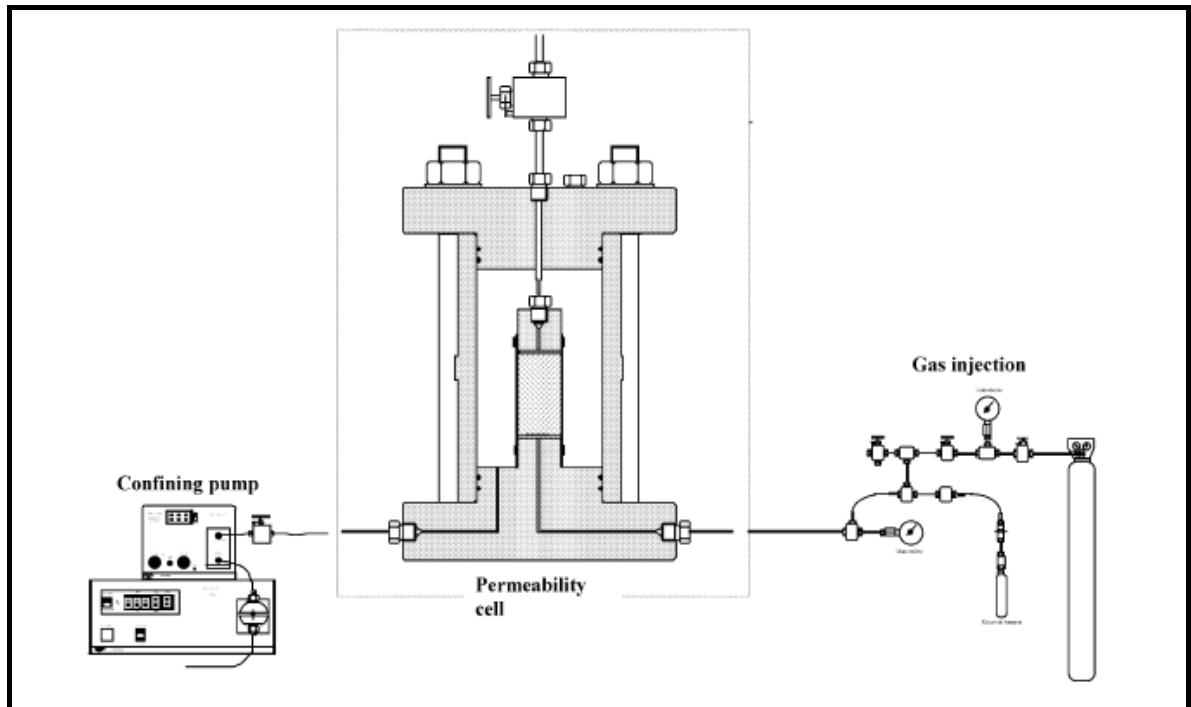


Figure 3-16. Schéma de principe de l'essai de perméabilité au gaz en cellule [LOOSVELDT 2002]



Figure 3-17. Panneau mobile utilisé pour la mesure de la perméabilité



(a).



(b).

Figure 3-18. Echantillon MCS-10 (a) et NMCS-0 (b) encapsulé dans tube acier

Le protocole de mesure de la perméabilité des matériaux MCS est le suivant:

- Une pression d'injection (P_i) de gaz est appliquée sur l'échantillon via un réservoir tampon.
- Un temps de stabilisation permet l'obtention du régime permanent. La pression de sortie est égale à la pression atmosphérique.
- On enregistre la chute de la pression initiale dans le réservoir tampon P_i jusqu'à une pression finale P_f durant un temps Δt . Cette chute de pression $\Delta P_i = P_i - P_f$ doit être suffisamment faible devant la pression initiale, pour permettre de se placer dans

l'hypothèse d'un écoulement en régime permanent. Le débit volumique du gaz est calculé par l'équation suivante :

$$Q_v = \frac{V_r \Delta P_i}{P_m \Delta t} \quad (\text{Equation 3-4})$$

où V_r est le volume du réservoir tampon (en m^3), P_m est la pression d'injection moyenne, exprimée en Pascals, est donnée par :

$$P_m = P_i - \frac{\Delta P_i}{2} = \frac{P_i + P_f}{2} \quad (\text{Equation 3-5})$$

L'application de la loi de Darcy nous permet d'obtenir la perméabilité apparente au gaz selon l'équation suivante :

$$K_{app} = \frac{\mu Q_v}{A} \frac{2LP_m}{(P_m^2 - P_a^2)} \quad (\text{Equation 3-6})$$

Où μ est la viscosité du gaz (pour l'argon, $2.2 \cdot 10^{-5}$ Pa.s), L est la longueur d'échantillon (m), A est la surface de la section droite (m^2) et P_a est la pression atmosphérique (Pa).

La méthode présentée ci-dessus permet de mesurer la perméabilité apparente du matériau. La perméabilité intrinsèque est mesurée au gaz, en réalisant au moins trois mesures de perméabilité apparente à trois pressions d'injection différentes. En traçant l'évolution de la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne d'injection, on détermine du même coup la valeur de la perméabilité intrinsèque et le coefficient de Klinkenberg.

Le protocole de mesure des échantillons NMCS est sensiblement différent. En effet ils sont beaucoup plus perméables que les échantillons MCS. Si on applique le protocole de mesure précédent, la décroissance de la pression dans le réservoir tampon est beaucoup trop rapide pour être utilisable. Le débit volumique est donc directement mesuré au moyen d'un débitmètre massique de la marque Bronkhorst. On peut alors utiliser directement l'équation 3-6 pour calculer la perméabilité du matériau en prenant $P_m = P_i$ puisque la pression d'injection est constante tout au long de l'essai.

III.3 Campagne d'essais mécaniques sur matériaux routiers

Les essais mécaniques sur les matériaux routiers MCS et NMCS sont de deux types : essai en compression simple afin de déterminer le module élastique ou module d'Young E et la résistance à la compression (R_c) ; essai de traction par fendage afin de mesurer la résistance à la traction (R_t) du matériau. Les essais mécaniques ont été réalisés au laboratoire Génie Civil de l'ECL sur une presse électromécanique Zwick, d'une capacité de 250 kN, pilotable en force ou en déplacement. Un minimum de trois échantillons de chaque formulation a été testé pour obtenir les valeurs moyennes qui seront présentées dans les paragraphes suivants.

III.3.1 Essai de compression simple

Les essais de compression simple et de traction par fendage sur les formulations MCS ont été réalisés sur les échantillons cylindriques de 37mm de diamètre et de 70mm de hauteur. Les échantillons ont été rectifiés pour garantir une bonne géométrie. Une rotule a tout de même été placée entre l'échantillon et le plateau supérieur afin de rattraper d'éventuels défauts de parallélisme.

La déformation longitudinale des échantillons a été mesurée au moyen de quatre LVDT (référence D6/01000A, de la marque RDP). Les LVDT sont liés à l'échantillon au moyen de 2 colliers en aluminium espacés de 30mm (cf Figure 3-16). Le pilotage de la presse est réalisé au moyen du logiciel TestXpert développé par Zwick. L'acquisition des LVDT et du capteur de force de la presse est réalisé au moyen d'un boîtier de conditionnement de la marque National Instrument. L'enregistrement des données et l'interface utilisateur a été réalisée au laboratoire au moyen du logiciel Labview®. La figure 3-17 présente le schéma de principe du dispositif d'essai de compression simple.

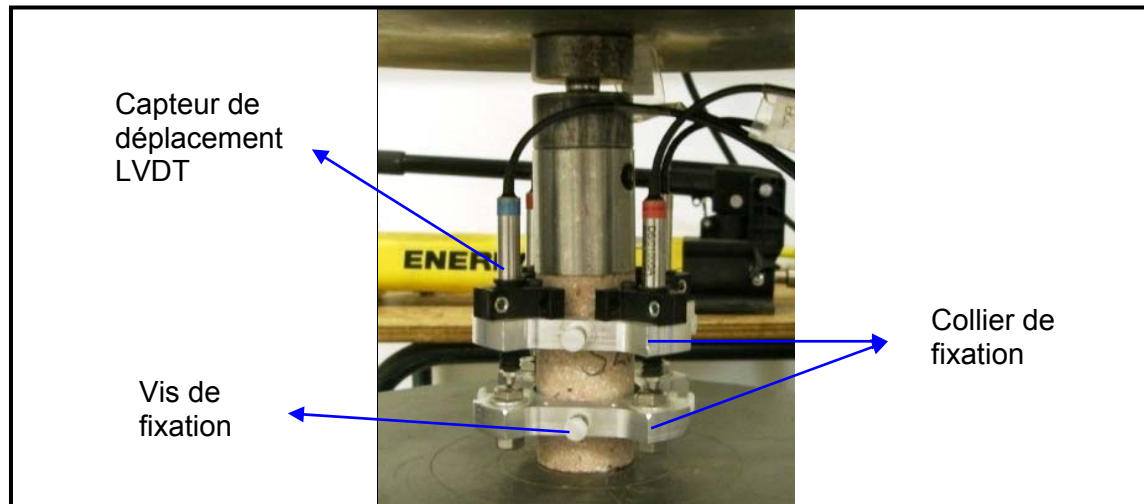


Figure 3-19. Essai de compression simple sur un échantillon de la formulation MCS : on distingue les LVDT, les colliers de fixation et la rotule

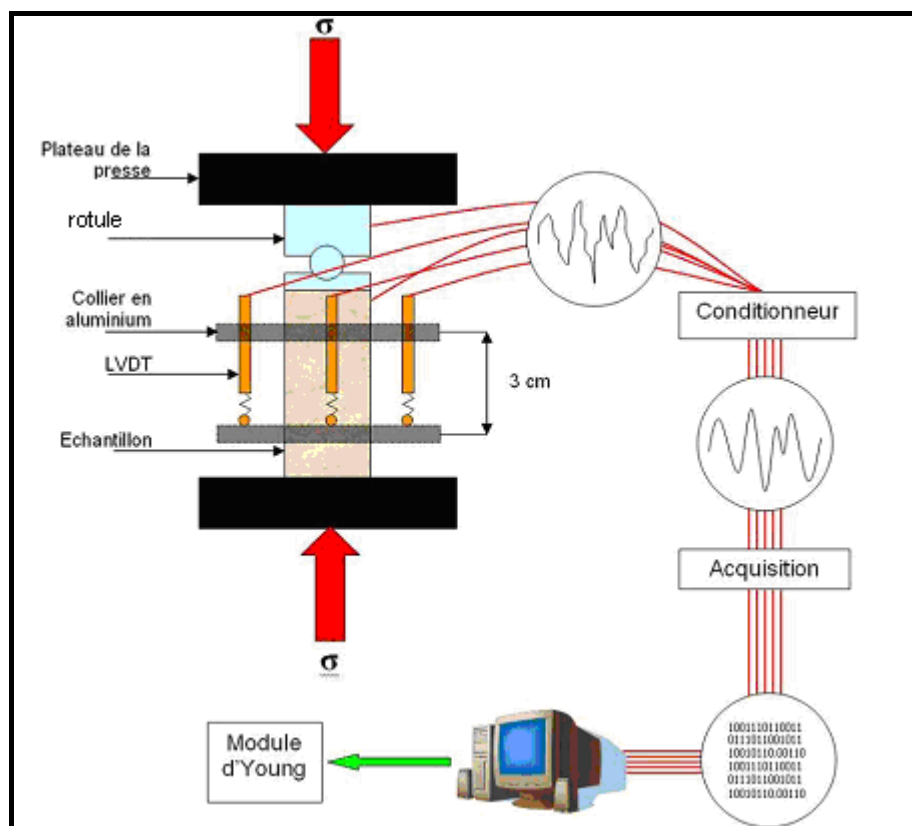


Figure 3-20. Schéma du principe de dispositif d'essai de compression simple [AGOSTINI 2006]

Le principe d'essai de compression simple sur échantillon cylindrique respecte le protocole défini par le laboratoire centrale des Ponts et Chaussées LCPC [BOULAY 1999] [TOUTLEMONDE 1999] [TORRENTI 1999] en prenant certaines adaptations :

- Un soin particulier est apporté au centrage de l'échantillon sur le plateau de chargement.
- La presse est pilotée en déplacement à une vitesse de $2\mu\text{m/s}$.
- Un échantillon est soumis à la charge jusqu'à la rupture d'échantillon pour évaluer sa résistance en compression R_c . Cette pré-évaluation a le but pour déterminer de la charge maximale à employer pour déterminer le module d'Young E .
- Le module d'Young est mesuré en réalisant trois cycles de charge/décharge. La charge maximale (σ_{\max}) des cycles est limitée à bien inférieure à R_c et la charge minimale (σ_{\min}) ne peut pas être inférieure à $0.05R_c$. La courbe d'évolution en contrainte-déformation σ - ε est enregistrée et tracée. La valeur du module élastique (GPa) est la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation lors de la troisième décharge, soit $E = \frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\varepsilon_1}$. Ici, σ_1 représente la contrainte axiale (MPa), ε_1

est la déformation axiale (μm). La figure 3-21 donne un exemple de courbe de contrainte-déformation obtenue sur un échantillon de MCS0 afin d'évaluer son module d'Young.

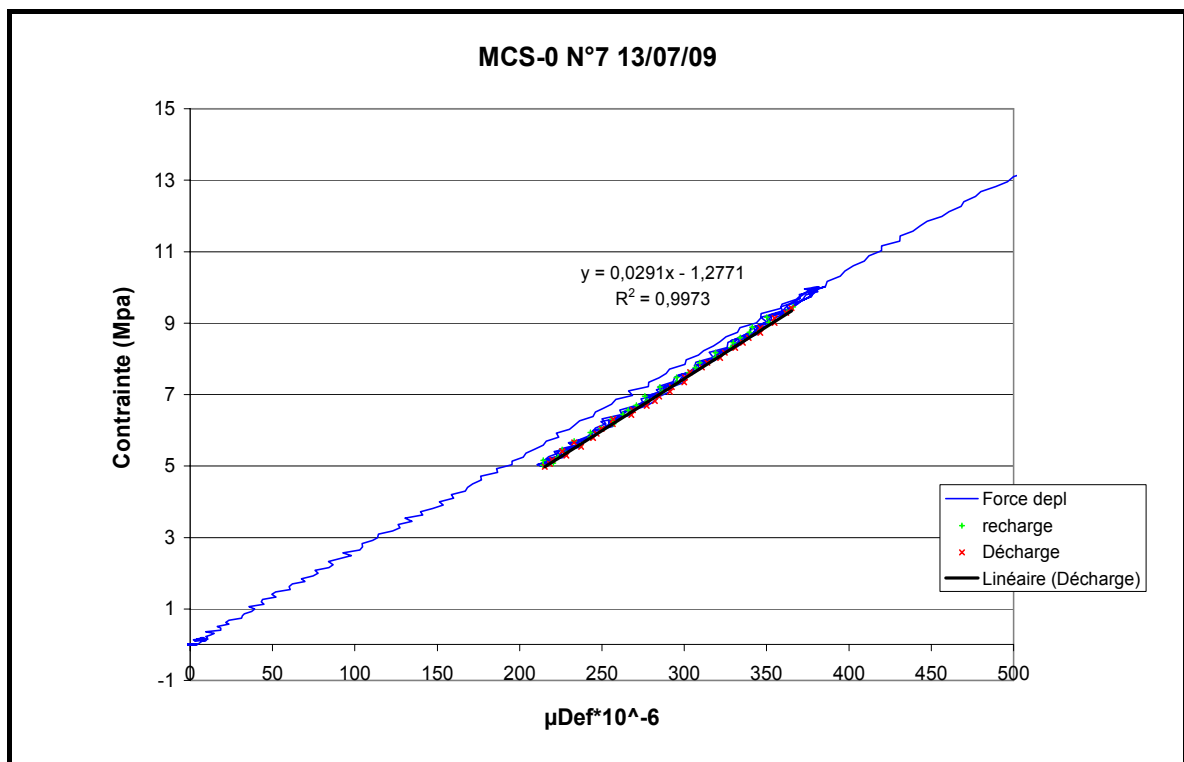


Figure 3-21. Courbe d'évolution de contrainte en fonction de la déformation lors d'un essai de compression simple sur la formulation MCS-0

- L'essai se poursuit à la même vitesse de déplacement jusqu'à la rupture de l'échantillon pour obtenir la résistance à la compression R_c (MPa).

Les essais de compression simple sur les échantillons de la formulation NMCS suivent le même protocole. En revanche le mode de mesure de la déformation diffère. Le diamètre des échantillons ne permet pas d'utiliser les colliers de LVDT. Des jauges de déformation sont donc utilisées.

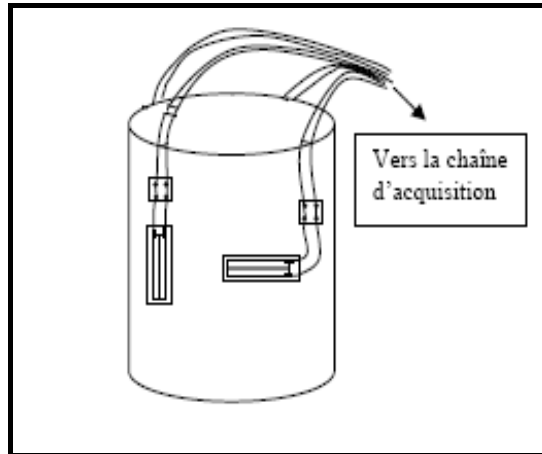


Figure 3-22. Principe d'installation des jauges et câblage [YURTDAS 2003]

Avant le collage des jauges, la surface d'échantillon est traitée en remplissant les trous ou vides superficiels en appliquant une résine (PC-12, Kyowa®). Un polissage de la résine est réalisé après séchage au moyen de papier de verre. Chaque échantillon de la formulation de NMCS est équipé de trois jauges de déformation (strain gauges, PFL-20-11-1L, TML®). Les jauges sont collées en utilisant une colle instantanée (strain gauges adhesive, CN-E, TML®). Comme pour les essais avec LVDT, l'acquisition des jauges est réalisée au moyen d'un module de conditionnement National Instrument et d'une interface Labview®.

III.3.2 Essai de traction par fendage

La résistance à la traction est un paramètre plus important que la résistance à la compression pour une couche d'assise traitée aux liants hydrauliques semi rigide. Pour les chaussées souples, autrement dit les chaussées non traitées (sans liant hydraulique), les déformations verticales sont les plus importantes. En revanche, pour les chaussées à assise traitée, lorsqu'elles sont mises sous pression, les déformations horizontales sont les plus importantes, la plupart des déformations verticales sont reprises par la couche de sol (cf. figure 3-23).

L'essai de traction par fendage, également appelé essai brésilien, a pour but de déterminer la résistance à la traction d'un échantillon cylindrique. Les échantillons utilisés sont identiques à ceux utilisés pour les essais de compression simple. Le principe est de placer l'échantillon horizontalement entre les deux plateaux de la presse. Deux bandes de contreplaqué assurent un contact homogène entre l'échantillon et les plateaux de la presse. Le pilotage de l'essai s'effectue en contrainte à 0.05MPa/s [DUPAIN 2000]. La charge est appliquée jusqu'à rupture de l'échantillon. L'ensemble du dispositif est présenté dans la figure 3-24. Les bandes de contreplaqué et le faciès de rupture apparaissent dans la figure 3-25.

La résistance à la traction est déterminée par l'équation suivante :

$$R_t = \frac{2P}{\pi DL} \quad (\text{Equation 3-8})$$

Où P est la charge appliquée en Newton, D et L (mm) expriment respectivement le diamètre et la longueur de l'échantillon.

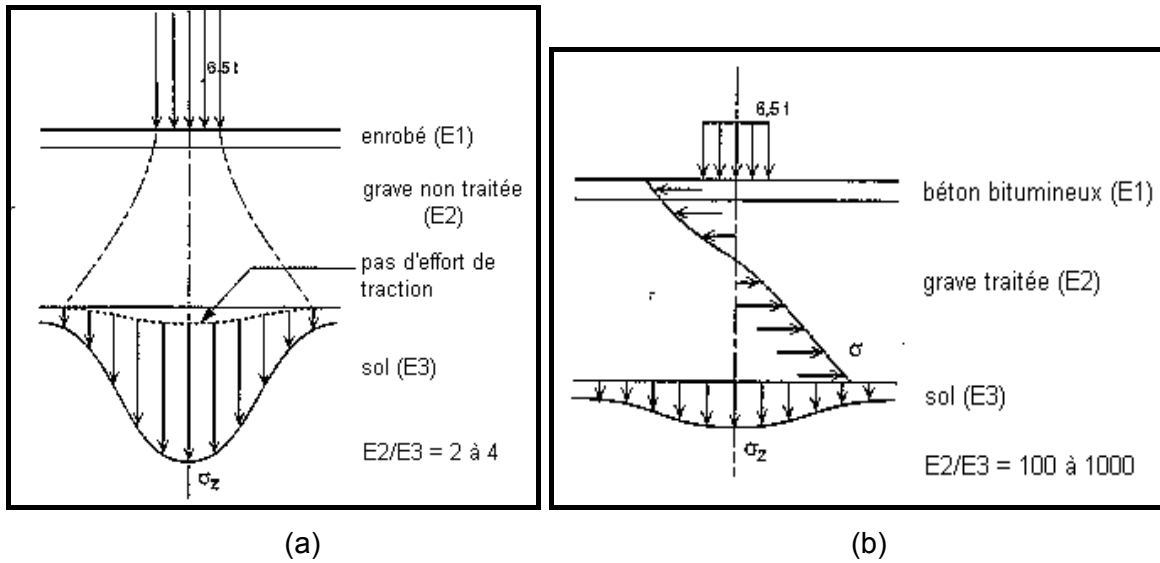


Figure 3-23. Répartition des contraintes dans une chaussée souple (a) et semi rigide (b) [BROSSEAUD]

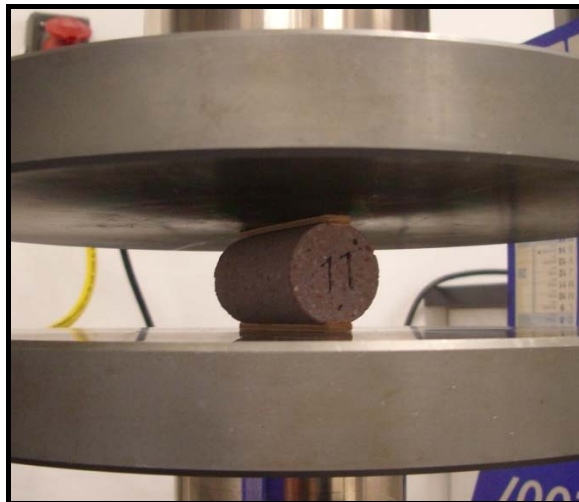


Figure 3-24. Dispositif d'essai de traction par fendage sur presse

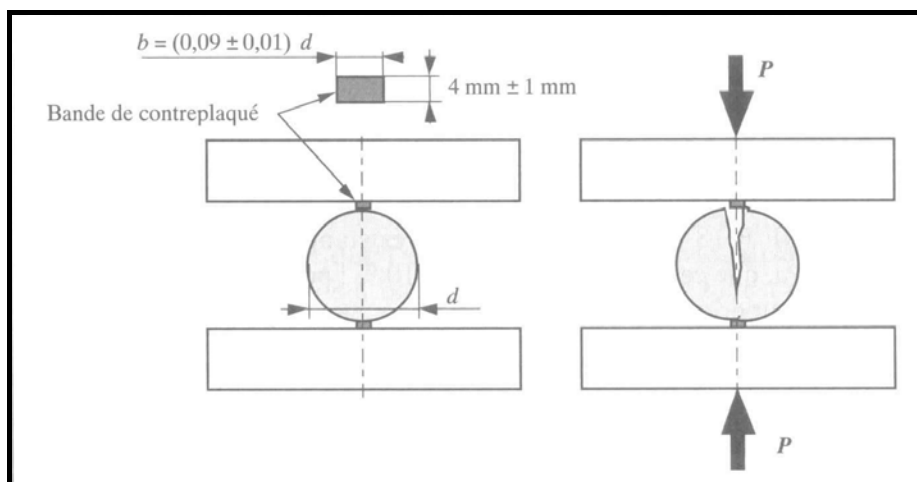


Figure 3-25. Positionnement des bandes de contreplaqué et rupture typique d'un essai de traction par fendage [DUPAIN 2000]

III.4 Conclusions

Le troisième chapitre présente la conception des matériaux étudiés, et les moyens de caractérisation physique, chimique et minéralogique et les protocoles d'essais de caractérisation mécanique des matériaux routiers.

Deux classes des matériaux ont été considérés dans ce chapitre, il s'agit du grès de Fontainebleau, utilisé comme matériau témoin pour la mise au point de l'essai de percolation, et les matériaux routiers qui font l'objet de la caractérisation par percolation ascendante. Les matériaux routiers se composent de deux lots. Les quatre formulations du 1^{er} lot sont basées sur la formulation du mortier normal, dans lequel différents pourcentages massiques de sédiment ont été incorporés (de 0 à 50%). Pour se rapprocher des formulations classiques routières, la formulation du 2^{ème} lot s'appuie sur la formulation adoptée par Eurovia pour réaliser la route de démonstration baptisée Demoroute à Dombasle. Ce 2^{ème} lot est composé de trois formulations, dont les teneurs massiques en sédiment traité NOVOSOL[®] évoluent de 0 à 30%. La variation de la quantité du sédiment incorporé permet d'obtenir des matériaux ayant des teneurs en éléments traces, des porosités et des surfaces spécifiques différentes afin d'évaluer l'impact des propriétés hydrodynamiques sur le relargage en éléments traces. Les échantillons de grès ont été obtenus par carottage et tronçonnage. Le 1^{er} lot de matériaux routiers a été mis en œuvre dans un coffrage métallique avant d'être mûri sous eau durant 28 jours. Des échantillons cylindriques ont ensuite été prélevés dans les poutres puis séchés pour bloquer la maturation. Les échantillons du 2^{ème} lot ont eux été moulés sous pression statique, avant d'être mûris en enceinte climatique à humidité relative et température contrôlées.

Les matériaux étudiés ont été soumis à une caractérisation complète. Nous avons détaillé dans ce chapitre le matériel et les protocoles employés pour la caractérisation physique, chimique et minéralogique. Il s'agissait de pouvoir déterminer la porosité, la distribution du volume de pore et la surface spécifique des matériaux. La porosité a été évaluée par saturation sous eau (ou sous éthanol) et par porosimétrie mercure. La surface spécifique et la distribution de taille de pores ont été testées par MIP. La caractérisation minéralogique est réalisée par analyse chimique globale et DRX et la micro-caractérisation par analyse MEB et MSE. La perméabilité qui caractérise le comportement hydraulique du matériau et permet de décider de l'intérêt de réaliser un essai de percolation a également été mesurée selon un protocole décrit dans ce chapitre. Enfin, une caractérisation mécanique a permis de déterminer le module élastique, la résistance à la compression simple et à la traction.

Ce chapitre ne présente que la fabrication des matériaux et les protocoles d'essai employés. Les résultats des essais mécaniques et de la caractérisation seront présentés dans les quatrième et cinquième chapitres.

Après avoir défini les matériaux de l'étude et les protocoles de caractérisation, nous allons nous intéresser à la mise au point de l'essai de percolation proprement dit. Le chapitre suivant va donc détailler la mise au point du matériel et du protocole d'essai. La mise au point se compose de deux étapes. Une première phase utilisant le grès de Fontainebleau, parce qu'il est non réactif avec le fluide percolant, a permis de concevoir les grandes lignes de l'essai. Le passage aux matériaux cimentaires a nécessité quelques adaptations qui seront détaillées.

Chapitre IV. Mise au point de la cellule et adaptation de l'essai de percolation aux matériaux routiers

IV Mise au point de la cellule et adaptation de l'essai de percolation aux matériaux routiers

Le but de la mise au point de la cellule est de développer un protocole d'essai de percolation ascendante sur monolithe, pouvant être appliqué sur tous les types de matériau monolithique potentiellement polluant. Ce chapitre traite de la description du protocole d'essai proprement dit mais également des mesures associées. Ainsi, nous décrirons l'essai de traçage non réactif nécessaire pour décrire les caractéristiques hydrodynamiques du matériau, la méthodologie d'évaluation du volume mort du dispositif et le traitement des données pour modéliser la courbe expérimentale. Afin de simplifier la mise au point de l'essai, il était préférable d'utiliser un matériau inerte vis-à-vis du liquide percolant pour ne pas entraîner de modification des paramètres hydrodynamiques en cours de mesure. Le grès de Fontainebleau a été choisi pour la simplicité de sa minéralogie (cf. caractérisation minéralogique au paragraphe V.1.3). Le liquide percolant utilisé est de l'eau déminéralisée.

Après avoir mis au point le protocole de l'essai de percolation ascendante, cet essai est utilisé sur les matériaux routiers monolithiques. La réalisation de ces matériaux monolithiques a été décrite dans le chapitre précédent. Leur caractérisation chimique et minéralogique a fait l'objet du paragraphe V.1.3. Cette caractérisation indique que ces matériaux contiennent différents éléments polluants. L'évaluation de l'impact environnemental de ces matériaux passe par une analyse des polluants relargués. Ainsi, il a été nécessaire de concevoir un dispositif permettant la collecte des lixiviats dans des conditions permettant une analyse fiable. L'adaptation de l'essai de percolation ascendante au cas des matériaux cimentaires fait également l'objet de ce chapitre. Nous avons vu précédemment que les caractéristiques hydrodynamiques du matériau pouvaient avoir un rôle important sur le relargage des polluants. La mise au point du protocole de traçage non réactif sera décrite dans ce chapitre. Ce protocole permet d'obtenir une courbe de conductivité du percolat en cours d'injection du traceur. Le code PhreeqC permet notamment d'interpréter cette courbe de conductivité pour accéder aux caractéristiques hydrodynamiques. Le modèle utilisé pour interpréter les courbes ainsi que les principaux paramètres utilisés dans le code seront également présentés dans ce chapitre.

IV.1 Mise au point – essai de percolation sur le grès de Fontainebleau

La phase de mise au point sur le grès de Fontainebleau devait permettre de concevoir le dispositif expérimental (choix des raccords, des dispositifs de mesure tels que la sonde conductivité, dimensionnement des tubulures et de la cellule de circulation...), de mettre au point le protocole de traçage non réactif et de valider le modèle utilisé pour la description des paramètres hydrodynamiques.

IV.1.1 Description du dispositif utilisé pour l'essai de percolation ascendante

L'actuelle norme européenne prEN 14405 définit un essai de percolation à écoulement ascendant visant à déterminer le comportement à la lixiviation des déchets granulaires en conditions de percolation normalisée. Le dispositif expérimental de cet essai est composé d'une colonne en verre ou en plastique, d'une pompe volumétrique réglable, d'une balance, d'un conductimètre, d'une bouteille en verre ou en plastique destinée à la collecte des éluats, des filtres et pré-filtres pour la colonne [CEN 2002-14405]. Le dispositif d'essai de percolation ascendante sur matériau monolithique utilisé dans ce travail de thèse est basé sur celui décrit par la norme actuelle. Les principales différences portent sur l'utilisation d'une cellule de confinement hydrostatique en lieu et place de la colonne ; la pompe a été adaptée aux débits et aux pressions visées ; une

cellule de circulation permettant la mesure en ligne de la conductivité a été positionnée en sortie de cellule ; enfin, le matériau étudié étant monolithique, les pré-filtres amont et aval ont été supprimés. La figure 4-1 présente un schéma de principe de l'essai de percolation ascendante sur le grès de Fontainebleau.

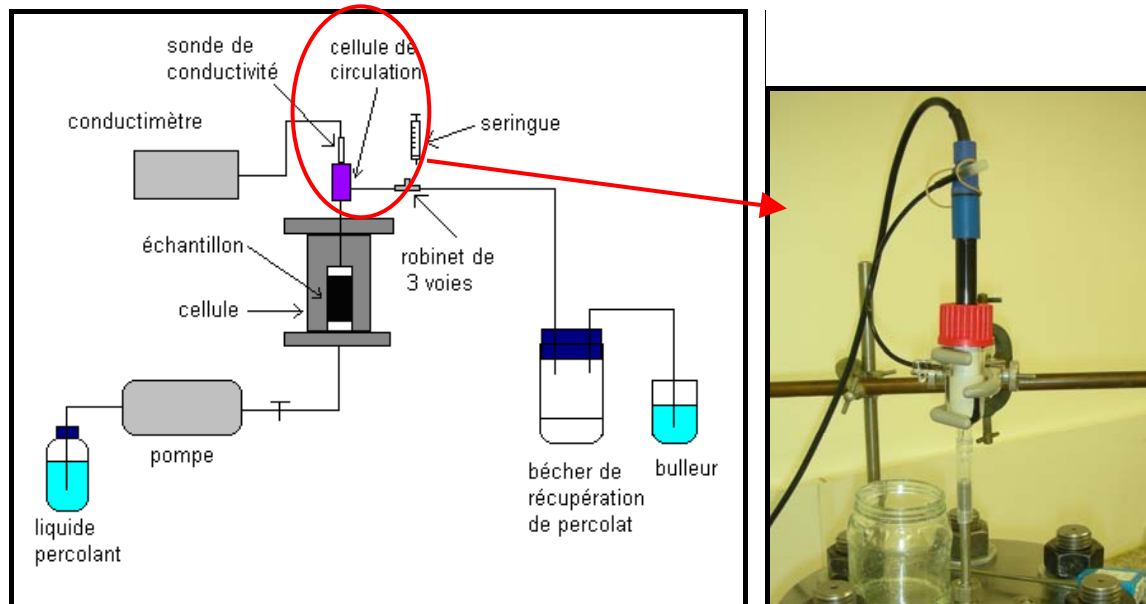


Figure 4-1. Schéma de principe de l'essai de percolation ascendante sur matériau de référence et détail de la cellule de circulation

La cellule d'essai utilisée dans ce dispositif, est une cellule de mesure utilisée au laboratoire de Génie Civil de l'ECL pour la réalisation d'essais de perméabilité sous confinement. Une description détaillée de cette cellule a été donnée dans le paragraphe III.2.4. Le confinement est assuré par une huile hydraulique Enerpac®, dont la pression est réglée au moyen d'une pompe manuelle. Le débit d'injection en liquide percolant est contrôlé par une pompe Gilson® (Type 307). En sortie de cellule, une cellule de circulation en verre est connectée à la tige de drainage. Une sonde de conductivité à 2 pôles en époxy (Radiometer analytical CDC 745-9) est placée dans cette cellule de circulation. Le conductimètre (Radiometer analytical CDM 210) est relié à un ordinateur et assure l'enregistrement en continu de la conductivité tout au long de l'essai.

IV.1.2 Protocole de mesure et traçage

L'essai de percolation sur un échantillon de grès comprend une étape de rinçage de l'échantillon et une étape de traçage non réactif. Le liquide percolant est de l'eau déminéralisée. Le traceur inerte est une solution de KBr à 2 mmol/L. La concentration a été choisie en fonction des caractéristiques de la sonde de conductivité. La donnée d'entrée du modèle utilisé pour l'interprétation des courbes de traçage est la concentration en traceur du percolat à la sortie de l'échantillon. Le suivi de la conductivité du percolat est plus aisé à réaliser en continu que celui de la concentration. La relation liant la conductivité et la concentration de la solution de KBr a donc été définie expérimentalement sous une température ambiante au tour de 25°C. Celle-ci est linéaire (cf. figure 4-2) et permet une évaluation continue de la concentration de traceur en sortie de cellule grâce à la mesure de conductivité. Toutefois, des prélèvements de percolats ont été réalisés afin de valider la relation entre conductivité du percolat et concentration en cours d'essai.

Lors de la mise au point du dispositif et du protocole de traçage, nous avons cherché à évaluer l'influence du débit d'injection sur les paramètres hydrodynamiques.

Trois débits d'injection différents (0.1 mL/min, 0.5 mL/min et 1 mL/min) ont été testés. Le débit d'injection reste constant tout au long de l'essai.

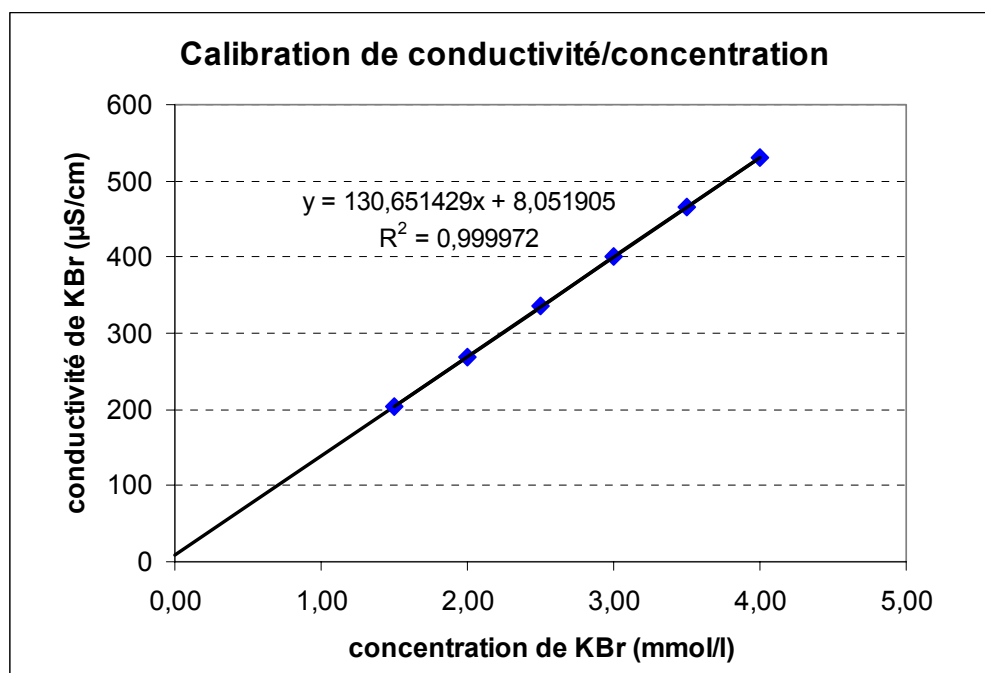


Figure 4-2. Relation conductivité/concentration de solutions de KBr

Avant d'être utilisés, les échantillons de grès de Fontainebleau sont séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse.

La méthodologie est la suivante :

- Une fois l'échantillon de grès monté dans la cellule d'essai, une injection d'eau déminéralisée permet d'éliminer les impuretés présentes dans le réseau poreux et d'obtenir ainsi une valeur de conductivité de référence. Une fois atteinte une valeur stable de conductivité, un 1^{er} prélèvement de percolat est effectué.
- Le traceur inerte (solution de KBr à 2 mmol/L) est injecté jusqu'à obtention, en sortie de cellule, de la conductivité de la solution de traçage originale. Un 2^{ème} prélèvement de percolat est effectué en sortie de cellule.
- De l'eau déminéralisée est de nouveau injectée jusqu'à obtention de la conductivité de référence.

Les échantillons prélevés sont analysés pour vérifier la concordance entre les mesures de conductivité et la concentration réelle de la solution.

IV.1.3 Réglage du volume mort de dispositif

La modélisation des courbes expérimentales à l'aide du code PhreeqC a pour but d'estimer les paramètres hydrodynamiques de l'échantillon. Par ailleurs, elle joue également un rôle essentiel pour la mise au point de l'essai de percolation en permettant de vérifier la cohérence entre les résultats expérimentaux et modélisés, et notamment les données de porosité totale. La méthodologie de programmation dans PhreeqC sera présentée dans le paragraphe IV.2. La courbe représentée sur la figure 4-3, permet d'illustrer un des problèmes rencontrés lors du traitement des données. En effet, la courbe expérimentale est décalée par rapport à la courbe modélisée, obtenue pour une porosité totale en accord avec la porosité mesurée à l'eau (4.45%). Il apparaît que les volumes de tubulures compris entre le réservoir de liquide percolant et l'échantillon ou entre

l'échantillon et la sonde de conductivité (cf. figure 4-4), que nous appellerons respectivement volumes morts amont et aval, sont à l'origine de ce décalage.

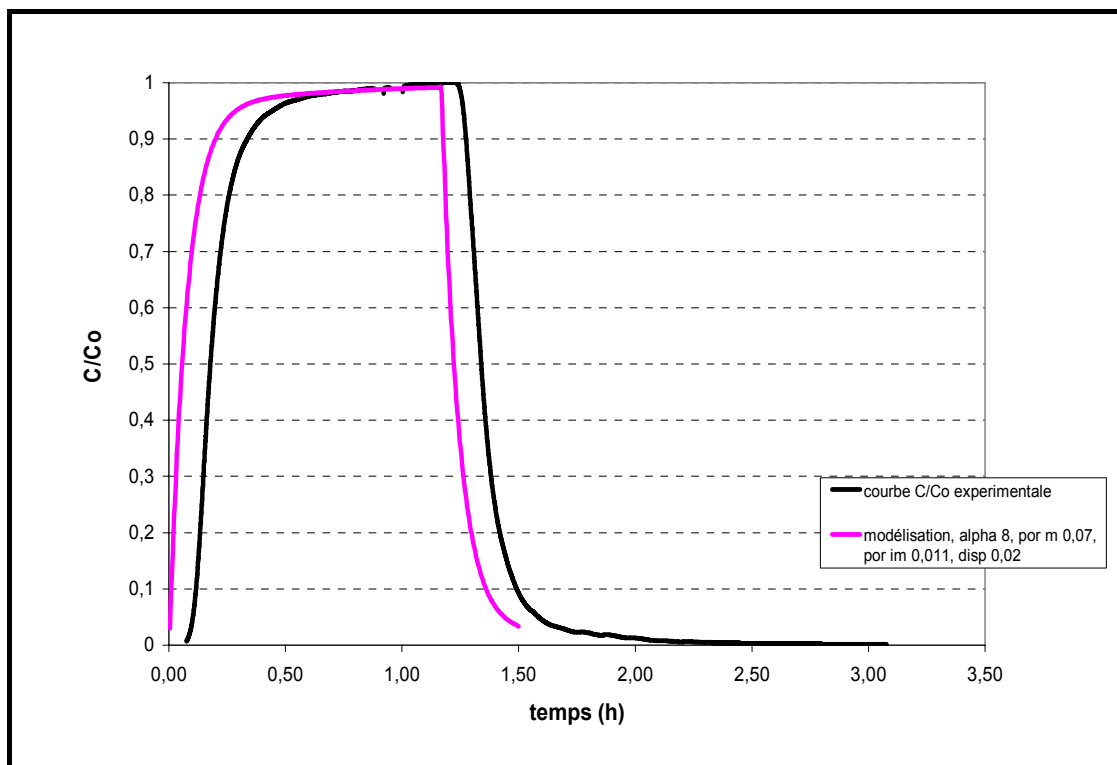


Figure 4-3. Une courbe expérimentale et de modélisation réalisée sur grès de Fontainebleau avec PhreeqC sans régler le volume mort de dispositif

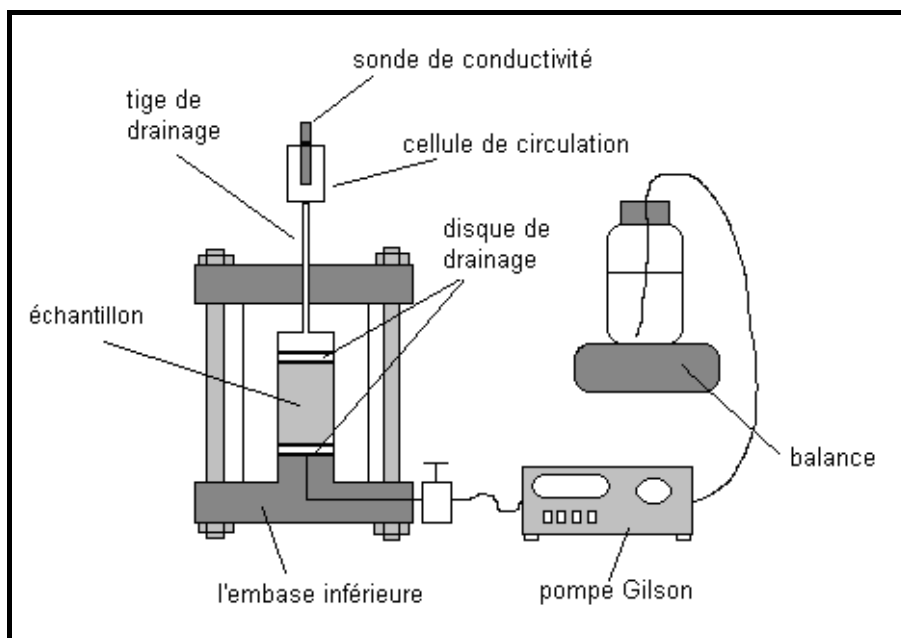


Figure 4-4. Schéma de principe du dispositif

La prise en compte du volume mort est indispensable pour traiter convenablement les courbes expérimentales. Il s'agit donc de pouvoir mesurer précisément le volume mort de chaque partie de dispositif. Deux méthodes de mesure ont été employées : l'injection de bleu de méthylène et mesure sous pression. La méthode de mesure par injection de bleu de méthylène, consiste simplement à injecter le liquide coloré à un débit fixé, puis à

mesurer le temps nécessaire pour voir apparaître la première goutte de colorant à l'autre extrémité du volume à mesurer. La méthode par injection d'eau sous pression, permet d'évaluer plus précisément une partie des volumes morts (ceux que l'on peut soumettre à des pressions élevées, le tube plastique reliant le réservoir de percolant à la pompe ne peut être mesuré de cette manière par exemple). Les volumes à mesurer sont remplis d'air, puis on injecte de l'eau jusqu'à une pression suffisamment élevées (plusieurs centaines de bars) pour que l'on puisse négliger le volume occupé par l'air sous pression. Le volume d'eau injecté donne alors la valeur de la tubulure.

Le tableau suivant présente le détail des volumes morts mesurés sur les différentes cellules utilisées lors de la campagne expérimentale. Chaque cellule est identifiée par un nombre correspondant au diamètre des échantillons qui peuvent être utilisés (37 ou 65 mm) et un numéro permettant d'identifier chaque cellule. La cellule de mesure 37-N°3 a été utilisée pour tous les essais de percolation sur grès de Fontainebleau; pour les essais de percolation effectué sur les échantillons des matériaux routiers dont le diamètre était de 65mm, la cellule 65-N°1 a été employée.

Composant	Cellule 37-N°3 (mL)	Cellule 65-N°1 (mL)
Tuyaux entre le réservoir et la pompe	6.34	6.34
Embase inférieure	1.6	1.89
Disque de drainage amont	0.59	1.49
Disque de drainage aval	0.6	1.11
Tige de drainage	1.37	1.37
Cellule de circulation	1.3	1.3
Volume mort amont (avec le tuyau avant la pompe)	8.53	9.72
Volume mort amont (sans le tuyau avant la pompe)	2.19	3.38
Volume mort aval	3.27	3.78
Volume mort total (méthode par pré-mise en contact : ne contient que le volume mort aval)	3.27	
Volume mort total (volume mort amont sans le tuyau avant la pompe + volume mort aval)	5.46	7.16

Tableau 4-1. Volume mort de dispositif expérimental

Les volumes compris entre le réservoir et la pompe ou le volume de la cellule de circulation n'ont pu être mesurés que par la méthode au bleu de méthylène. Cette méthode introduit une incertitude due à la diffusion du colorant dans l'eau déminéralisée, le front de progression n'est donc pas clairement défini. Ce phénomène de diffusion risque également de perturber le traçage au KBr. Il est en effet difficile d'évaluer de façon rigoureuse l'impact de cette diffusion et du « mixage » dans le corps de pompe sur la mesure des paramètres hydrodynamiques. Le protocole d'essai a donc été modifié pour réduire l'impact des incertitudes liées aux volumes morts.

La méthodologie qui a alors été adoptée est la suivante :

Pour les essais de percolation sur grès, il s'agit de saturer les échantillons à l'eau déminéralisée sous cloche à vide avant montage. Avant de placer l'échantillon de grès sur l'embase inférieure de cellule, on remplit le volume mort amont (embase inférieure et

disque de drainage) par la solution de KBr à 2 mmol/L. Cette étape dont le but est de réduire autant que possible le volume mort effectif de l'essai crée une pré-mise en contact entre le liquide percolant et l'échantillon testé, donc, le volume mort de cet essai n'est plus constitué que de la partie aval qui est égale à 3.27mL (cf. tableau 4-1). La cellule est ensuite montée : mise en place de la jaquette en viton, du disque de drainage aval, de la tige de drainage aval, du confinement d'huile et de la cellule de circulation. Les étapes suivantes sont les mêmes : injection de la solution de KBr jusqu'à obtention de la conductivité de la solution de traçage originale en sortie de cellule, puis rinçage à l'eau déminéralisée. Après obtention du palier de conductivité, un prélèvement du percolat est réalisé.

Pour les essais de percolation sur matériaux routiers, la pré-mise en contact n'est pas faisable car le système d'essai doit être sous argon avant l'injection du liquide percolant.

Trois essais de percolation sur le grès de Fontainebleau ont été réalisés suivant cette méthodologie modifiée, et trois débits d'injection ont été testés : 0.1 mL/min, 0.5 mL/min et 1 mL/min. Les courbes de conductivité obtenues ont été modélisées au moyen du code de calcul PhreeqC. Les résultats des modélisations sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.2 Analyse des résultats – Modélisation des essais de percolation avec PhreeqC

L'exploitation des résultats d'essais de percolation est composée des analyses chimiques des échantillons prélevés et des modélisations hydrodynamiques, à l'aide du code de calcul PhreeqC, des courbes d'évolution de la conductivité du percolat en fonction du temps. Les analyses chimiques des percolats permettent de valider en vérifiant les concentrations déduites de la conductivité du percolat. Les paramètres hydrodynamiques sont déterminés en supposant une double porosité. Il s'agit d'une porosité mobile à convection très majoritaire et d'une porosité immobile (stagnante) à simple diffusion.

IV.2.1 Introduction générale du logiciel

La modélisation de l'essai de traçage non réactif sur matériau monolithique est réalisée en utilisant le code géochimique PhreeqC v2.15 [PARKHURST 1999]. Mis au point par l'U.S.G.S (U.S. Geological Survey), PhreeqC version 2 est un logiciel permettant de simuler des réactions chimiques et des processus de transport.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le code PhreeqC a permis de simuler des phénomènes de transport unidimensionnel (1D) pour évaluer les paramètres hydrodynamiques du matériau lors de percolation. Parmi les différents modèles proposés par ce code, un modèle de transport dans un milieu à double porosité prenant en compte l'advection, la dispersion et la diffusion dans les zones stagnantes a été choisi (cf. II.3.1 et IV.2.2). Pour se conformer à ce modèle, nous devons faire quelques hypothèses simplificatrices :

- Ecoulement unidimensionnel dans l'échantillon monolithique étudié en prenant en compte la double porosité.
- Répartition de la porosité tout au long de la colonne d'échantillon est homogène.
- Pas de réaction chimique entre la matrice cimentaire et la solution de traçage.
- représentation particulière du volume de la porosité mobile dans la porosité totale : trois représentations sont possibles définissant des facteurs d'échange différents entre porosité mobile et immobile.

IV.2.2 Programmation de modèle de Transport dans PhreeqC

Le transport unidimensionnel (cf. figure 4-5) d'une espèce chimique i en solution, dans la matrice saturée, peut être décrit par l'équation d'advection-réaction-dispersion :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -v \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equation 4-1})$$

Où C_i est la concentration d'espèce i dans l'eau (mol/kgw), t représente le temps (s), v figure la vitesse d'écoulement dans la porosité (m/s), x est la distance (m) et D_L est le coefficient de dispersion hydrodynamique (en m^2/s , $D_L = D_e + \alpha_L v$, où α_L est la dispersivité longitudinale (m) et D_e est le coefficient de diffusion effectif (m^2/s)), q représente la

concentration de l'espèce i dans la phase solide. Le terme $-v \frac{\partial C}{\partial x}$ représente le transport

advectif, $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ le transport dispersif et $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ est le changement de concentration dû à la réaction chimique. Dans notre cas, comme le traceur inerte utilisé est une solution de KBr à 2 mmol/L, nous considérons qu'il n'existe pas de réaction chimique entre la matrice solide et la solution de traçage. Ainsi, l'équation 4-1 se simplifie de la façon suivante:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{-v \frac{\partial C_i}{\partial x}}_{\text{Effet advectif}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(D_L \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)}_{\text{Effets dispersif et diffusif}} \quad (\text{Equation 4-2})$$

En effet, pour le balayage du liquide percolant (l'eau déminéralisée) pendant l'essai de percolation ou de la solution de traceur inerte durant l'essai de traçage non réactif sur les matériaux routiers, la réaction chimique entre la matrice et le liquide ne peut pas être évitée à cause du contact de l'eau et la matrice cimentaire. La modélisation géochimique qui n'est pas présentée dans cette thèse a été réalisée en parallèle par le BRGM pour comprendre les paramètres influençant la mobilité des métaux et estimer la stabilité de ces éléments traces dans le liant ou dans les STN.

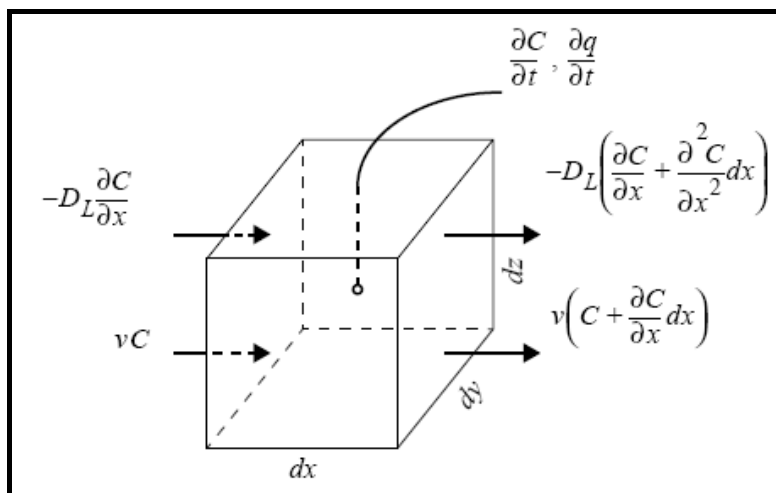


Figure 4-5. Représentation des termes de l'équation d'advection-réaction-dispersion [PARKHURST 1999]

La modélisation commence par le maillage de l'échantillon. La colonne est divisée en plusieurs cellules, le nombre de cellules et la hauteur du maillage sont choisis

arbitrairement. Dans le cas de matériaux de référence, la colonne est divisée en 14 cellules d'une hauteur de 5mm (pour les matériaux routiers, la colonne est divisée en 30 cellules). Le diamètre de chacune correspond au diamètre de l'échantillon.

L'hypothèse de la répartition homogène de la porosité dans l'ensemble des cellules permet de séparer la porosité mobile et immobile en deux colonnes nommées « zone mobile » et « zone stagnante » et de calculer individuellement leurs volumes. Le schéma (cf. Figure 4-6) illustre cette séparation théorique et les échanges d'eau et de solutés entre les deux zones. La porosité dans la zone mobile n'est composée que par les pores mobiles (θ_m), dans la zone stagnante, la porosité contient seulement les pores immobiles θ_{im} . Nous définissons la porosité totale comme la somme des deux types de porosité, soit $\theta_t = \theta_m + \theta_{im}$. La distribution de pores mobiles et immobiles dans chaque cellule est homogène. Ainsi, chaque cellule est séparée en deux parties : cellule mobile et cellule stagnante (immobile). La vitesse d'écoulement dans les pores est identique dans chaque cellule du fait de l'hypothèse de la répartition homogène de la porosité. Cette vitesse peut être estimée en connaissant le débit d'injection, la porosité totale et la surface d'échantillon.

L'eau existant dans la porosité des monolithes a souvent un double caractère : mobile ou immobile. Cette distinction dépend du type de pore comme présenté dans le paragraphe II.3. L'eau mobile est présente dans les pores mobiles (ou la zone mobile) et est soumise à l'advection et la dispersion, l'autre partie de l'eau est immobile et se trouve dans les pores immobiles (autrement dit, la zone stagnante). Les échanges d'eau et de solutés entre la zone mobile et stagnante sont contrôlés par le phénomène de diffusion. Chaque cellule dans la zone mobile est associée à une cellule dans la zone stagnante. Dans le modèle de Transport de PhreeqC, la diffusion est prise en compte. Un bloc de données « MIX » dont le fonctionnement est notamment pilotée par le facteur d'échange est utilisé afin de définir la connexion et les échanges entre deux zones. Ce bloc contient plusieurs paramètres: le nombre de cellules stagnantes (immobile) associées avec chaque cellule mobile (1 dans notre cas), le facteur d'échange, la porosité mobile et la porosité immobile. Les choix et calculs de ces différents paramètres vont maintenant être présentés.

L'importance du phénomène de diffusion est reflétée par la valeur du facteur d'échange α . La dernière hypothèse réalisée dans le paragraphe IV.2.1 permet de faciliter le calcul de ce facteur d'échange. On considère que les volumes mobiles et immobiles de chaque cellule adoptent une géométrie particulière (cf. Figure 4-7) dont dépend la surface d'échange entre les deux types de porosité. Cette surface d'échange est directement liée au facteur d'échange. La somme des volumes mobile et immobile de chaque cellule est égale à la porosité totale de l'échantillon. Les trois géométries les plus souvent employées sont les suivantes : « sphere », « pipe wall » et « solid cylinder ». Des essais de modélisation des courbes de traçage obtenues ont montré que la géométrie « pipe wall » était la plus adaptée à notre matériau. C'est donc cette configuration qui a été retenue pour l'ensemble des modélisations. L'expression du facteur d'échange est alors la suivante:

$$\alpha = \frac{D_e \theta_{im}}{(af_{s \rightarrow 1})^2} \quad (\text{Equation 4-3})$$

Où a est le rayon de porosité immobile. Il est égal au rayon de la colonne de porosité totale moins le rayon de la colonne de porosité mobile (cf. figure 4-7) ; f_{s-1} représente le facteur de forme, la méthode de calcul du facteur de forme est définie par PhreeqC, une explication détaillée est disponible dans le mode d'emploi du logiciel [PARKHURST 1999]. Le coefficient de diffusion effectif D_e est choisi arbitrairement. Le choix dépend de la tortuosité τ du milieu et du coefficient de diffusion moléculaire D_o associé à chaque espèce aqueuse, donc, $D_e = \tau D_o$. Selon les caractéristiques des ions

potassium et brome et la tortuosité du matériau donnée par la bibliographie [ATTIA 2005] [LI et GREGORY 1974], nous considérerons que le coefficient de diffusion effective pour K et Br est de $0.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [VIGIER-GAILHANOU 2010].

Les paramètres à ajuster lors de la modélisation sont au nombre de trois : il s'agit de la dispersivité longitudinale α_L , de la porosité mobile θ_m et immobile θ_{im} et du facteur d'échange α .

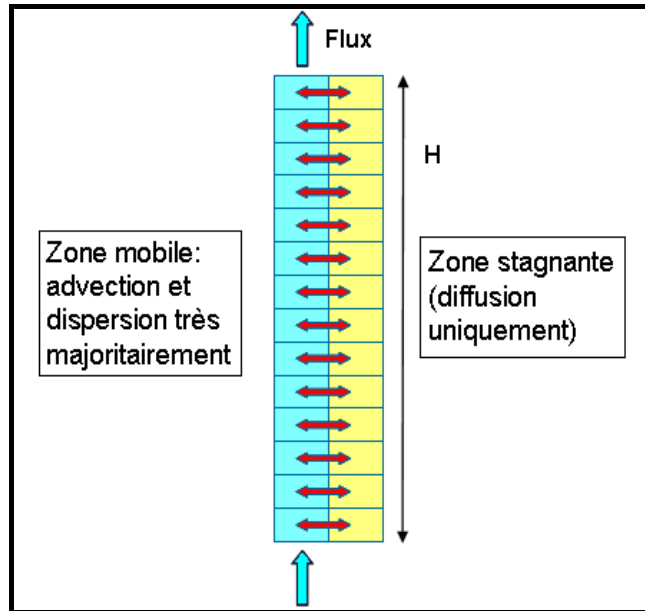


Figure 4-6. Schéma de double porosité et échanges d'eau et de solutés entre deux zones (figure BRGM)

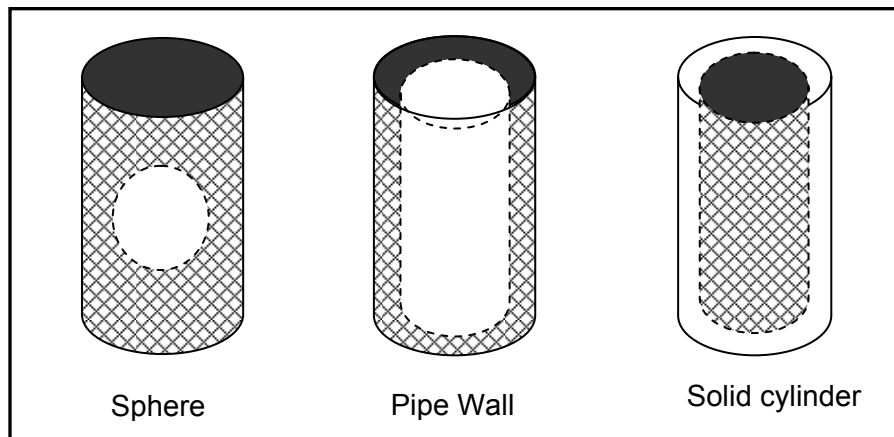


Figure 4-7. Trois hypothèses de forme de porosité mobile dans le modèle de Transport du logiciel de modélisation PhreeqC

*. en blanc : la porosité mobile, en hachuré : la porosité immobile

Les courbes expérimentales utilisées dans la modélisation sont celles de l'évolution de la concentration en traceur (via l'évolution de la conductivité) en fonction du temps. On considère ici le rapport de concentration C/C_0 qui est égal au rapport de conductivité σ/σ_0 , où C_0 représente la concentration initiale de solution de traçage et σ_0 sa conductivité initiale, C définit la concentration du percolat en sortie de cellule de percolation. Par souci de clarté, nous présenterons toujours par la suite l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps, même si ce que nous mesurons réellement est le rapport des conductivités.

Les courbes de concentrations et les résultats de modélisation sur l'échantillon N°6 du grès de Fontainebleau sont présentés dans les figures 4-8 à 4-10, pour lesquelles les débits d'injection étaient de 0.1 mL/min, 0.5 mL/min et 1 mL/min respectivement.

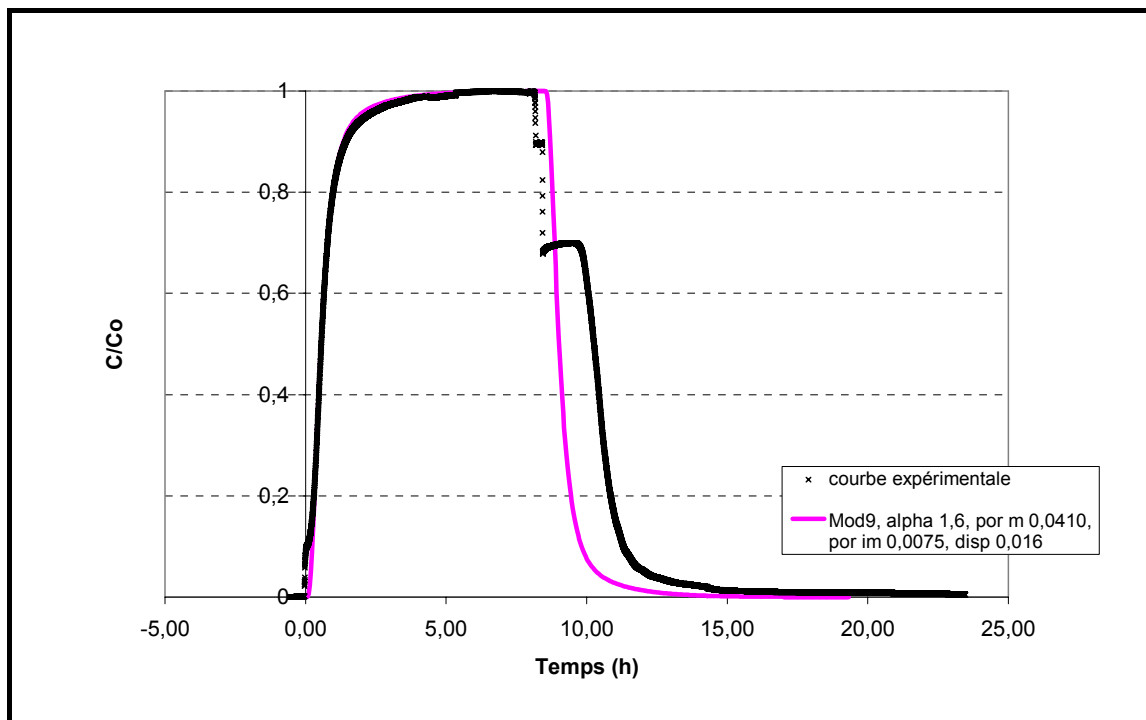


Figure 4-8. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'essai de percolation non réactif sur l'échantillon N°6 du grès de Fontainebleau à débit 0.1 mL/min

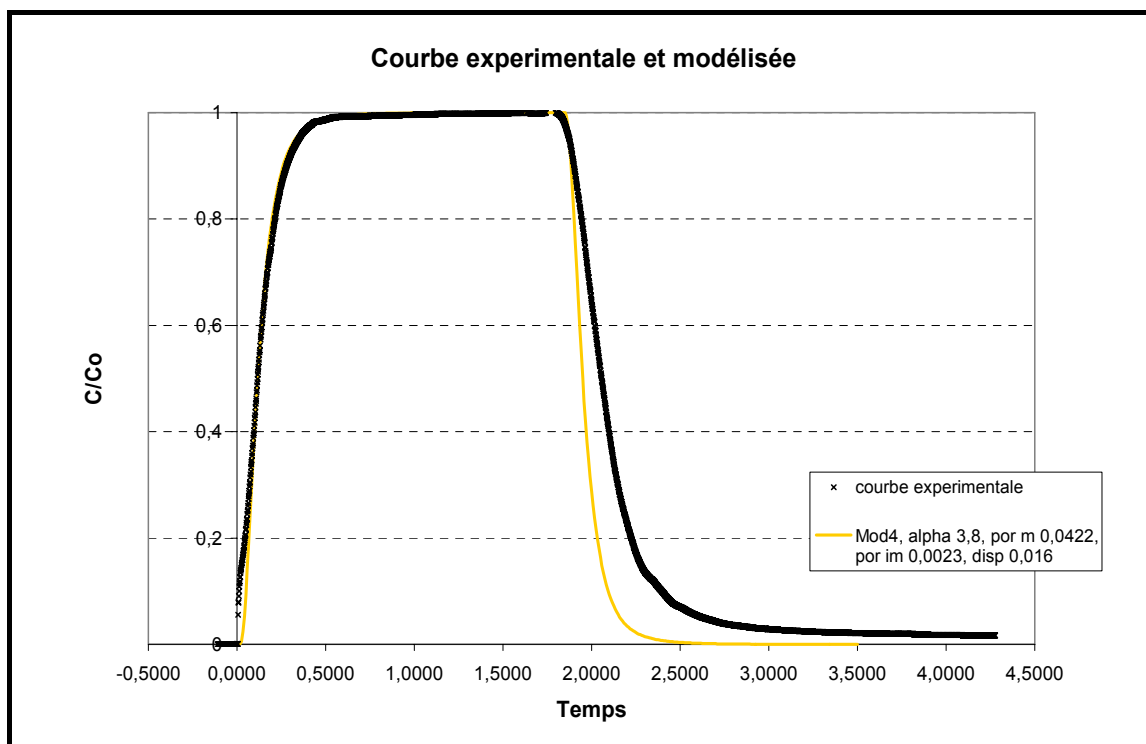


Figure 4-9. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'essai de percolation non réactif sur l'échantillon N°6 du grès de Fontainebleau à débit 0.5 mL/min

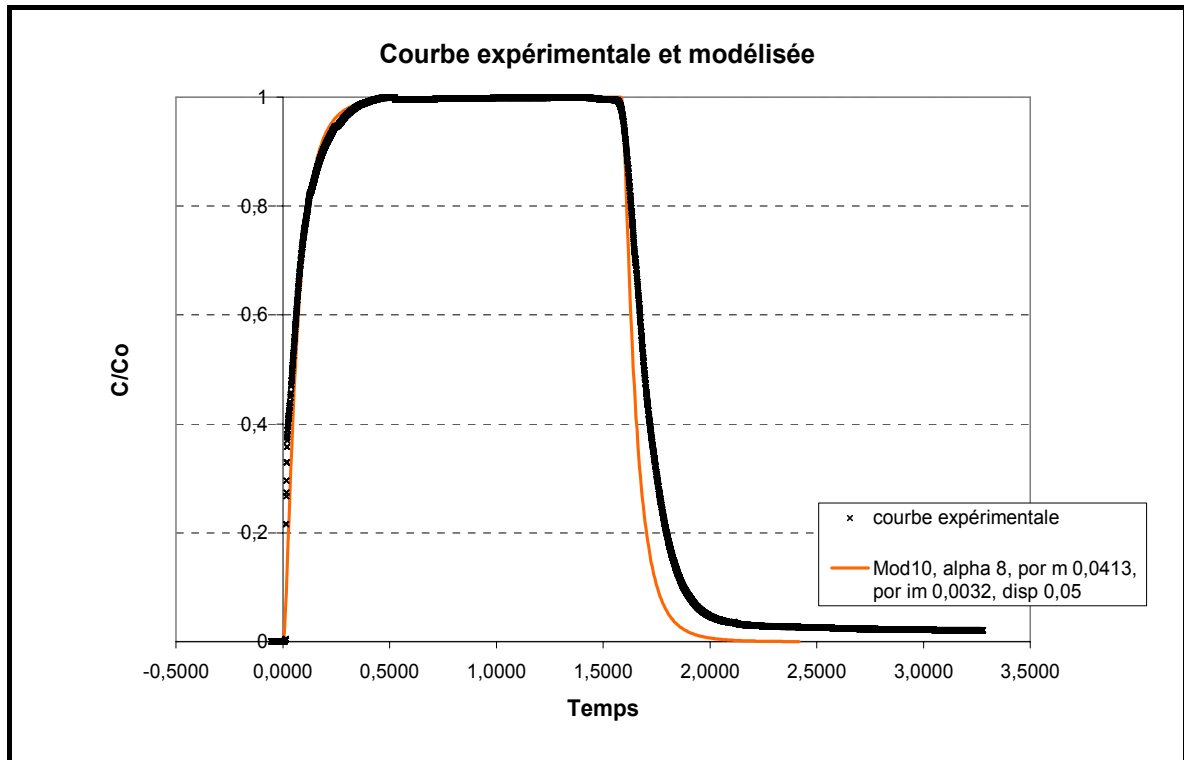


Figure 4-10. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'essai de percolation non réactif sur l'échantillon N°6 du grès de Fontainebleau à débit 1 mL/min

On observe que la modélisation avec le code PhreeqC permet de modéliser de manière satisfaisante les essais de traçage non réactif. La valeur des paramètres choisis pour ces modélisations sont reportées dans le tableau 4-2. Un exemple de fichier d'entrée de PhreeqC utilisé pour modéliser un essai de traçage sur l'échantillon N°6 à débit 0.1 mL/min est présenté en annexe VI.

La valeur des quatre paramètres que sont la dispersivité longitudinale α_L , la porosité mobile θ_m et immobile θ_{im} et le facteur d'échange α , est ajustée pour que la courbe simulée soit la plus proche possible de la courbe expérimentale. Le mouvement des solutés dans la zone mobile est influencé par l'advection et la dispersion. L'influence de la dispersivité longitudinale α_L influe directement sur la pente de la courbe au début de l'injection de KBr, jusqu'à ce que le rapport C/Co atteigne 0.5 qui est une valeur approximative donnée par l'expérience. La répartition de la porosité mobile et immobile joue sur l'importance de la diffusion moléculaire dans le transport du traceur. Plus grande est la porosité immobile, plus important est l'effet de la diffusion et donc plus long est le temps nécessaire pour atteindre la saturation de la porosité avec le traceur (c'est-à-dire atteindre $C/Co=1$). Ceci intervient directement sur la pente du palier proche de la saturation lorsque le rapport C/Co est supérieur à 0.97. Enfin, le facteur d'échange décrit la capacité d'échange entre la zone mobile et la zone stagnante. Il permet d'ajuster l'allure de la courbe lorsque celle-ci passe de la première partie de l'essai (pente très raide correspondant à la dispersion) à la deuxième partie (courbe qui tend vers une asymptote égale à 1 correspondant à la diffusion) au moment où C/Co se situe entre environ 0.8 et 0.95. Ces différents phénomènes (dispersion et diffusion) interviennent tout au long de l'essai, mais ils sont prédominants dans les plages définies ci-dessus.

Paramètre	Symbole	GF N°6 D0.1	GF N°6 D0.5	GF N°6 D1
Paramètres de l'échantillon				
Diamètre (cm)	D	3.78	3.78	3.78
Hauteur (cm)	H	7.0	7.0	7.0
Volume (mL)	V	78.55	78.55	78.55
Surface (m ²)	S	0.001122	0.001122	0.001122
Porosité totale (%)	θ_t	4.45	4.45	4.45
Volume de pores (mL)	V _p	3.50	3.50	3.50
Paramètres de l'essai				
Débit d'injection (mL/min)	Q	0.1	0.5	1
Débit d'injection (m ³ /s)	Q'	1.67E-09	8.33E-09	1.67E-08
Vitesse de Darcy (m/s)	v _D	1.49E-06	7.43E-06	1.49E-05
Vitesse apparente d'écoulement dans la porosité	v	3.34E-05	0.000167	0.000333
Paramètres définis du modèle				
Nombre de cellules	N _{cel}	14	14	14
Hauteur de cellule (m)	H _{cel}	0.005	0.005	0.005
Temps d'écoulement par cellule (s)	Δt	149.8	30	15
Nombre pas d'injection/Shift	n	204	220	380
Diffusion effective moyen pour K et Br (m ² /s)	De	6.00E-10	6.00E-10	6.00E-10
Paramètres à ajuster du modèle				
Dispersivité longitudinale (m)	α_L	0.016	0.016	0.05
Porosité mobile (%)	θ_m	3.73	4.22	4.13
Porosité immobile (%)	θ_{im}	0.72	0.23	0.32
Facteur d'échange (s ⁻¹)	α	1.5E-06	3.8E-06	8.0E-06

Tableau 4-2. Résumé de paramètres du modèle de modélisation avec PhreeqC pour le traçage de KBr réalisé sur Grès de Fontainebleau N°6

La porosité totale de l'échantillon est de 4.45% (cf. paragraphe tableau 4-2). Le traceur étant inerte vis-à-vis du grès, nous supposons que cette porosité totale ne change pas durant les trois essais de traçage. Les paramètres hydrodynamiques sont ajustés de manière à ce que la courbe modélisée soit en bon accord avec la courbe expérimentale. Il s'agit donc d'estimations de paramètres. Les résultats de modélisation montrent une influence du débit sur les valeurs des différents paramètres hydrodynamiques. Les parts des porosités mobiles et immobiles sont notamment impactées, mais également la valeur du facteur d'échange qui reflète les capacités d'échange entre les différentes porosités.

Une fois obtenue une courbe modélisée proche de la courbe réelle, on obtient alors la répartition des porosités mobile et immobile. En utilisant l'hypothèse de configuration de porosité et les données de mesure de porosité au mercure, le volume de pores de chaque

diamètre est déterminé, la surface spécifique mise en contact pendant le traçage ou la percolation de l'eau est estimée en considérant des pores à géométrie cylindrique.

IV.3 Adaptation de l'essai de percolation aux matériaux routiers

La mise au point de l'essai de percolation a montré la possibilité de réaliser ce type d'essai sur un matériau monolithique. Le traitement des données expérimentales (courbe de conductivité) permet de distinguer et d'évaluer la porosité effective participant à l'écoulement. Il s'agissait alors d'adapter le protocole d'essai au cas des matériaux cimentaires de type routier. Il faut notamment s'adapter à des tailles, des porosités, des perméabilités différentes qui demande une modification de la cellule elle-même. L'évaluation du comportement environnemental étant l'objectif de ce travail, il a été nécessaire de concevoir un dispositif de prélèvement des percolats en respectant un certain nombre de règles garantissant la fiabilité des analyses qui seront réalisés. Enfin, les matériaux cimentaires n'étant pas inertes vis-à-vis de l'eau, il a été nécessaire d'adapter le protocole de traçage non réactif.

IV.3.1 Essai de percolation ascendante

Les principales modifications apportées au dispositif sont les suivantes. Tout d'abord, au vu de la taille des échantillons routiers et de leur déformabilité, un encapsulage (cf. paragraphe III.2.4) dans un anneau acier a été utilisé. Le diamètre des éprouvettes à tester (échantillon + encapsulage) est de 65mm, ce qui a conduit à utiliser une cellule hydrostatique différente de celle utilisée pour le grès. Un dispositif de collecte des percolat a également été mis au point. Il s'agit d'un tube gradué est d'une vanne trois voies permettant de stocker le percolat et de le prélever au moyen d'une seringue sans mise en contact du percolat avec l'air ambiant. En effet, la dernière modification porte sur la mise sous atmosphère inerte de l'ensemble du dispositif. Une bouteille d'argon est connectée au montage permettant de balayer l'ensemble tubulure-cellule-échantillon-cellule de circulation et d'éliminer le CO_2 susceptible d'interagir notamment avec les métaux traces mis en solution et de fausser les analyses. Le système se termine par un bulleur permettant de garantir l'absence de CO_2 y compris pendant les prélèvements de percolat. Les figures 4-11 et 4-12 présentent un schéma de principe du dispositif et une photographie du montage. On notera en médaillon dans la figure 4-12 la nouvelle cellule de circulation et la sonde de conductivité.

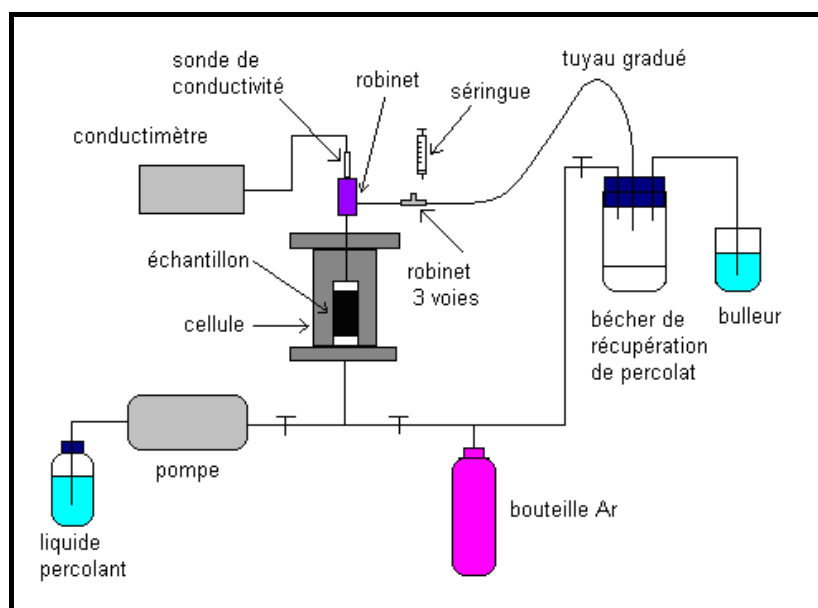


Figure 4-11. Schéma de principe de l'essai de percolation sur matériaux cimentaires.

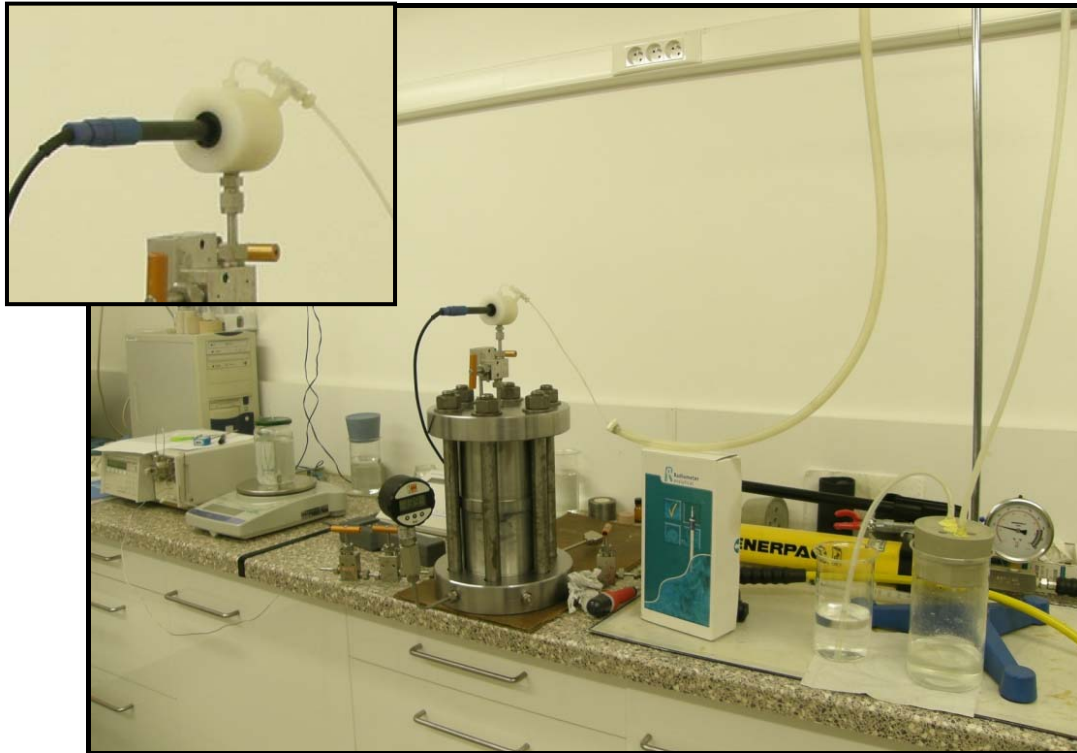


Figure 4-12. Dispositif de caractérisation par percolation ascendante sur matériaux cimentaires et cellule de circulation en plastique (en médaillon)

Volume mort du dispositif

Comme nous l'avons vu précédemment, le volume mort du dispositif pose un problème d'interprétation des courbes de conductivité. La cellule hydrostatique est différente de celle utilisée pour le grès, un nouvel étalonnage des volumes morts a donc été nécessaire. Par ailleurs, certaines modifications ont été apportées pour s'adapter aux spécificités des essais sur matériau cimentaire. Une nouvelle cellule de circulation a été conçue. Une vue en coupe de cette cellule de circulation est présentée dans la figure 4-13. La forme et le positionnement de la cellule permet de minimiser les volumes et de garantir un recouvrement complet des plaques de mesure de la sonde de conductivité par le liquide percolant. Le volume mort de cette cellule est de 1.3mL. En revanche, nous avons remarqué que des mesures réalisées avec la même sonde de conductivité dans un bécher ou dans la cellule de circulation, ne donnaient pas les mêmes résultats. Un volume de liquide insuffisant autour des plaques de mesure est sans doute à l'origine de ce problème de mesure. Une calibration permettant de corriger la valeur lue dans la cellule de circulation était alors nécessaire.

Par ailleurs, un robinet connecté à l'embase inférieure, entre la pompe et l'embase, permet d'isoler le système pendant le changement du liquide percolant. Grâce à cette modification, le volume mort amont n'est plus constitué que du volume de l'embase inférieure et du disque de drainage amont. Au total, le volume mort d'un essai de percolation sur matériaux routiers est de 7.16mL (cf. tableau 4-1).

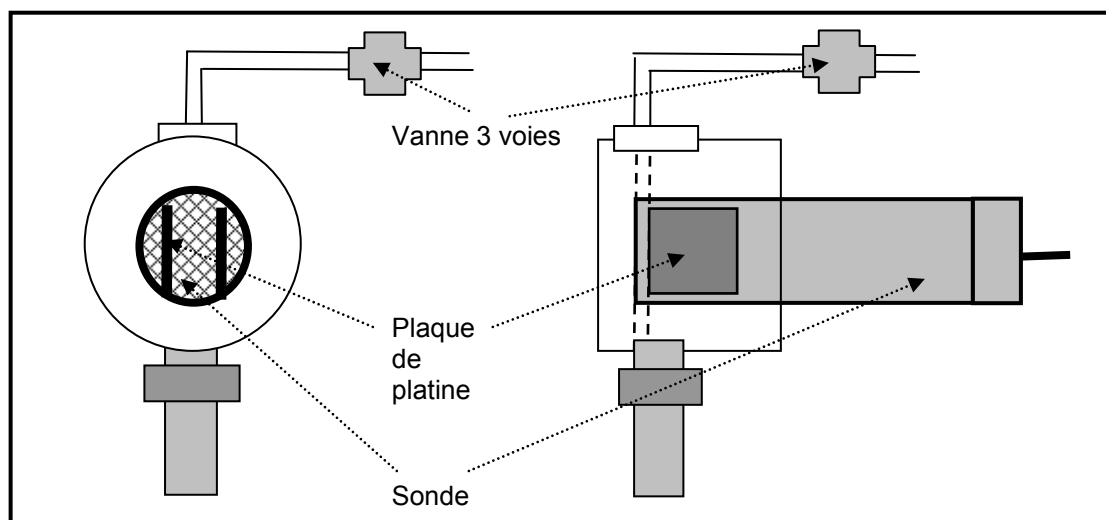


Figure 4-13. Profil de la cellule de circulation usinée en plastique, destinée à l'essai de percolation sur matériaux cimentaires

Calibration de sonde de conductivité

Pour calibrer le dispositif de mesure de la conductivité, plusieurs solutions de KBr à différentes concentrations ont été utilisées. Ces solutions de KBr ont toutes été préparées sous même condition de préparation ($T \approx 25^\circ\text{C}$) et selon le même protocole pour réduire les incertitudes. La "conductivité réelle" de la solution est déterminée en plaçant la sonde dans un bécher de solution de concentration connue. La même solution est injectée dans la cellule de circulation équipée de la sonde et la valeur de conductivité (que nous appelons "conductivité mesurée") est relevée. Nous avons déjà établi précédemment (cf. IV.1.2) que la relation entre conductivité et concentration est linéaire. La calibration de la cellule de circulation, illustrée par la figure 4-14 montre que les conductivités réelles et mesurées sont également reliées par une relation linéaire. Ainsi, les valeurs mesurées en continu permettent de déduire la concentration en traceur. Toutefois, à la faveur des prélèvements ponctuels qui sont réalisés en cours d'essai, une mesure directe de la concentration sera réalisée afin de valider la calibration de la cellule.

Le tableau 4-3 présente les solutions utilisées pour la calibration.

Concentration de solution (mol/L)	Conductivité mesurée (mS/cm)	Conductivité réelle (mS/cm)	Température ($^\circ\text{C}$)
0.02	2.632	2.765	25
0.05	6.35	6.6	25
0.1	12.19	12.8	25
0.2	23.39	24.06	25
0.5	53.2	54.5	25

Tableau 4-3. Solutions de KBr utilisées à la calibration de sonde de conductivité

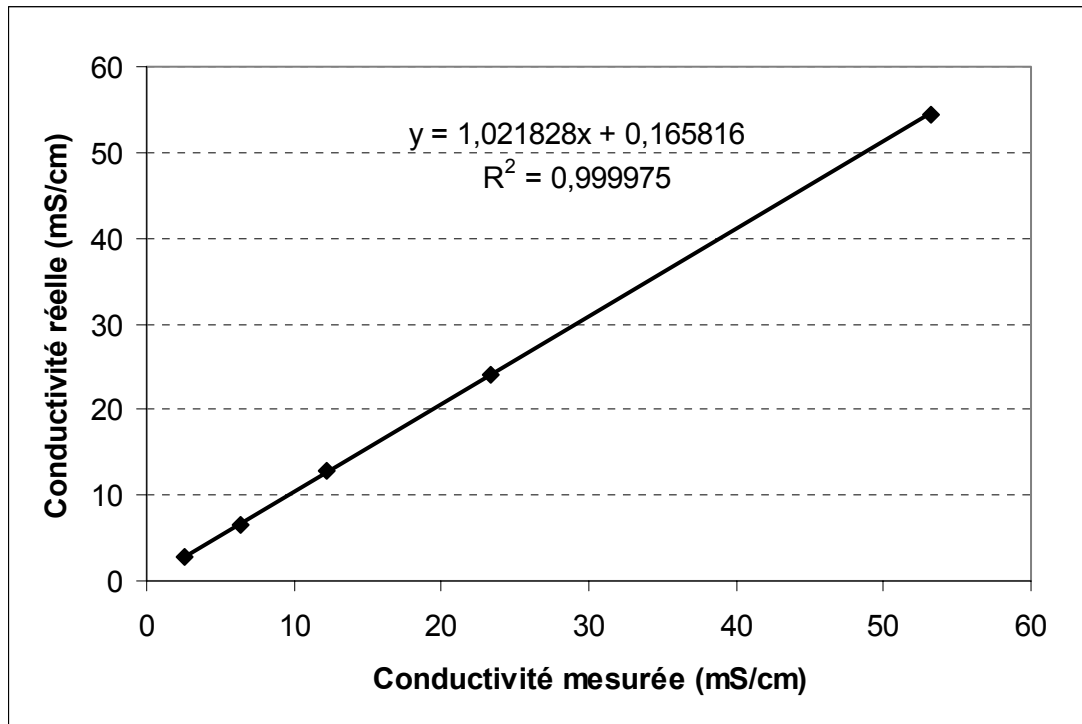


Figure 4-14. Résultat de la calibration de la sonde de conductivité : mise en évidence de la corrélation linéaire entre les conductivités réelle et mesurée.

Protocole de l'essai de percolation

Après avoir optimisé le volume mort de dispositif et calibré la sonde de conductivité, le dispositif est prêt pour réaliser un essai de percolation ascendante. La méthodologie est la suivante :

- Montage de la cellule d'essai : placement de l'échantillon encapsulé dans un tube en acier sur l'embase inférieure de cellule et mise sous pression de confinement de l'échantillon testé.
- Injection du gaz inerte (Argon) dans le système afin de purger et éviter le contact entre le liquide percolat et le CO₂ présent dans l'air. Cette étape est nécessaire pour deux raisons, le liquide percolant est alcalin (en raison de la dissolution des hydrates cimentaires), la présence de CO₂ risque de modifier la valeur du pH de la solution et influencer sur le relargage. Par ailleurs, il pourrait y avoir précipitation de calcite, ce qui modifierait artificiellement la structure du réseau poreux du matériau.
- Injection d'eau déminéralisée jusqu'à obtention du L/S (L étant la masse de liquide injectée et S celle de l'échantillon) visé. Plusieurs prélèvements de percolat sont réalisés au niveau de la vanne trois voies à l'aide d'une seringue graduée en plastique.

La conductivité du percolat est suivie et enregistrée automatiquement durant l'essai. A titre d'exemple, une courbe obtenue sur un échantillon de la formulation MCS-50 N°5 à débit 0.1 mL/min est présentée dans la figure 4-15. Cette courbe d'évolution de la conductivité du percolat en fonction du L/S présente une chute rapide de conductivité en début d'essai, la conductivité se stabilise après un L/S de 2 (cette valeur se retrouve pour tous les essais). Les valeurs de conductivité présentées ici sont les valeurs corrigées au moyen de la courbe de calibration. Les traits bleus courts représentent les prélèvements de percolat.

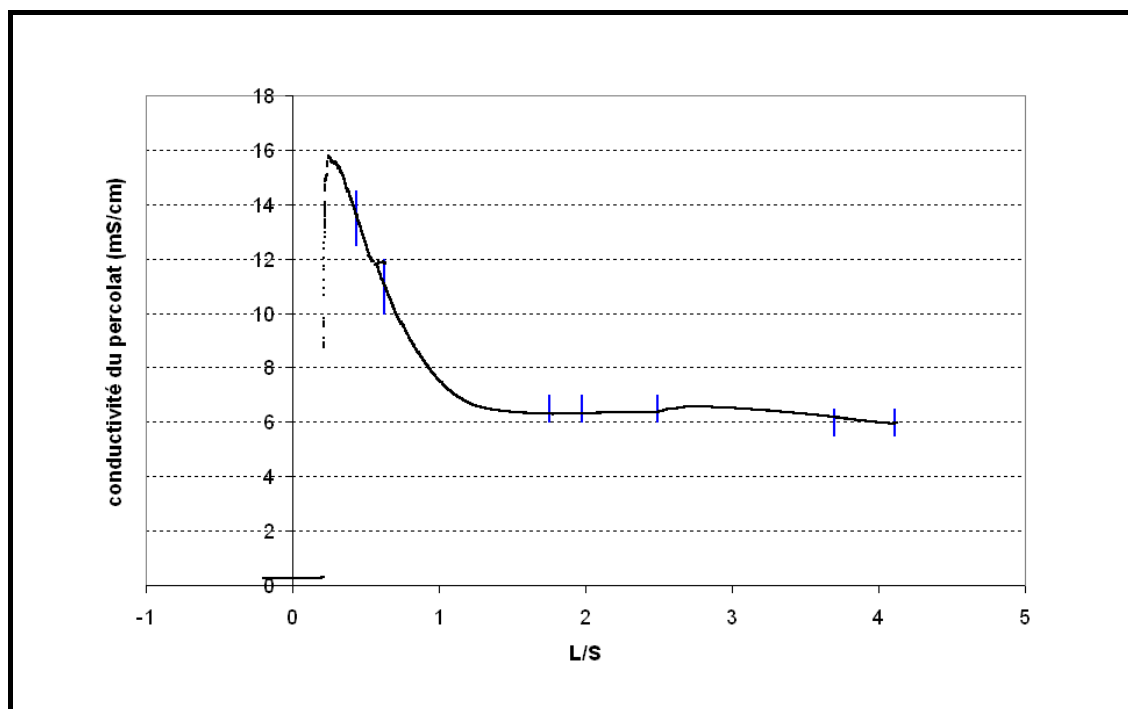


Figure 4-15. Courbe d'évolution de conductivité du percolat lors d'un essai de percolation sur la formulation routière (MCS-50 N°6 à débit 0.1 mL/min)

Préparation et conditionnement des prélèvements de percolat

Préparation des tubes :

- Pour chaque prélèvement, deux tubes de 20mL en plastique et un flacon en verre de 4mL équipé d'un bouchon hermétique avec septum sont utilisés. Les tubes sont rincés plusieurs fois à l'eau déminéralisée puis séchés.

Les tubes sont destinés aux analyses suivantes (le tableau 4-4 résume le protocole d'échantillonnage) :

- Un tube en plastique pour l'analyse des cations : le volume minimal de percolat est de 2mL. On y ajoute quelques gouttes de HNO₃ Ultra-pur (le pH de la solution doit être < 2 pour la conservation des cations).
- Le second tube en plastique est utilisé pour l'analyse des anions et de la silice : volume minimal prélevé 2mL.
- Un flacon en verre de 4mL fermé hermétiquement par un bouchon à septum pour l'analyse du carbone inorganique.

Analyse	Flacon	Volume	Filtration	Acidification à pH<2 (ajout HNO ₃ ultra pur)
Cations	plastique	2	oui	oui
Anions + silice	plastique	2	oui	non
Carbone inorganique	verre	4	oui	non

Tableau 4-4. Résumé du protocole d'échantillonnage du percolat

Conditionnement des échantillons :

- Au moment du prélèvement, les manipulations sont réalisées dans les mêmes conditions d'essai à température ambiante ($\approx 25^{\circ}\text{C}$), les échantillons sont filtrés sur un filtre jetable de $0.45\mu\text{m}$, et répartis dans les trois tubes. Afin de garantir la fiabilité des analyses, il faut minimiser le temps contact avec l'air (quelques minutes) et commencer par remplir le flacon en verre au maximum avec le percolat pour minimiser le volume d'air dans le tube.
- Les échantillons sont conservés à 4°C avant d'être envoyés pour analyse dans un contenant réfrigéré.

IV.3.2 Essai de traçage non réactif

Un seul essai de traçage non réactif a été exécuté sur chaque formulation routière. Les échantillons utilisés ont aussi été encapsulés dans un tube acier. Le même dispositif d'essai de percolation a été employé pour le traçage. Concernant le choix du traceur non réactif, il s'agit d'avoir un contraste de conductivité suffisant entre la solution de traçage et la conductivité naturelle du percolat balayant l'échantillon. Après plusieurs tests, une solution de KBr à 0.5 mol/L a finalement été choisie.

Le protocole d'essai de traçage non réactif sur les matériaux routiers monolithiques est le suivant :

- A la fin du montage de la cellule, injection du gaz inerte (Argon) dans le système d'essai.
- Injection d'eau déminéralisée jusqu'à stabilisation de la conductivité en sortie. Cette étape permet de "laver" le réseau poreux et d'obtenir une valeur de conductivité de référence.
- Le robinet de l'embase inférieure est fermé pour isoler le système, la pompe contenant la solution traçante est connectée.
- Injection de la solution de traçage jusqu'à stabilisation de la conductivité en sortie de cellule à la valeur de conductivité originale (C_0) de solution de traçage.
- Injection d'eau déminéralisée pour revenir à la conductivité de référence.

Connaissant la conductivité originale de solution de traçage, la courbe obtenue est l'évolution du ratio de la conductivité du percolat (C) sur la conductivité initiale de solution (C_0) en fonction du temps. La modélisation de ces courbes permet de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques (porosité mobile et immobile, surface spécifique mise en jeu...). La méthodologie de calcul de la surface spécifique effective est décrite dans le paragraphe V.3.1.a.

IV.4 Conclusions

Ce quatrième chapitre décrit essentiellement la mise au point de l'essai de percolation ascendante sur un matériau de référence monolithique, le traitement des données avec le code de calcul PhreeqC et l'adaptation de l'essai de percolation ascendante sur les matériaux cimentaires.

La mise au point d'essai, l'étape sur laquelle nous avons passé beaucoup de temps, de réflexions et d'effort, détaille le protocole d'essai et le réglage de volume mort de dispositif. Une cellule hydrostatique de mesure des perméabilités a été utilisée. Une sonde de conductivité placée sur la tige de drainage permet le suivi en continu de l'essai et une vanne trois voies permet de réaliser des prélèvements de percolat. Le protocole de l'essai de percolation sur matériau de référence (grès de Fontainebleau) consiste en un

pré-rinçage à l'eau sur l'échantillon à tester et un traçage non réactif. La courbe expérimentale présente l'évolution de la conductivité du percolat en fonction du temps. Le traceur utilisé est une solution de KBr à 2 mmol/L. La mesure continue de conductivité permet d'évaluer la concentration en temps réel. Un prélèvement de percolat a été effectué à la fin du pré-rinçage et en fin de traçage non réactif à chaque essai, pour analyser et vérifier la correspondance entre la conductivité mesurée et la concentration de KBr dans le percolat.

Les premiers essais de percolation sur grès de Fontainebleau ont montré plusieurs difficultés liées à l'évaluation des volumes morts du dispositif d'essai, la mise en place et la calibration de sonde de conductivité, la méthode de récupération et de conservation du percolat et la conception du protocole d'essai de traçage. En réponse à ces problèmes, différentes solutions ont été apportées. Finalement, une nouvelle cellule de circulation a été conçue, pleins de calibration de sonde de conductivité ont été effectuées après chacune modification de dispositif ou de concentration de solution, le mode d'injection a été modifié afin de réduire les volumes morts. Un grand soin a été apporté à la mesure de ces volumes pour permettre une modélisation fiable des courbes expérimentales. La collaboration avec le BRGM a largement aidé à améliorer la récupération et la conservation des échantillons du percolat, cette contribution se trouve également dans la conception du protocole d'essai de traçage.

Le code de calcul PhreeqC a été employé afin de modéliser la courbe d'évolution de conductivité du percolat en fonction du temps. Le principe de fonctionnement de ce logiciel a été présenté. Des modélisations pour trois débits d'injection différents ont été réalisées. Le but de ces modélisations est de déterminer les volumes poreux mobiles et immobiles mis en jeu. Les résultats nous montrent que la porosité mobile est un peu plus grande pour un débit 0.5 par rapport aux débits 0.1 et 1 mL/min. L'application du code PhreeqC pour le traitement des données expérimentales montre la faisabilité de l'évaluation des paramètres hydrodynamiques des matériaux soumis à un essai de percolation ascendante. Le même type de modélisation sera appliqué pour calculer la porosité effective et la surface spécifique mise en contact pour les matériaux routiers, ces résultats seront présentés dans le chapitre V.

Après avoir montré la faisabilité de l'essai de percolation ascendante sur un matériau monolithique de référence, l'adaptation du protocole aux matériaux routiers a fait l'objet de la fin de ce chapitre. Certaines modifications du dispositif et protocole ont été effectuées pour adapter l'essai aux matériaux cimentaires. Ces modifications comprennent l'utilisation d'une nouvelle cellule de circulation en plastique usinée spécifiquement pour diminuer le volume mort. Une calibration des mesures de conductivité a dû être réalisée. Une injection de gaz inerte avant le début de l'essai permet d'éviter la mise en contact entre le CO₂ de l'air et le liquide percolant. En parallèle, un essai de traçage non réactif sur les matériaux routiers est réalisé. Le traceur inerte choisi était une solution de KBr à 0.5 mol/L. La modélisation des courbes de traçage permettra d'évaluer les caractéristiques hydrodynamiques et d'évaluer leur impact sur la capacité du relargage des éléments polluants. Ces résultats seront présentés dans le cinquième chapitre.

Chapitre V. Résultats expérimentaux et modélisation

V Résultats expérimentaux et modélisation

Ce cinquième chapitre est consacré à l'exploitation des données expérimentales. Dans un premier temps, les résultats des essais de caractérisation physique des matériaux seront présentés. Nous nous intéresserons notamment aux mesures de porosité, densité, distribution du volume poreux et à la perméabilité. Nous verrons ensuite les liens entre ces caractéristiques et le relargage des matériaux soumis à un essai de percolation. Le traitement des données expérimentales des essais de percolation est réalisé en deux étapes. Il s'agira tout d'abord de modéliser les courbes de traçage pour déterminer les caractéristiques hydrodynamiques du matériau, et ensuite relier ces caractéristiques aux quantités d'éléments majeurs ou traces présentes dans les percolats. Nous comparerons enfin les résultats de ces essais de laboratoire aux mesures réalisées in situ sur le site de Demoroute.

V.1 Caractérisation des matériaux

V.1.1 Evolution de la porosité

Le tableau 5-1 présente différentes mesures de masses volumiques et de porosités réalisées sur les matériaux qui font l'objet de ce travail. Les masses volumiques absolue et apparente ainsi que la porosité des échantillons prélevés sur la route de démonstration Demoroute [PREDIROUTE] sont également reportés dans ce tableau. La masse volumique apparente et la porosité ont été mesurées selon différentes méthodes : à l'éthanol, selon le protocole présenté précédemment (cf. III.2.1.a) et par porosimétrie mercure. Les mesures à l'éthanol ont été réalisées sur un minimum de deux échantillons, alors qu'un seul échantillon de chaque formulation a été testé en porosimétrie mercure. La masse volumique absolue a été mesurée par porosimétrie mercure. Les figures 5-1 et 5-2 présentent l'évolution de la porosité et de la masse volumique apparente en fonction de la teneur massique des matériaux en sédiments traités.

Matériau	Masse volumique apparente (g/cm ³) moyenne (min ; max)	Masse volumique apparente (g/cm ³) MIP	Masse volumique absolue (g/cm ³) MIP	Porosité à l'éthanol (%) moyenne (min ; max)	Porosité (MIP) (%)
MCS-0	2.19 (2.18 ; 2.21)	2.18	2.53	17.43 (17.25 ; 17.61)	13.85
MCS-10	2.08 (2.08 ; 2.09)	2.07	2.58	21.23 (21.19 ; 21.26)	19.53
MCS-20	1.97 (1.95 ; 1.98)	1.96	2.45	22.95 (22.79 ; 23.10)	20.26
MCS-50	1.57 (1.56 ; 1.57)	1.61	2.39	35.32 (35.23 ; 35.42)	32.39
NMCS-0	1.79 (1.76 ; 1.82)	1.97	2.59	23.1 (22.5 ; 24.10)	24.09
NMCS-15	1.82 (1.77 ; 1.86)	1.91	2.59	26.5 (25.6 ; 27.8)	26.51
NMCS-30	1.66 (1.58 ; 1.72)	1.75	2.61	31.8 (30.5 ; 33.0)	32.8
Demoroute NOVOSOL [®]		1.75	2.72	33.0	

Tableau 5-1. Porosité et masses volumiques des matériaux étudiés

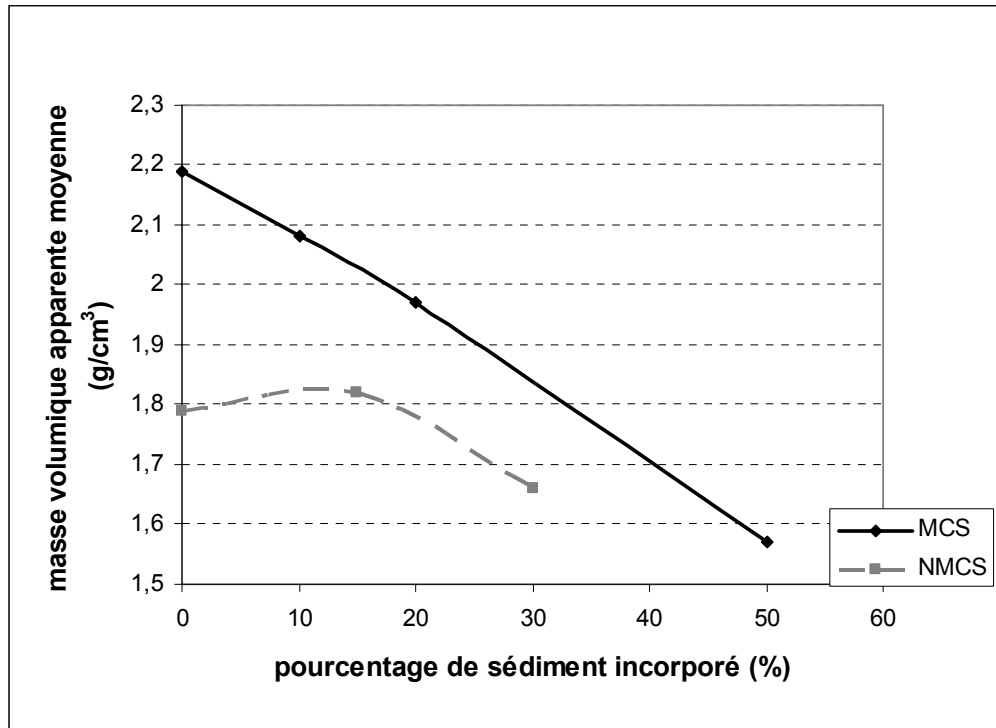


Figure 5-1. Variation de la masse volumique des matériaux routiers en fonction de pourcentage de STN incorporé

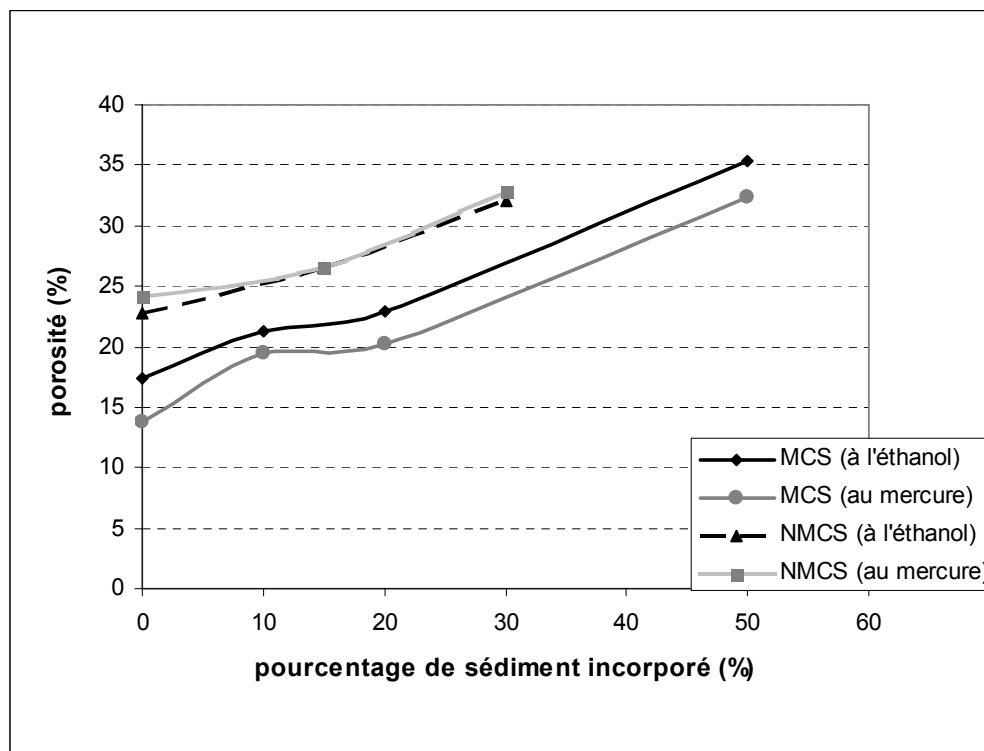


Figure 5-2. Variation de la porosité des matériaux routiers obtenue par différentes méthodes en fonction du pourcentage de STN incorporé

Nous constatons que la masse volumique apparente des matériaux diminue avec l'augmentation de la teneur massique en STN, que ce soit pour les formulations de MCS ou NMCS. Ceci s'explique par la faible masse volumique des granulats de STN. De

précédentes études portant sur l'incorporation de STN dans des matériaux cimentaires ont également souligné cette caractéristique des matériaux substitués par les STN [AGOSTINI 2006] [SCORDIA 2008]. Par ailleurs, des études portant sur les bétons légers réalisés à partir de granulats légers (forte porosité et faible masse volumique apparente) ont également relié la faible densité des bétons à la faible densité des granulats eux-mêmes [VIRLOGEUX 1986] [NEVILLE 2002]. On note toutefois une petite augmentation de densité pour la formulation NMCS-15 comparée à la formulation NMCS-0. Le mode de fabrication particulier des formulations NMCS est à l'origine de ce comportement atypique. En effet, comme cela a déjà été précisé, la formulation est adaptée empiriquement en fonction de la rhéologie du matériau frais et la pression de moulage est elle aussi adaptée au comportement du matériau. Il n'y a donc pas de relation précise entre formulation et caractéristiques physiques du matériau.

L'évolution de porosité est l'inverse de celle de la masse volumique (cf. figure 5-2). On observe une augmentation de la porosité des matériaux routiers fortement corrélée à l'augmentation de la teneur en STN. Les mesures de porosité au mercure des matériaux MCS passent de 13.9% à 32.4% lorsque la teneur massique en STN passe de 0 à 50%. La porosité des échantillons de NMCS est de 24.1% pour la formulation sans STN et de 32.8% la formulation contenant 30% de sédiment. Les mesures de porosité à l'éthanol montrent la même tendance. Il semble qu'il y a une relation quasi linéaire entre teneur en STN et porosité.

La figure 5-3 relie la porosité et la masse volumique et souligne la forte interaction entre ces deux paramètres. Ainsi, on ne note pas d'impact significatif des variations de la masse volumique absolue des matériaux mesurée par MIP (cf. tableau 5-1). La très forte porosité des STN masque les variations de porosité (et de densité) de la pâte qui pourraient être dues à une modification de la compacité du squelette granulaire ou aux variations du E/C ou encore à une meilleure hydratation du ciment.

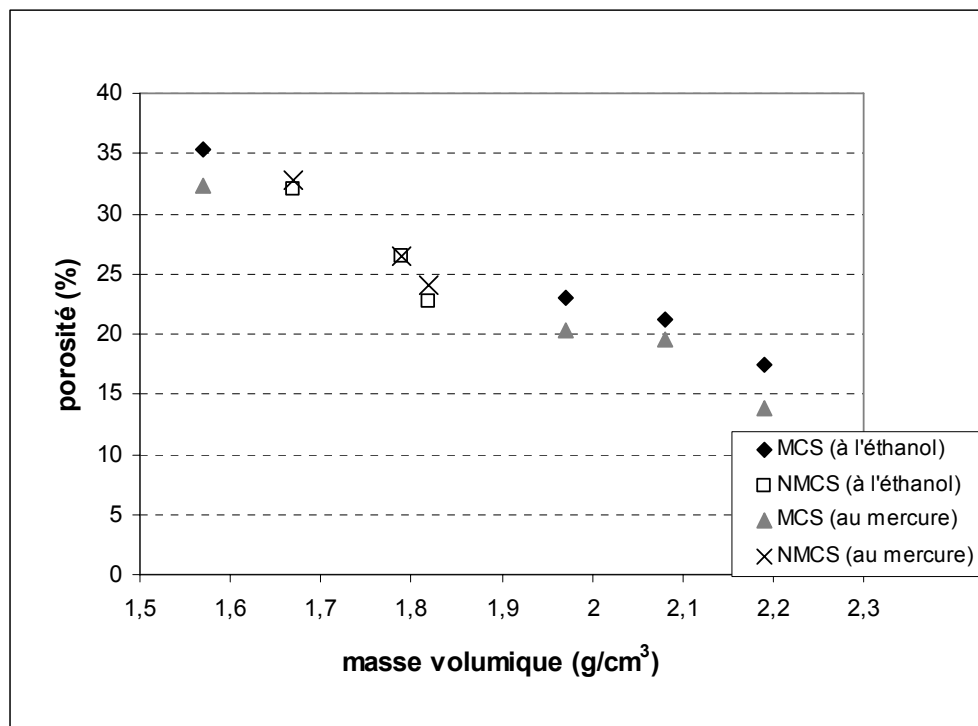


Figure 5-3. Relation entre la masse volumique et la porosité pour les différentes formulations des deux lots de matériaux routiers

V.1.2 Surface spécifique et distribution de porosité

La distribution de taille de pores et la surface spécifique des matériaux routiers ont été mesurées par porosimétrie mercure (MIP) et par la méthode B.E.T (adsorption d'azote). Le tableau 5-2 donne les surfaces spécifiques de toutes les formulations de matériaux étudiés selon les deux méthodes de mesure ainsi que le diamètre médian des pores. L'évolution de la surface spécifique en fonction de pourcentage de STN incorporé est présentée dans la figure 5-4.

Matériau	Surface spécifique MIP (m ² /g)	Diamètre médian 4V/A MIP (μm)	Surface spécifique BET (m ² /g)
MCS-0	4.622	0.055	2.938
MCS-10	6.844	0.055	3.612
MCS-20	7.964	0.052	4.42
MCS-50	22.814	0.035	10.09
NMCS-0	4.296	0.114	3.293
NMCS-15	9.436	0.059	5.64
NMCS-30	6.421	0.117	7.856

Tableau 5-2. Surfaces spécifiques et diamètres médians des matériaux routiers (porosimétrie mercure et B.E.T)

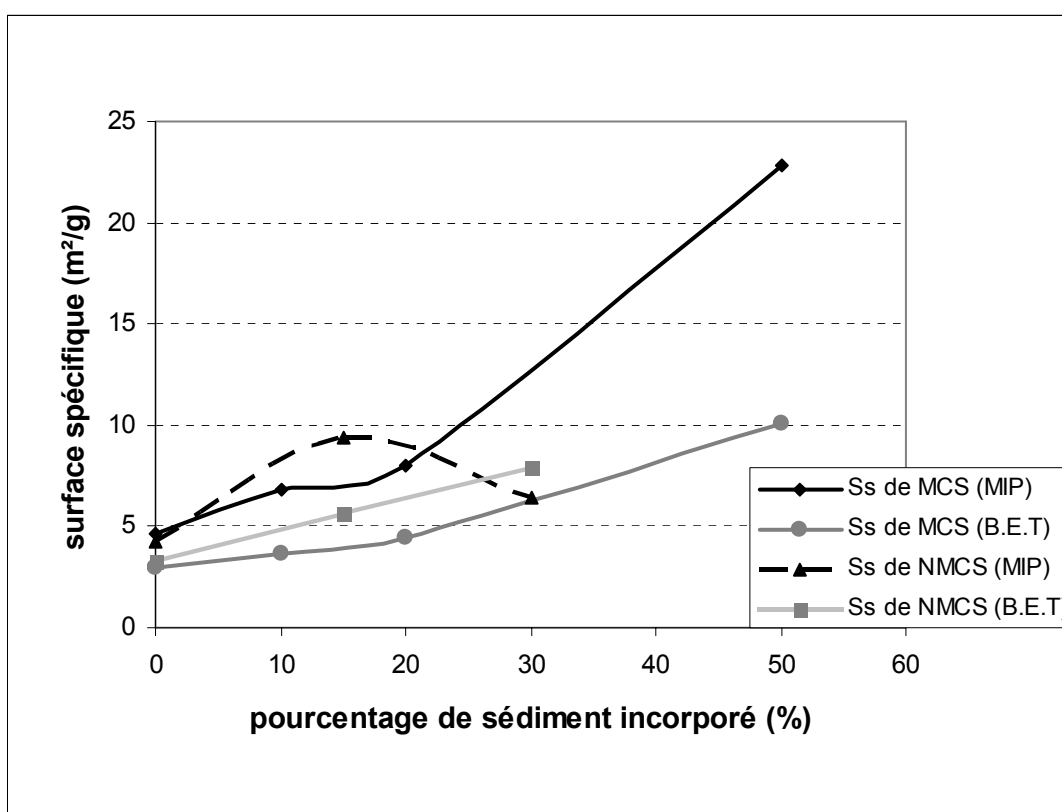


Figure 5-4. Variation de surface spécifique (Ss) de matériaux routiers en fonction de pourcentage de STN incorporé

La surface spécifique en MIP ou en B.E.T augmente avec la quantité de STN incorporé pour les quatre formulations de MCS ; en revanche, l'évolution de la surface

spécifique mesurée en MIP sur les trois formulations de NMCS ne suit pas la même tendance. La valeur de NMCS-15 dépasse celles des deux autres formulations. L'évolution de la surface spécifique mesurée par la méthode B.E.T est totalement différente et fait apparaître une augmentation de la surface spécifique avec l'augmentation du pourcentage de STN.

Ce comportement s'explique notamment par le fait que le STN est un matériau très poreux (cf. IV.1.1), ayant une grande surface spécifique de $3.77\text{m}^2/\text{g}$ (mesuré par la méthode B.E.T [SCORDIA 2008]), à comparer à celle d'un ciment courant qui est comprise entre 0.2 et $0.6\text{ m}^2/\text{g}$ [NEVILLE 2000]. Ceci s'explique par la morphologie des STN. Ceux-ci sont constitués d'une agglomération de particules fines (diamètre médian $10\mu\text{m}$) ayant une grande surface spécifique. La cohésion des granulats de STN est donnée par un phénomène de frittage lié à l'étape de calcination du procédé NOVOSOL[®] [AGOSTINI 2006]. Ainsi, les granulats de STN présentent à la fois une grande porosité et une grande surface spécifique grâce aux fines qui les constituent. Il faut ajouter que les fines constituant les STN, une fois libérées dans la pâte au moment du malaxage, sont susceptibles d'entraîner une augmentation de compacité du squelette granulaire et de favoriser l'hydratation du ciment en offrant de nouveaux sites de nucléation. Ces deux phénomènes peuvent éventuellement aboutir à une diminution moyenne du diamètre des pores et donc une augmentation de la surface spécifique. Il est toutefois difficile de séparer les variations de surface spécifique liées à la présence des granulats de STN eux-mêmes, de la modification de la structure de la pâte.

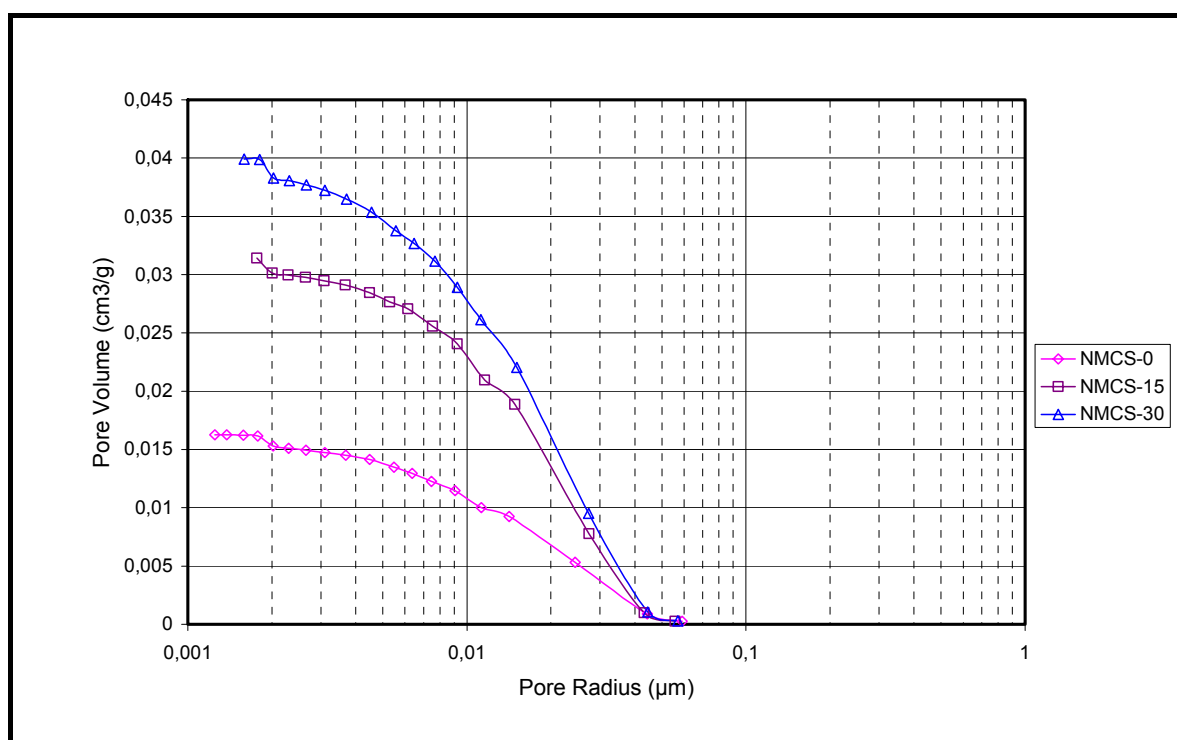


Figure 5-5. Volume de pores cumulé des formulations NMCS (méthode B.J.H, cf. II.3.2 et III.2.2)

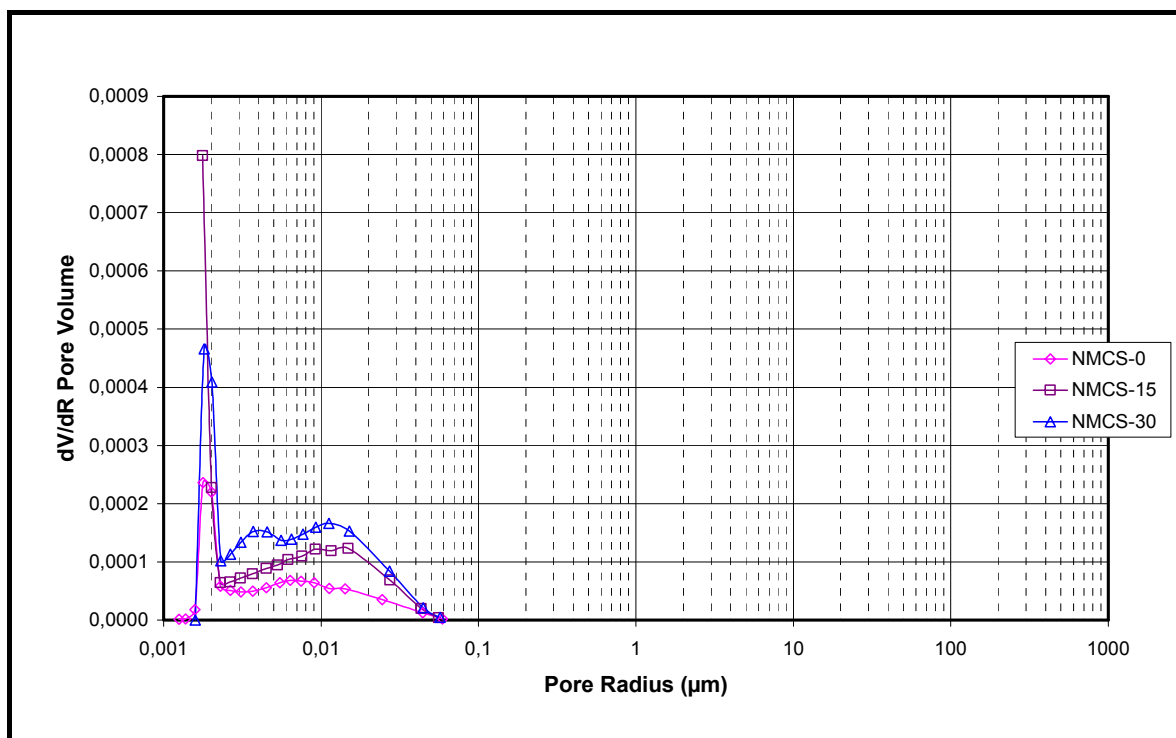


Figure 5-6. Distribution des tailles de pores des formulations NMCS (méthode B.J.H)

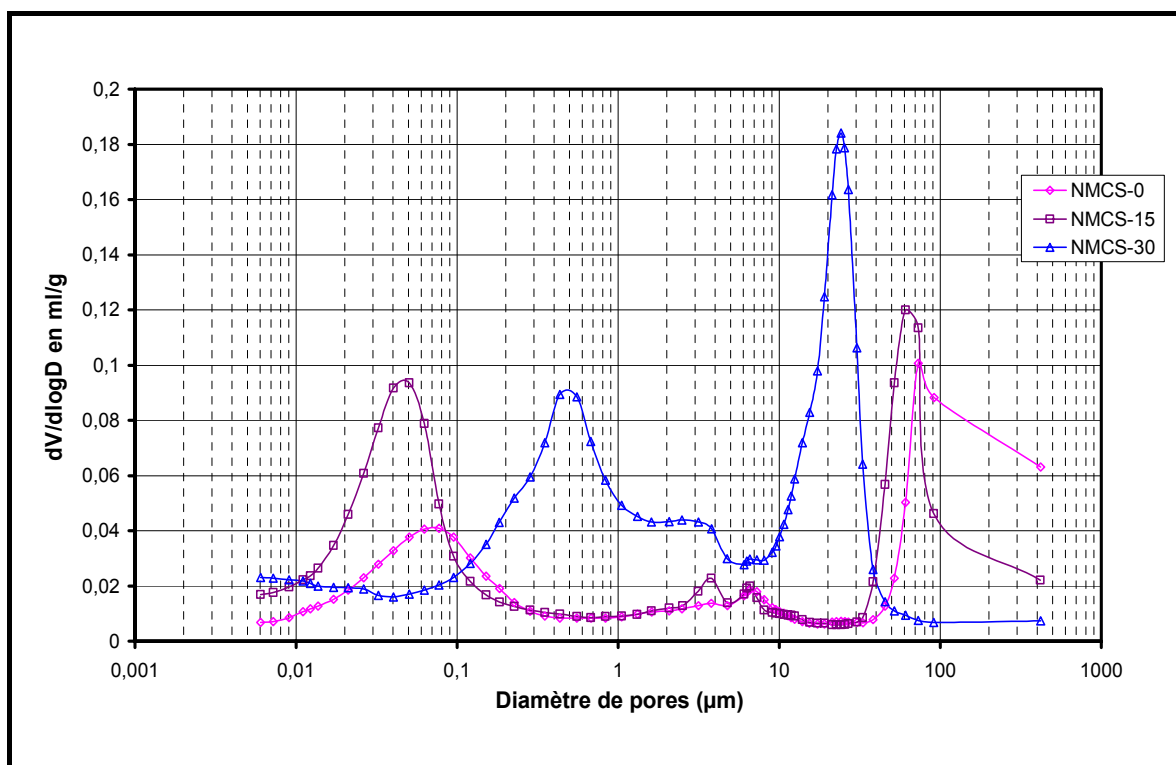


Figure 5-7. Distribution des tailles de pores des formulations NMCS (méthode MIP)

Afin de comprendre ces différences d'évolution de surface spécifique, les courbes de distribution de taille de pores et de volume de pores cumulé en MIP et en B.J.H (une technique couplée à la méthode B.E.T pour déterminer la distribution du volume de pores, cf. II.3.2 et III.2.2) sont représentées dans les figures 5-5, 5-6 et 5-7. Le tracé du volume cumulé de pores fait apparaître l'augmentation globale de la porosité (déjà mise en

évidence par les mesures à l'éthanol et par MIP). Dans la figure 5-6, on observe des différences notables de la structure poreuse des matériaux. Si la porosité totale augmente linéairement avec l'ajout de STN, la distribution des volumes de pores n'est plus directement corrélable avec la quantité de STN. Ceci tient au mode de mise en œuvre particulier des formulations NMCS pour lesquelles les éprouvettes ont été réalisées selon un protocole empirique dépendant du comportement du matériau lors de la mise sous pression. Ainsi, les modes de fabrication étant différents, la structure du matériau obtenue diffère. Ce n'est pas le cas de la porosité totale du matériau, qui est elle principalement pilotée par la quantité de STN et donc indépendante (au moins au premier ordre) du mode de mise en œuvre. Sur la figure 5-5 on note toutefois que le volume des pores fins augmente avec le pourcentage de STN ce qui explique l'augmentation de la surface spécifique.

Concernant les mesures en porosimétrie mercure, elles font avant tout apparaître les difficultés liées à l'obtention d'une photographie fiable et répétable de la distribution des volumes poreux sur ce type de matériaux. La différence entre les répartitions obtenues en BJH ou en MIP est flagrante. Elle s'explique par leurs gammes de mesure différenciées (cf. II.3.2, III.2.1.b et III.2.2) et le mode de mise en œuvre accroît les risques de tester un échantillon non représentatif. En effet, la porosimétrie mercure ne peut pas tester les pores inférieurs à 3nm, soit 30Å, en revanche, la méthode B.J.H arrive à détecter des pores plus fins, sa gamme de mesure est de 8.5Å jusqu'à 1500Å. La distribution des tailles de pore observable sur la figure 5-7 explique les variations de surface spécifique. La répartition des pores est clairement bi-modale, avec un pic de macro-pores et un pic de petits pores. Comparé au NMCS-0, la formulation NMCS-15 présente un décalage du pic des pores les plus fins vers de plus petites tailles (de 0.08 à 0.05µm) et le volume occupé par cette population de pore est beaucoup plus important. En revanche, pour la formulation NMCS-30, le pic se décale fortement vers les gros pores (pic à 0.5µm), ce qui se traduit par une baisse de la surface spécifique.

En l'absence de plusieurs mesures sur une même formulation, il est assez hasardeux de formuler des hypothèses sur la distribution réelle du volume poreux. Nous pouvons toutefois faire l'hypothèse que c'est l'échantillon de la formulation NMCS-30 testé en MIP qui était atypique et que, d'une manière générale, la surface spécifique des matériaux produits augmente avec le taux de sédiments incorporés. Il ne s'agit là que d'une hypothèse qui demande à être validée par de nouvelles mesures de surface spécifique. On peut ajouter qu'une évaluation de la distribution du volume poreux par mesure de la saturation des matériaux à différentes humidités relatives permettrait de tester des échantillons de tailles plus importantes et de s'affranchir ainsi des problèmes d'hétérogénéité liés à la mise en œuvre. Cette technique n'a pu être mise en œuvre dans ce travail de thèse pour des raisons de temps.

A contrario, on peut noter que les mesures de résistance à la compression (cf. tableau 5-7) semblent conforter les résultats des mesures MIP. En effet, si on part de l'hypothèse simplificatrice, qu'un matériau cimentaire est d'abord piloté par la résistance de sa pâte [NEVILLE 2002], on peut supposer que plus un matériau est résistant, plus sa pâte est résistante et par extension plus sa porosité fine. Nous insistons sur le fait qu'il s'agit là d'une approche extrêmement simpliste, dont le but est d'essayer de pouvoir exploiter les données partielles dont nous disposons. En observant les résultats de résistance à la compression, obtenue sur plusieurs échantillons de chaque formulation, on note que la formulation NMCS-15 présente une résistance de 11.2MPa assez nettement supérieure à celles des formulations NMCS-0 et NMCS-30 avec respectivement 6.0 et 5.4MPa. Ce type de comportement a déjà été observé dans de précédents travaux portant sur les STN [AGOSTINI 2006]. On peut supposer que la forme en cloche des courbes de résistance en fonction du taux d'incorporation de sédiments est due à la compétition entre un accroissement de la qualité de la pâte due à un effet filler d'une part et la faible résistance des granulats de STN d'autre part. On peut alors faire l'hypothèse

suivante : pour un taux d'incorporation de STN modéré (15%) l'effet filler dû à la présence d'éléments fins permet d'accroître la compacité de la pâte et de segmenter la porosité capillaire, ce qui entraîne une augmentation de la résistance à la compression et une augmentation de la surface spécifique. Lorsque le taux d'incorporation en SN augmente (30%), la quantité d'éléments fins augmente, il en résulte une demande en eau plus importante qui accroît le volume et la taille de la porosité capillaire et fait chuter la résistance. La chute de résistance est accrue par la présence, en quantité non négligeable, de granulats ayant une faible résistance mécanique. Les mesures de surface spécifique obtenues par MIP sont donc peut être les plus représentatives de la structure réelle du volume poreux des NMCS. Cette interprétation n'est pas nécessairement contredite par les résultats obtenus sur la formulation MCS (la superposition de distributions de tailles de pores de 1^{er} lot de matériaux routiers en annexe IV). En effet pour ces matériaux, la surface spécifique croît régulièrement avec l'incorporation de STN alors que la résistance à la compression chute au-delà de 30% de STN incorporés. Le raisonnement précédent peut être appliqué à ces matériaux à deux différences près. La quantité de ciment et donc le volume de pâte étant plus important, le seuil d'incorporation de STN au-delà duquel la quantité de fines devient préjudiciable pour la résistance de la pâte est repoussé et la surface spécifique augmente continuellement avec l'ajout de STN. Lorsque le taux de STN devient suffisamment important (pour la formulation MCS-50), le squelette granulaire devient globalement plus déformable que la pâte. Lors d'un essai de compression, les isostatiques de contrainte se déplacent vers la pâte [VIRLOGEUX 1986] qui est alors proportionnellement beaucoup plus sollicitée. La résistance du matériau est alors diminuée malgré la densification de la pâte.

N'ayant pas un nombre suffisant de mesures pour pouvoir trancher de manière rigoureuse, nous avons dû faire un choix, qui n'a été guidé que par des raisons pratiques : les données MIP étaient celles dont nous avons disposé le plus rapidement, les données BET ne sont venues que plus tard. Nous avons donc bâti la suite de notre interprétation des résultats de percolation sur les mesures MIP. Ce point est sans contexte l'une des principales sources d'incertitude de notre étude expérimentale et demanderait à être éclairci par de plus amples analyses.

V.1.3 Caractérisation chimique et minéralogique

La caractérisation chimique et minéralogique a été réalisée par différents partenaires du projet et notamment le BRGM. Les résultats de caractérisation présentés dans ce paragraphe sont extraits d'une note technique réalisée par le BRGM dans le cadre du projet SEDIBET [VIGIER-GAILHANOU 2010]. Les photos au MEB des STN ont elles été effectuées dans le cadre du projet NOVOSOL [PIANTONE 2006].

V.1.3.a Analyse chimique globale

Le tableau suivant regroupe les analyses chimiques réalisées sur les formulations routières (MCS et NMCS), les sédiments seuls et le ciment ROC SG.

	MCS-0	MCS-10	MCS-20	MCS-50	NMCS-0 (n°1)	NMCS-15 (n°6)	NMCS-30 (n°1)	ciment Roc SG	Sédiment (ECL)
Eléments majeurs (%wt.) – FX et méthodes chimiques									
Al ₂ O ₃	2	2.4	3.3	5.2	2.1	2.9	4.1	9.4	7.7
CaO	13	12.5	15.5	18.1	5.6	5.9	8.3	48	10.5
Fe ₂ O ₃ t	0.54	1.49	2.97	6.9	0.3	2.15	4.73	0.8	13.7
K ₂ O	0.39	0.45	0.56	0.84	0.52	0.71	0.83	0.36	1.45
MgO	0.5	0.6	0.9	1.4	0.9	0.9	1.2	6.7	1.6
MnO	0.02	0.03	0.05	0.1	0.03	0.05	0.09	0.25	0.2
Na ₂ O	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	<0.2	< 0.2	0.2	0.2	0.7
P ₂ O ₅	0.08	0.33	0.74	1.75	<0.05	0.47	1.03	<0.05	3.16
SiO ₂	76.6	76	68.2	54.8	88.7	82.2	75.5	28.9	56.1
TiO ₂	0.09	0.12	0.19	0.34	0.1	0.15	0.25	0.5	0.55
PF 1000°	6.2	6.1	7.5	9.5	1.93	2.68	3.39	2.72	3.75
C. min	0.67	0.62	0.82	1.05	0.21	0.3	0.39	0.27	0.43
Ct	0.69	0.69	0.97	1.48	0.21	0.4	0.67	0.45	1.2
Corg c.	0.02	0.07	0.15	0.43	0	0.1	0.28	0.18	0.77
St	0.28	0.28	0.38	0.49	0.2	0.23	0.31	1.7	0.39
Total	99.42	100.02	99.91	99.13	100.18	98.11	99.62	97.83	99.41
Eléments traces par ordre décroissant dans le sédiment (ppm ou mg/Kg) – ICP-MS									
Zn	54	296	631	1443	20	481	867	43	2249
Pb	24	65	142	316	12	129	236	15	668
Ba	147	154	224	319	137	194	216	400	360
Cr	16	34	53	111	18	61	101	53	241
Sr	190	176	242	253	84	113	118	561	144
V	36	49	60	89	10	26	44	31	118
Cu	11	15	29	64	5	24	37	<5	103
Ce	20	16	53	100	24	29	47	89	98
As	<5	7	8	12	34	<20	41	20	62
Ni	11	19	28	55	<10	25	28	<10	62
Sn	<5	<5	<5	5	<10	14	19	<10	52
La	20	15	31	56	<20	<20	25	42	50
Y	<5	<5	<5	10	<20	<20	<20	45	35
B	30	68	127	257	13	<10	<10	24	28
Li	11	12	16	25	13	18	18	49	25
Co	<5	<5	<5	12	<5	6	9	5	19
Bi	6	<5	6	9	<10	23	<10	<10	14
Cd	<5	<5	<5	7	<2	3	4	<2	10
Mo	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6
Ag	13	12	11	8	1.4	<0.2	0.9	<0.2	2.1
Be	<5	<5	<5	<5	<2	2	<2	4	2
Nb	15	16	21	31	<20	<20	<20	<20	<20
Zr	25	23	98	48	40	84	43	135	<20
Sb	5	<5	<5	<5	23	17	12	<10	<10
W	<5	<5	12	28	10	<10	<10	<10	<10
PP 450°C	nm	nm	nm	nm	0.59	1.81	1.66	<0.05	0.33

Tableau 5-3. Analyses chimiques du sédiment, du ciment et des matériaux composites
(nm : non mesuré) ; analyse BRGM [VIGIER-GAILHANOU 2010]

On retiendra principalement de ces analyses :

- (i) Que les matériaux routiers dans leur ensemble contiennent des quantités non négligeables de éléments traces
- (ii) Que les sédiments traités sont principalement chargés en Zn, Pb, Ba, Cr, Sr, V et Cu
- (iii) Que les sédiments ne sont pas les seuls pourvoyeurs en éléments traces. Le ciment contient des quantités importantes notamment de Ba et de Sr.
- (iv) En raison des incertitudes de mesures, il n'est pas possible d'interpoler précisément les teneurs en polluants dans les matériaux produits en fonction de leur formulation. Ces incertitudes sont liées à la représentativité des échantillons de sédiment et de ciment analysés, à l'hétérogénéité des matériaux routiers, aux effets de « pépites » dans les sédiments qui sont des matériaux fortement hétérogènes. Il conviendra de garder ceci à l'esprit au moment d'interpréter les essais de percolation sur matériaux routiers, car le risque de tester un échantillon atypique n'est pas négligeable.

V.1.3.b Caractérisation par DRX : MCS-0, MCS-50

Des échantillons obtenus par broyage de carottes de formulations MCS-0 et MCS-50 ont été caractérisées par DRX. Les diagrammes DRX sont présentés dans les figures 5-8 et 5-9.

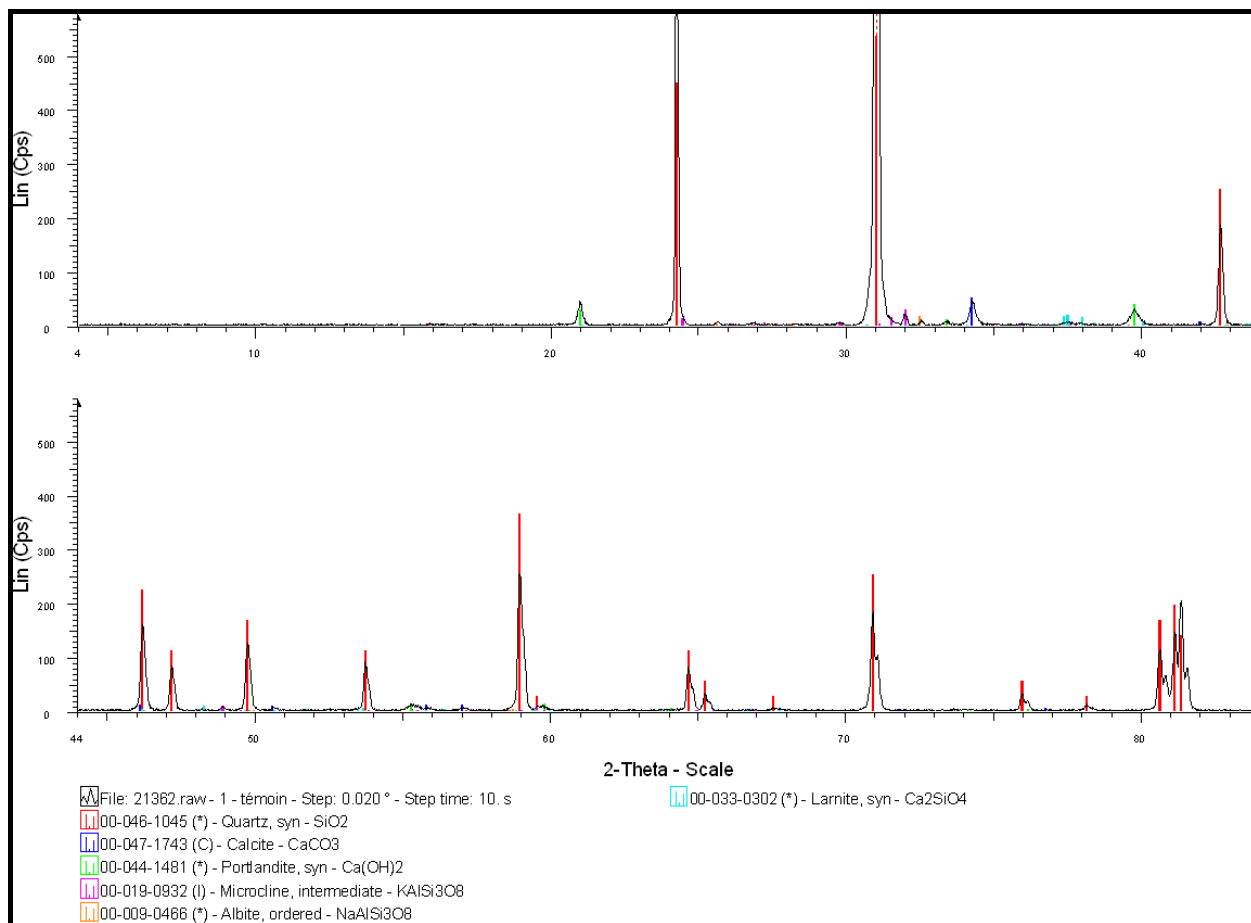


Figure 5-8. Diagramme RX obtenu pour la formulation MCS-0

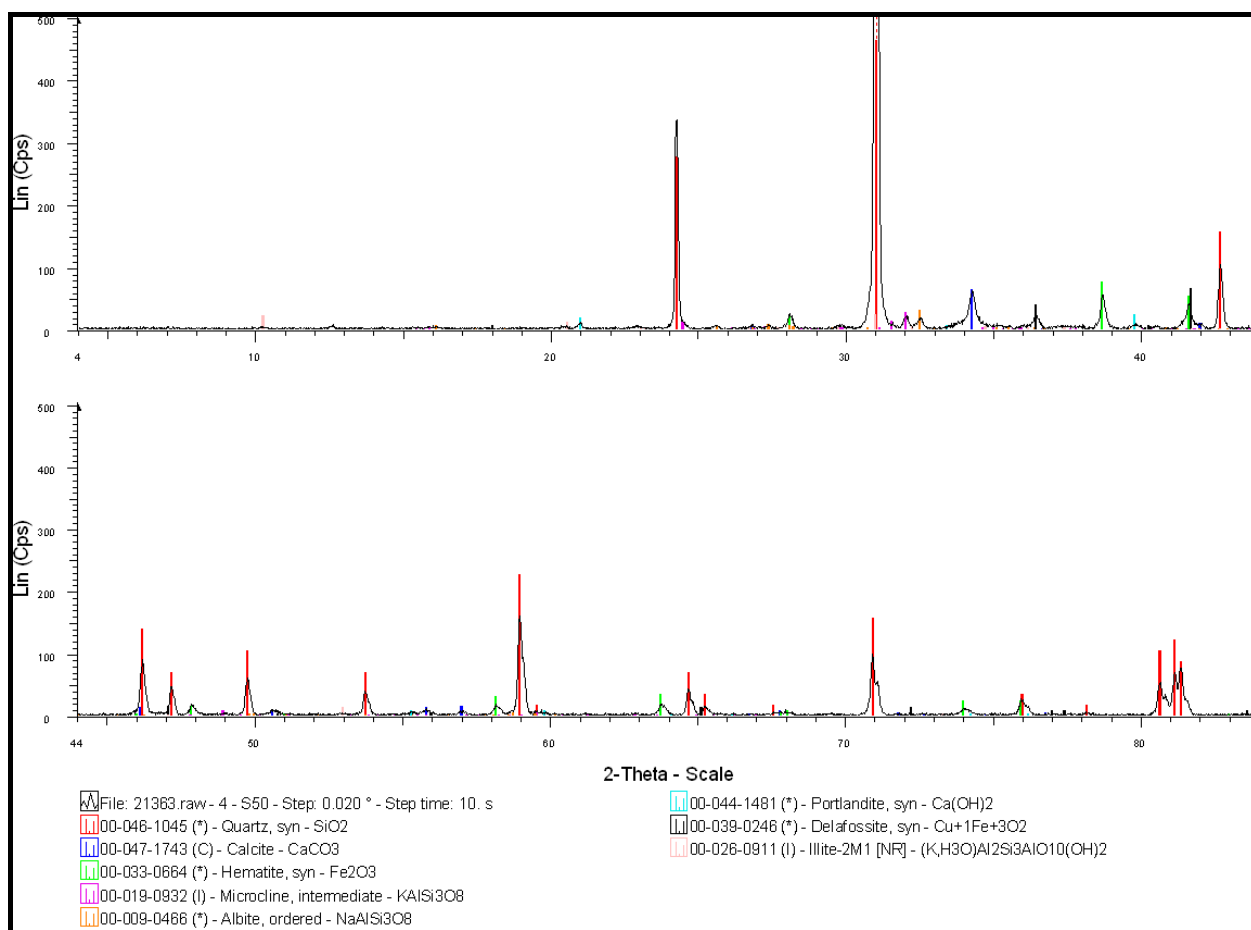


Figure 5-9. Diagramme RX obtenu pour la formulation MCS-50

Les phases primaires cristallisées, identifiées par DRX sur ces matériaux, sont le quartz, la calcite, le microcline, la portlandite et l'albite. L'hématite est de plus identifiée dans le matériau MCS-50. Les phases cimentaires ne sont pas détectées mis à part la larnite (C_2S) dans le matériau témoin ; il s'agit d'une phase primaire du ciment. Le fait que les autres échantillons ne présentent pas de raies des phases cimentaires est à relier à leur caractère faiblement cristallisé et à leur présence en faible quantité (confirmé par le très faible bruit de fond des diffractogrammes).

V.1.3.c Analyse par IRTF : MCS-0 et MCS-50

Pour tenter d'identifier les phases cimentaires au-delà de ce que permettent les DRX, des spectres IRTF ont été réalisés sur les formulations MCS-0 et MCS-50 ainsi que sur les différents composants de ces matériaux pris séparément (STN et ciment ROC SG utilisés pour l'élaboration des formulations). Les analyses ainsi que l'interprétation des courbes ont été réalisées par le BRGM.

La superposition des spectres IRTF des matériaux MCS-0 et MCS-50, et des spectres reconstitués à partir des spectres des différents composants du mélange, mettent en évidence :

- (v) la formation de carbonates dans les matériaux MCS0 et MCS50
- (vi) la présence de nouvelles phases cimentaires par rapport au ciment Roc-SG. Ces phases très probablement hydratées se sont formées lors de la maturation des matériaux composites.

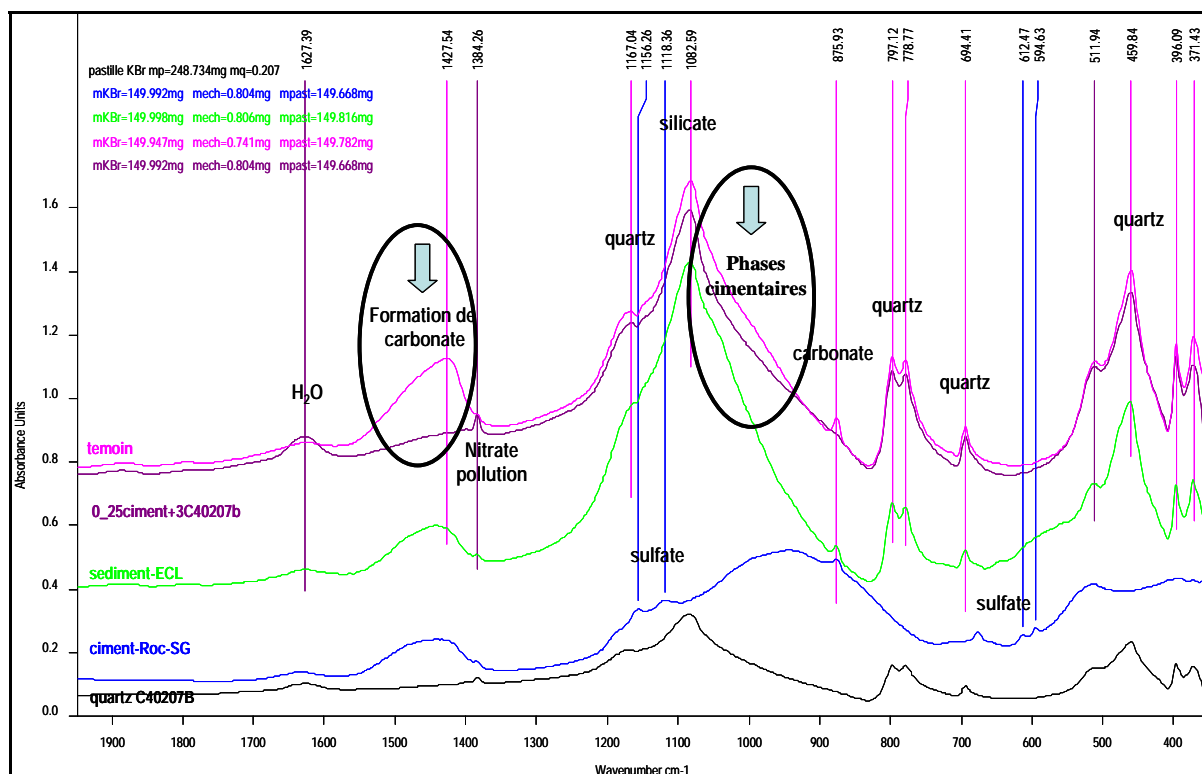


Figure 5-10. Spectre IRTF des matériaux MCS-0 (témoin), STN, ciment Roc-SG et quartz. Une reconstitution du matériau MCS-0 (25% ciment + 75% quartz ; en violet) pour comparaison

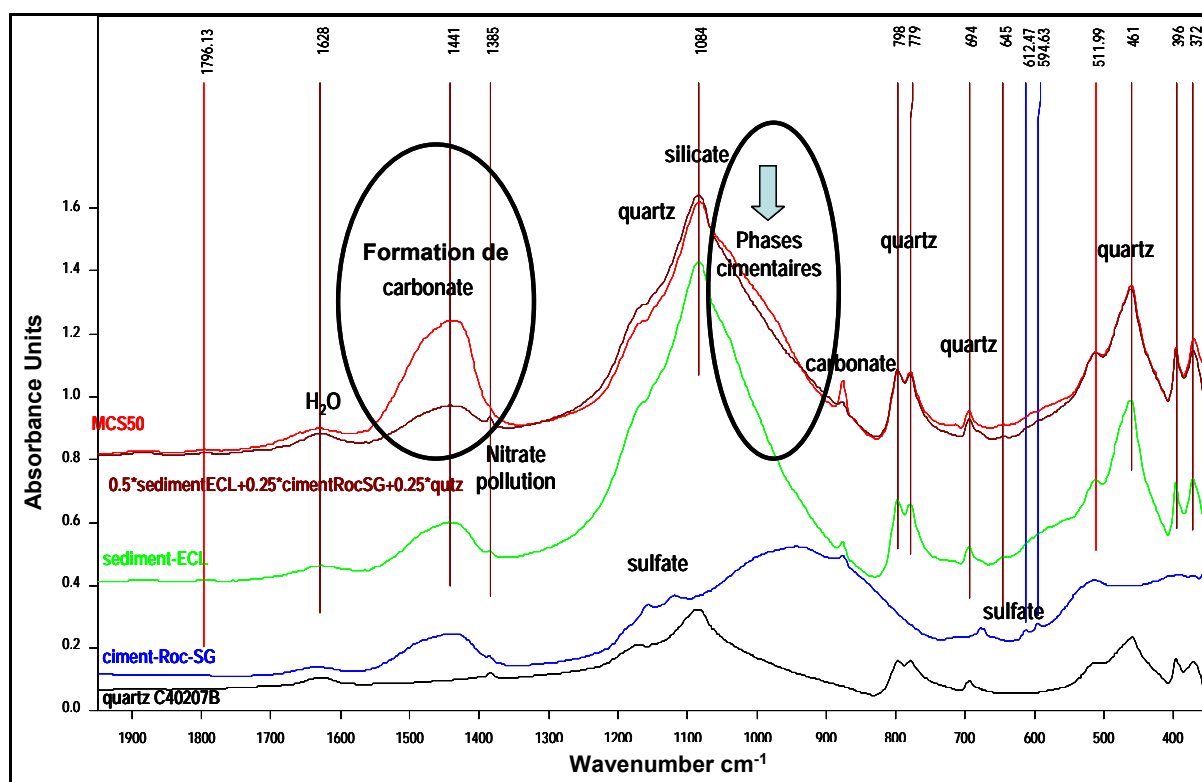


Figure 5-11. Spectre IRTF des matériaux MCS-50, STN, ciment Roc-SG et quartz. Une reconstitution du matériau MCS-50 (50% sédiment + 25% ciment + 25% quartz ; en marron) pour comparaison

Il n'a pas été possible d'identifier la nature exacte des phases cimentaires (de type CSH_x, avec x rapport Ca/Si) à partir des données bibliographiques existantes à notre connaissance [GHOSH 1974] [HUGHES 1995] [YU 1999].

V.1.3.d Micro-caractérisation : MEB et MSE

Des observations préalables du matériau au MEB ont été effectuées sur le STN pur et la formulation NMCS-30, elles ont mis en évidence les néoformations minérales induites par l'oxydation et le séchage après deux étapes de traitement de sédiment (phosphatation et calcination) et la grande hétérogénéité des tailles de grains dans la formulation incorporant des STN. Elles ont également permis d'identifier un certain nombre de phases. Ces observations permettront par la suite d'obtenir les paramètres d'entrée nécessaires pour la réalisation de modélisation géochimiques. Pour l'heure elles permettent essentiellement de se représenter plus facilement la structure poreuse de nos matériaux et d'avoir une idée de la forme et de la répartition des éléments majeurs dans le matériau (cf. figure 5-12). Nous ne détaillerons pas ici les nombreuses analyses et interprétations réalisées par nos différents partenaires (BRGM et Mines de Douai notamment), mais celles-ci sont essentielles pour permettre de modéliser et comprendre les essais de percolation.

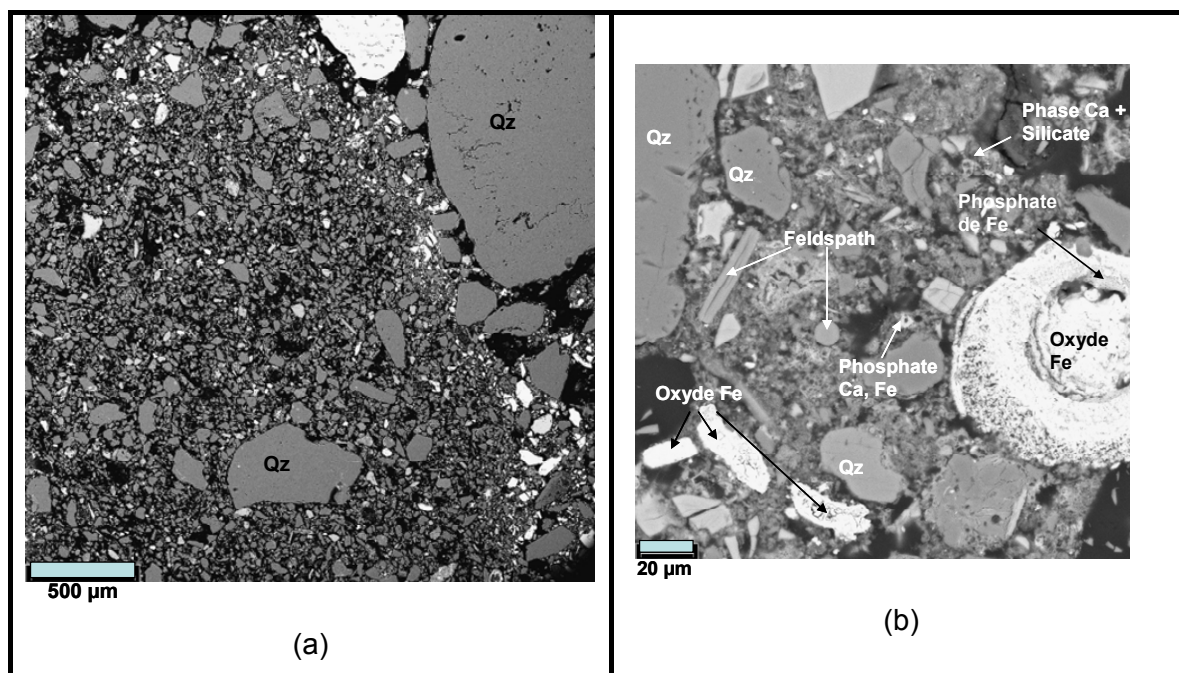


Figure 5-12. Images MEB du matériau NMCS-30 : (a) vue d'ensemble et (b) vue détaillée

Des cartographies chimiques élémentaires ont été réalisées sur le matériau NMCS-30, pour les éléments Ca, P, Fe, Si et Zn et pour deux zones. Elles ont pour but d'observer la localisation de Zn parmi les différentes phases minérales. La limite de la technique n'a pas permis de s'intéresser à des éléments présents en plus faible quantité (Cr et Pb notamment).

Les cartographies par élément (figure 5-13) sont présentées pour une des zones étudiées. La figure 5-14 représente la superposition de ces cartographies en couleurs remaniées, permettant de visualiser les associations de Zn avec les autres éléments.

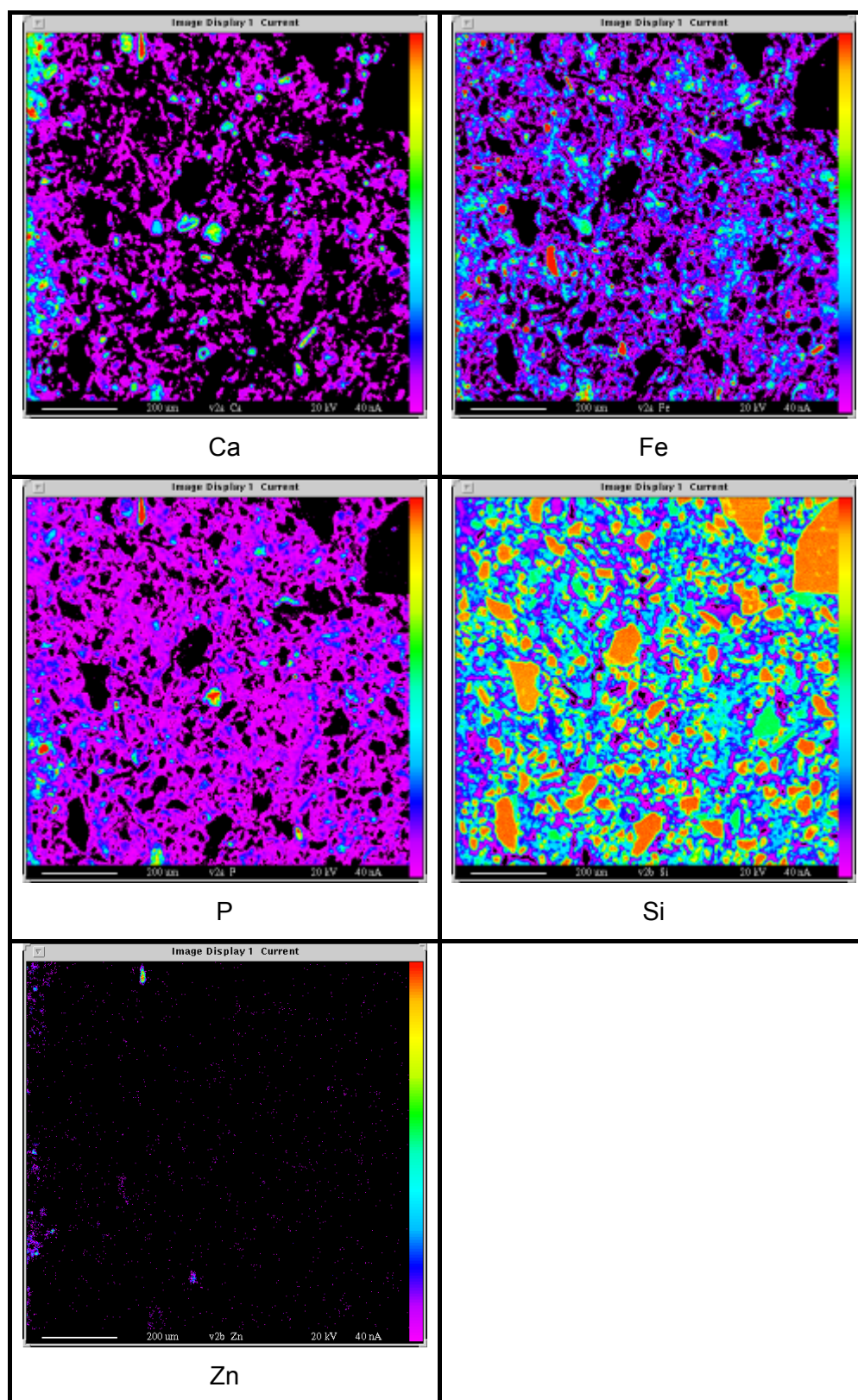


Figure 5-13. Cartographie microsonde des éléments Ca, P, Fe, Si et Zn (échelle 200 µm)

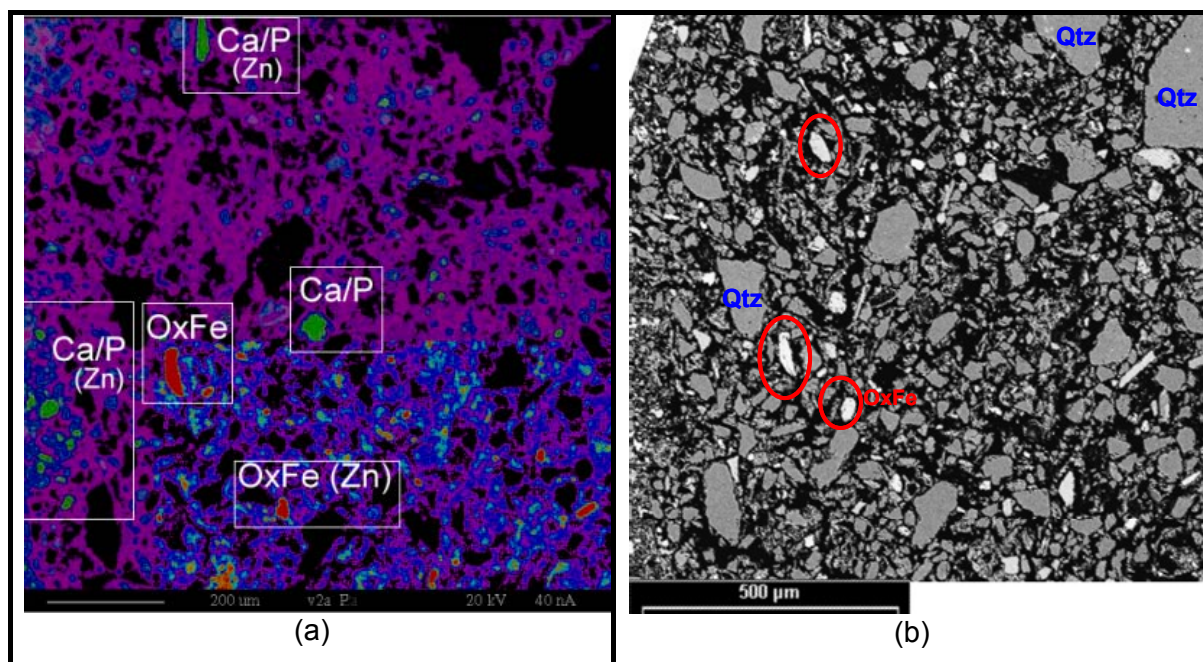


Figure 5-14. (a) Cartographie pour l'ensemble des éléments et (b) image MEB de la même zone

Les cartographies élémentaires mettent en évidence l'association Fe-Zn (oxydes de fer très probablement) et Ca/P-Zn (phosphates de calcium). Le principe du procédé est ici clairement mis en évidence. Lors de la phase de phosphatation, le phosphore réagit avec le calcium présent dans le sédiment brut pour former des phospho-apatites. Ce sont ces minéraux qui permettent de fixer les éléments traces (sur les micrographies précédentes le zinc) et de réduire la nocivité des sédiments.

V.1.4 Evolution de la perméabilité intrinsèque au gaz

La perméabilité est définie comme l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. La perméabilité au gaz est un paramètre hydrodynamique important pour évaluer l'intérêt de réaliser un essai de percolation. En effet, nous avons vu qu'il n'était pertinent de réaliser la caractérisation environnementale un matériau au moyen d'un essai de percolation, que si sa perméabilité était suffisamment élevée (cf. II.3.3). La mesure de la perméabilité des matériaux contenant les STN est donc un préalable important.

Par ailleurs, la perméabilité est un excellent indicateur de la morphologie du réseau poreux et du comportement hydraulique du matériau. Le protocole de mesure de la perméabilité utilisé dans cette étude a été décrit dans le paragraphe III.2.4. La perméabilité apparente (Kapp), et la perméabilité intrinsèque (Kint) des matériaux routiers (déterminée par l'équation 3-7) ont été mesurées sous régime permanent à l'Argon.

Le tableau 5-4 présente les perméabilités intrinsèques des quatre formulations de MCS et des trois formulations de NMCS. L'évolution de la perméabilité en fonction de pourcentage de sédiment traité incorporé fait l'objet de la figure 5-15 pour les formulations MCS et de la figure 5-16 pour les NMCS.

Formulation du matériau	K_{int} (m ²)	β (MPa)
MCS-0	1.66E-17	0.38
MCS-10	9E-17	0.05
MCS-20	9.12E-17	0.05
MCS-50	6.63E-16	0.53
NMCS-0	2.67E-13	0.185
NMCS-15	3.36E-13	0.038
NMCS-30	5.05E-13	0.002
Echantillon type Demoroute [PREDIRROUTE]	1.98E-15	---

Tableau 5-4. Comparaison des perméabilités intrinsèques (K_{int}) et du coefficient de Klinkenberg (β) des matériaux routiers

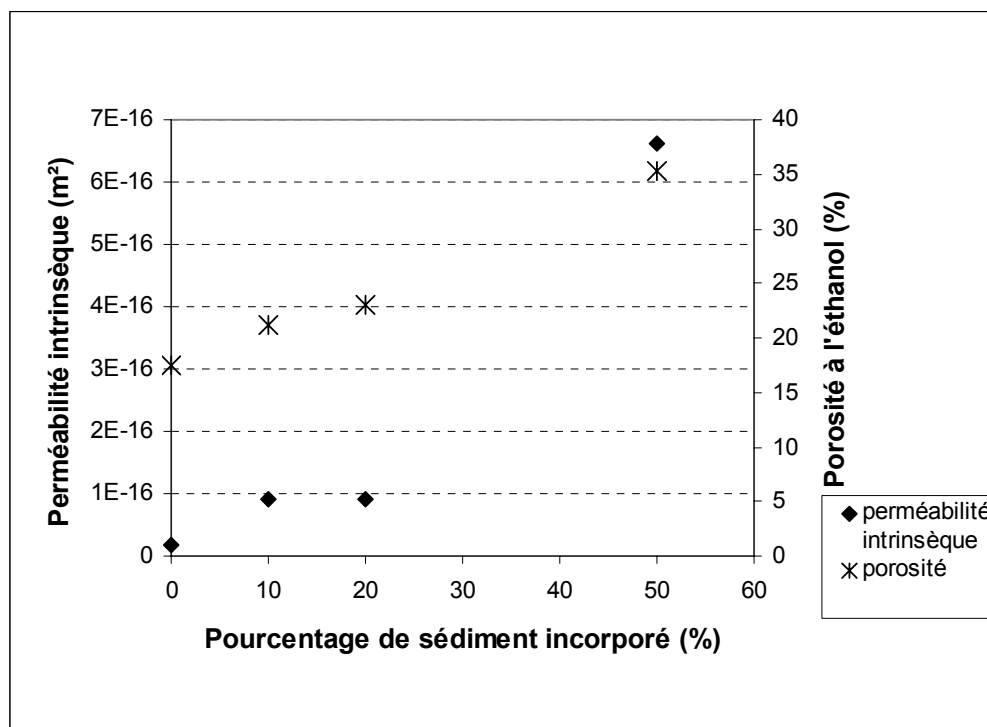


Figure 5-15. Evolution de la perméabilité intrinsèque et de la porosité à l'éthanol des formulations MCS en fonction du pourcentage de sédiment traité incorporé

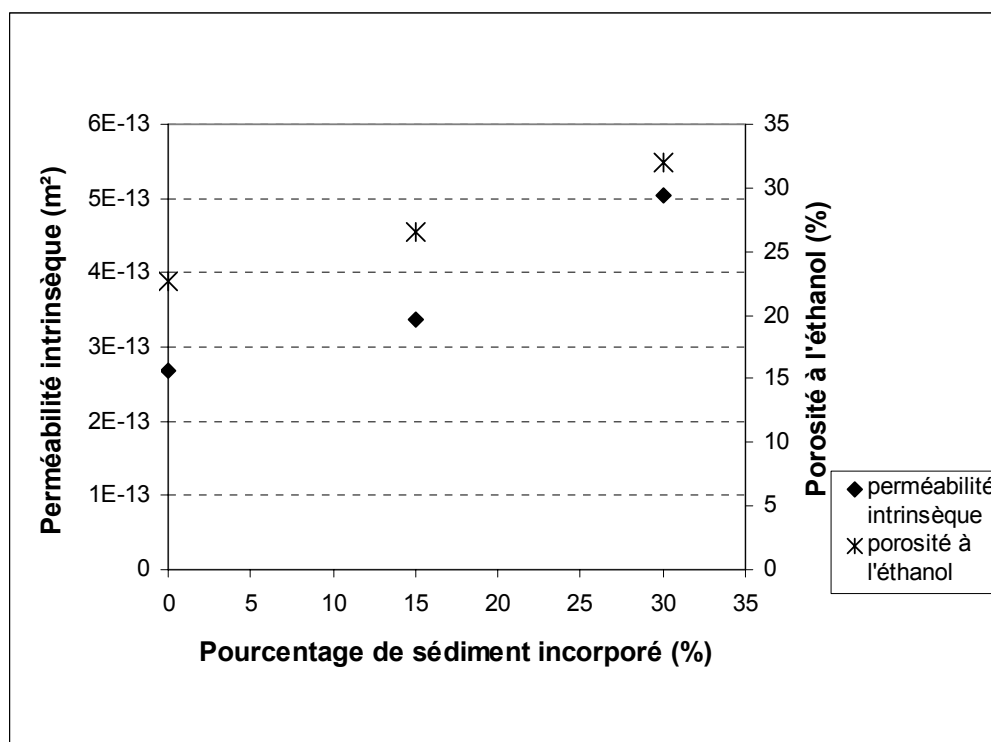


Figure 5-16. Evolution de la perméabilité intrinsèque et de la porosité à l'éthanol des formulations NMCS en fonction du pourcentage de sédiment traité incorporé

La perméabilité des quatre formulations MCS augmente de $1.6 \cdot 10^{-17}$ à $6.6 \cdot 10^{-16}$ m² lorsque le pourcentage en sédiments traités passe de 0 à 50%. Concernant les trois formulations du 2^{ème} lot, leurs perméabilités varient entre $2.7 \cdot 10^{-13}$ et $5.1 \cdot 10^{-13}$ m². On notera tout d'abord que lorsque l'on incorpore 20% de sédiment dans le 1^{er} lot de matériau (MCS-20) on multiplie la perméabilité du matériau de référence par 6. En revanche, lorsque l'on incorpore 30% de sédiments dans les formulations compactées (NMCS), l'accroissement de perméabilité est moins important : la perméabilité du matériau de référence n'est multipliée que par 2. On pourra également comparer des échantillons de porosités proches mais appartenant à des lots différents. Les porosités des formulations MCS-10 et MCS-20 sont proches de celle de la formulation NMCS-0 (de 20% à 24%), tout comme les formulations MCS-50 et NMCS-30 (32% et 35%). Cependant, les perméabilités apparentes et intrinsèques de la formulation MCS-10 ou MCS-20 ($9 \cdot 10^{-17}$ m²) et la formulation NMCS-0 ($2.7 \cdot 10^{-13}$ m²) ne sont pas du même ordre de grandeur. La dernière est trois mille fois plus élevée que les premières. On constate une augmentation du même ordre entre la formulation MCS-50 et NMCS-30, la dernière est près de mille fois plus grande que la dernière.

La perméabilité n'est pas seulement liée à la porosité totale du matériau [NEVILLE 2002], mais également à la structure du réseau poreux. Un matériau ayant une forte porosité très peu connectée aura une faible perméabilité, alors qu'un matériau présentant une faible porosité mais très connectée aura une forte perméabilité. Ainsi, au sein d'un même lot, on note un accroissement de la perméabilité fortement corrélé à la porosité du matériau. En revanche, ce sont les différences de structures entre les deux formulations qui expliquent les amplitudes observées. Les formulations NMCS ont été moulées sous presse, ce qui donne la cohésion au matériau. Pour ces formulations, le volume de pâte est faible (10% de ciment contre 25% pour les MCS). Cette méthode de fabrication crée une population de gros pores entre les granulats, comparé aux matériaux du 1^{er} lot (cf. annexe IV, figure 5-6 et 5-7 et tableau 5-2 et MEB). Par ailleurs ces pores sont fortement connectés, ce qui explique la forte perméabilité de ces matériaux. Les matériaux du 1^{er} lot

qui ont des porosités comparables ont une structure très différente. La porosité est principalement localisée dans les granulats de STN. Cette porosité n'est pas connectée (ou très peu) au reste du réseau, car les granulats sont entourés par un volume de pâte de volume suffisant et de compacité suffisante. Ainsi, malgré une porosité élevée, la perméabilité des MCS est comparable à la perméabilité d'un mortier classique.

Dans le cadre du projet Demoroute, des mesures de perméabilité avaient été réalisées pour caractériser la sous couche routière contenant des STN. La perméabilité mesurée est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-15} \text{m}^2$. Elle est donc cent fois plus faible que les formulations NMCS, malgré une quantité de ciment plus faible (cf. III.1.2.c) et des porosités comparables (32% pour NMCS-30, 35% pour MCS-50 et 33% pour Demoroute (cf. tableau 5-1)). On peut donc en conclure que la structure poreuse des matériaux NMCS est sensiblement différente de la couche routière Demoroute. Ceci peut être attribué au mode de mise en œuvre plus qu'à la formulation et devra être pris en compte lorsqu'il s'agira de comparer essais in situ et essais de laboratoire.

V.1.5 Comparaison de caractérisation entre matériaux routiers et Demoroute

La composition chimique et minéralogique des matériaux MCS a également été comparée à celle des STN et à celle d'un échantillon reconstitué par le BRGM selon la formulation de Demoroute [PIANTONE 2006] [VIGIER-GAILHANOU 2010].

Nom	Formule	MCS-0 (témoin)	MCS-50	STN	Demoroute
Calcite	CaCO_3	X	X	X	X
Hématite	Fe_2O_3		X	X	X
Quartz	SiO_2	X	X	X	X
Microcline	KAlSi_3O_8	X	X	X	X
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	X	X	X	X
Portlandite	Ca(OH)_2	X	X		
Larnite	Ca_2SiO_4	X			
Mica ou Illite			X		X

Tableau 5-5. Comparaison de phases minérales principales

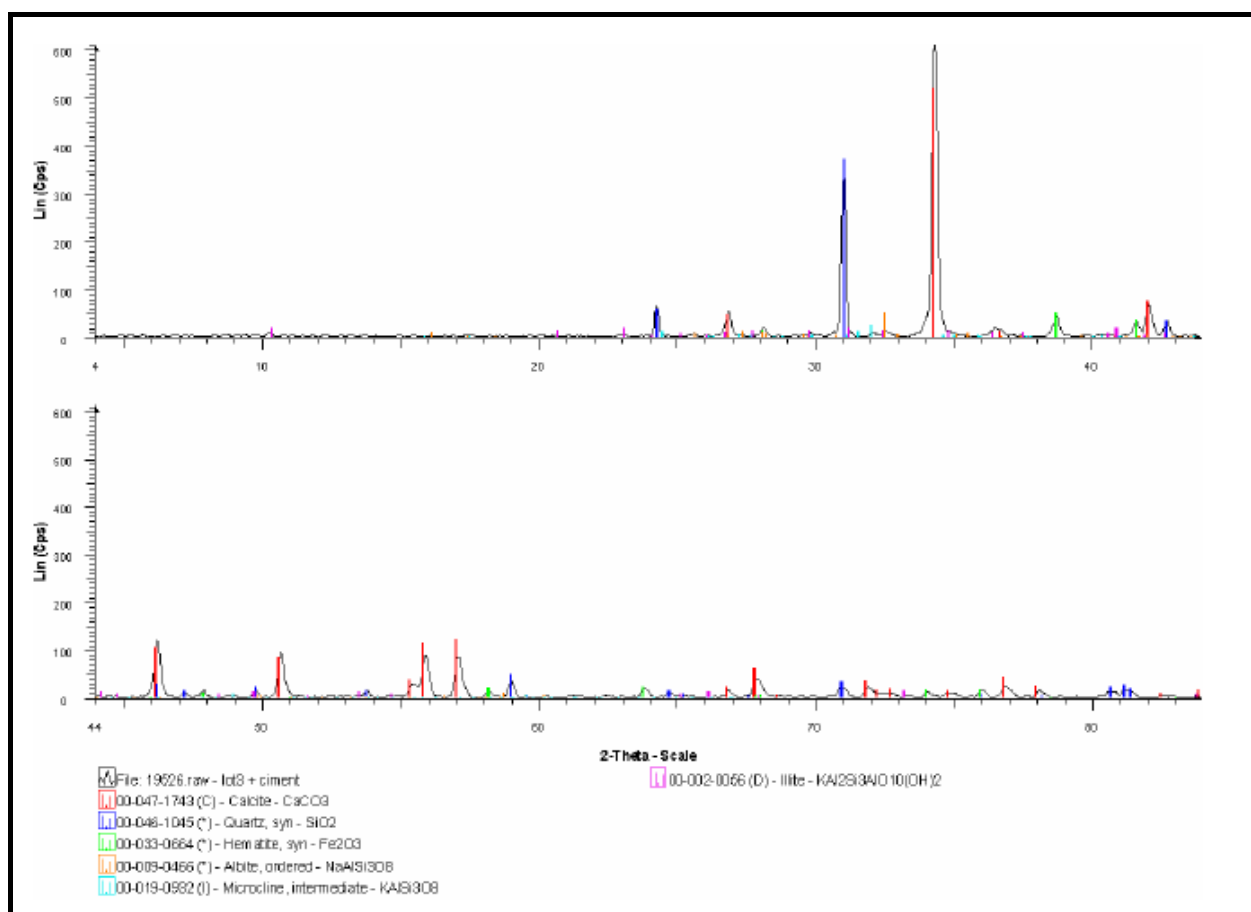


Figure 5-17. Diagramme RX obtenu pour la Demoroute réalisée au BRGM [PIANTONE 2006]

La composition minéralogique fait apparaître les fortes similitudes entre les formulations MCS et l'échantillon Demoroute. Il faut noter que dans ce dernier, les produits d'hydratation du liant n'ont pu être mis en évidence.

Le tableau 5-6 permet de comparer la composition chimique des différents matériaux de cette étude.

Comme cela a été mis en évidence dans le rapport du BRGM, les formulations NMCS-30 et MCS-50 présentent des similarités indéniables de composition chimique par rapport au matériau Demoroute. C'est la raison pour laquelle ces deux matériaux serviront de base de comparaison entre essais in situ et essais de laboratoire. Il faut toutefois garder à l'esprit l'hétérogénéité des échantillons liée à la mise en œuvre et les effets de pépète dans les STN susceptibles de fausser certains résultats.

	MCS-0	MCS-50	NMCS-30 (n°1)	Demoroute	Ciment Roc SG	STN
Eléments majeurs (%wt.) – FX et méthodes chimiques						
Al ₂ O ₃	2	5.2	4.1	4.0	9.4	7.7
CaO	13	18.1	8.3	35.6	48	10.5
Fe ₂ O ₃ t	0.54	6.9	4.73	7.1	0.8	13.7
K ₂ O	0.39	0.84	0.83	0.63	0.36	1.45
MgO	0.5	1.4	1.2	1.5	6.7	1.6
MnO	0.02	0.1	0.09	0.11	0.25	0.2
Na ₂ O	<0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.7
P ₂ O ₅	0.08	1.75	1.03	1.29	<0.05	3.16
SiO ₂	76.6	54.8	75.5	22.2	28.9	56.1
TiO ₂	0.09	0.34	0.25	0.26	0.5	0.55
PF 1000°	6.2	9.5	3.39	26.0	2.72	3.75
C. min	0.67	1.05	0.39		0.27	0.43
Ct	0.69	1.48	0.67		0.45	1.2
Corg c.	0.02	0.43	0.28	1.45	0.18	0.77
St	0.28	0.49	0.31		1.7	0.39
Total	99.42	99.13	99.62		97.83	99.41
Eléments traces par ordre décroissant dans le sédiment (ppm ou mg/Kg) – ICP-MS						
Zn	54	1443	867	1319	43	2249
Pb	24	316	236	368	15	668
Ba	147	319	216	208	400	360
Cr	16	111	101	153	53	241
Sr	190	253	118	237	561	144
V	36	89	44	81	31	118
Cu	11	64	37	78	<5	103
Ce	20	100	47		89	98
As	<5	12	41	<20	20	62
Ni	11	55	28	29	<10	62
Sn	<5	5	19	23	<10	52
La	20	56	25		42	50
Y	<5	10	<20		45	35
B	30	257	<10		24	28
Li	11	25	18		49	25
Co	<5	12	9	21	5	19
Bi	6	9	<10		<10	14
Cd	<5	7	4	4	<2	10
Mo	<5	<5	<5	<5	<5	6
Ag	13	8	0.9	0.2	<0.2	2.1
Be	<5	<5	<2		4	2
Nb	15	31	<20	<20	<20	<20
Zr	25	48	43		135	<20
Sb	5	<5	12	<10	<10	<10
W	<5	28	<10		<10	<10
PP 450°C	nm	nm	1.66	2.01	<0.05	0.33

Tableau 5-6. Comparaison de composition chimique globale ; analyse BRGM [VIGIER-GAILHANOU 2010]

V.2 Essais mécaniques sur les matériaux routiers et comparaison avec la Demoroute

Après avoir comparé les caractéristiques physiques et chimiques des matériaux routiers du laboratoire et ceux de Demoroute, nous allons comparer leurs performances mécaniques. La campagne d'essais mécaniques sur les matériaux routiers consiste en deux types d'essai : essai de compression simple pour déterminer le module d'Young (E) et la résistance à la compression (R_c) et essai de traction par fendage afin de mesurer la résistance à la traction (R_t) du matériau. Les protocoles d'essai ont été détaillés dans le paragraphe III.3. Le tableau 5-7 présente une synthèse des caractéristiques mécaniques de toutes les formulations routières. Les figures 5-18 et 5-19 montrent la variation de ces propriétés mécaniques en fonction de la teneur en STN. Les valeurs présentées dans le tableau et les figures sont des moyennes obtenues à partir de trois échantillons.

Dans l'ensemble, les performances mécaniques des matériaux diminuent avec l'augmentation de la teneur en STN. Le module d'Young diminue d'environ 60%. Les modules élastiques varient de 29.1 à 10.7 GPa, lorsque le pourcentage massique de STN passe de 0 à 50% pour les formulations MCS. Les évolutions de la résistance à la rupture, que ce soit en compression ou en traction, ne sont pas liées linéairement à la teneur en STN. En compression, on note un maintien, voire un léger accroissement de la résistance à la rupture par rapport à la formulation de référence jusqu'à 20% de sédiments incorporés (+5.3%), puis une nette diminution de cette résistance (-39%). La résistance à la traction suit une tendance similaire : gain de +3% à 20% de sédiments et chute de 41% pour 50% de STN.

Ce type de comportement a déjà été observé dans de précédentes études portant sur l'incorporation de sédiments traités par le procédé NOVOSOL[®] dans les matériaux cimentaires [AGOSTINI 2006] ou dans des études sur les bétons à base de granulats légers [VIRLOGEUX 1986]. Le module élastique du matériau est directement lié au module élastique des granulats qui le composent [NEUVILLE 2002]. Il est donc logique de constater une décroissance progressive du module d'Young avec l'incorporation de granulats de faible module élastique. En revanche, la résistance est le résultat d'une compétition entre différents effets : des effets négatifs liés au remplacement de granulats résistants par des granulats de STN présentant une piètre résistance mécanique et des effets positifs. Parmi les phénomènes susceptibles d'expliquer les gains de résistance, on pourra citer :

- l'effet filler du aux fines apportés par les STN (accroissement de la compacité du squelette mis en évidence par des essais de nano-indentation⁸),
- une hydratation du ciment optimisée : sites de nucléation plus nombreux grâce à la présence des fines,
- une meilleure compatibilité mécanique (modules d'Young plus proches) entre les granulats et la pâte réduisant les risques de fissuration lors de la prise et du séchage.

L'évolution des caractéristiques des matériaux NMCS est très différente. Comme la pression axiale de moulage a été choisie par l'expérience, les caractéristiques de ces matériaux ne suivent pas une évolution directement liée à leur formulation. La formulation NMCS-15 présente les valeurs les plus élevées pour les trois caractéristiques mécaniques (cf. figure 5-19). Le module d'Young du NMCS-30 est inférieur à celui du

⁸ Essai de nano-indentation réalisés par l'école des mines de Douai dans le projet ANR SEDIBET afin d'évaluer l'influence de la présence de fines de sédiment sur les propriétés mécaniques locales des matériaux cimentaires incorporant des sédiments traités. Les résultats des essais démontrent que l'ajout de sédiment peut conduire à une réduction des propriétés mécaniques macroscopiques en dépit du fait que les propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique soient améliorées.

NMCS-0 (à relier au module des granulats de STN). La résistance à la compression montre une petite décroissance lorsque le pourcentage passe de 30% à 0%, alors que l'inverse, la résistance à la traction connaît un accroissement d'un facteur 2. On peut supposer que la résistance à la compression est handicapée par la faible résistance mécanique des STN, alors que la qualité de l'interface entre la pâte et les STN (meilleure compatibilité de modules élastiques et meilleur accrochage grâce à la texture des STN) améliore la résistance à la traction.

Caractéristique	MCS-0 moyenne (min ; max)	MCS-10 moyenne (min ; max)	MCS-20 moyenne (min ; max)	MCS-50 moyenne (min ; max)	NMCS-0 moyenne (min ; max)	NMCS-15 moyenne (min ; max)	NMCS-30 moyenne (min ; max)
Module d'Young E (GPa)	29.1 (28.33 ; 29.99)	25.3 (23.77 ; 27.16)	23.4 (22.49 ; 24.5)	10.4 (9.74 ; 10.81)	8.4 (8.29 ; 8.51)	9.4 (9.25 ; 9.47)	4.9 (4.87 ; 4.87)
Résistance à la compression Rc (MPa)	48.9 (47.59 ; 49.81)	48.5 (47.29 ; 49.19)	51.5 (49.64 ; 53.01)	29.8 (29.07 ; 30.93)	5.97 (5.81 ; 6.13)	11.15 (10.26 ; 11.87)	5.42 (5.34 ; 5.49)
Résistance à la traction (par fendage) Rt (MPa)	5.34 (5.2 ; 5.4)	5.19 (5.1 ; 5.3)	5.5 (4.9 ; 5.8)	3.16 (3.1 ; 3.3)	0.37 (0.3 ; 0.4)	1.32 (1.3 ; 1.3)	0.78 (0.7 ; 0.9)

Tableau 5-7. Synthèse de résultats d'essais mécaniques sur les formulations MCS et NMCS

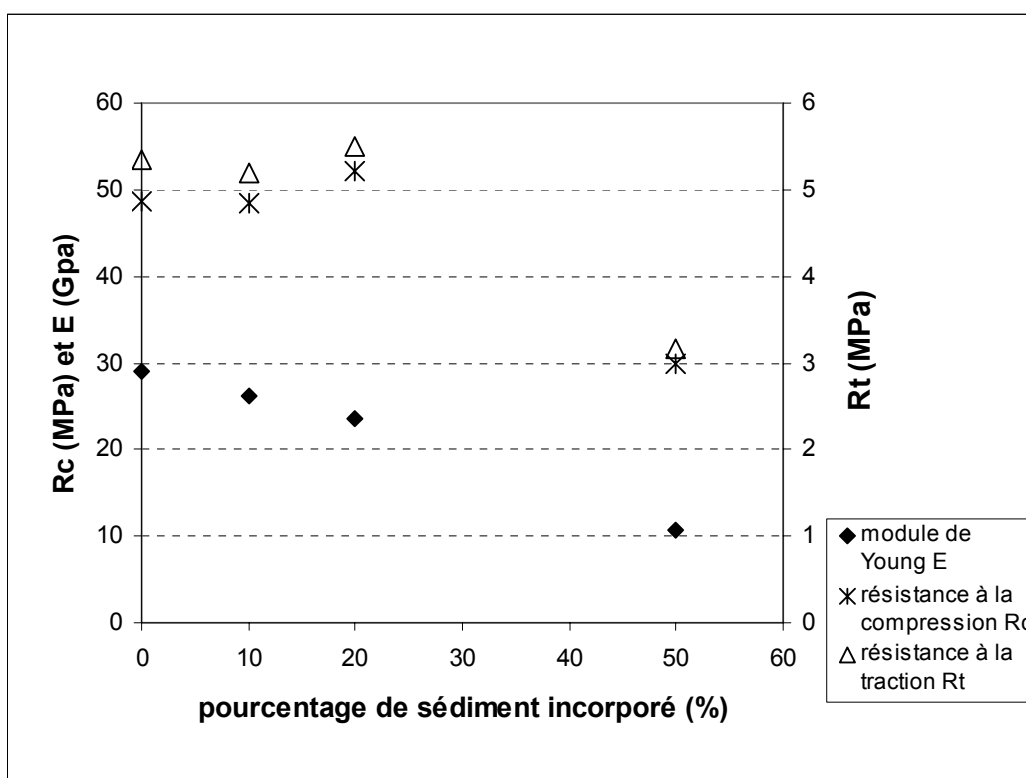


Figure 5-18. Evolution de module d'Young (E), résistance à la compression (Rc) et résistance à la traction (Rt) en fonction de pourcentage de sédiment incorporé pour les formulations MCS

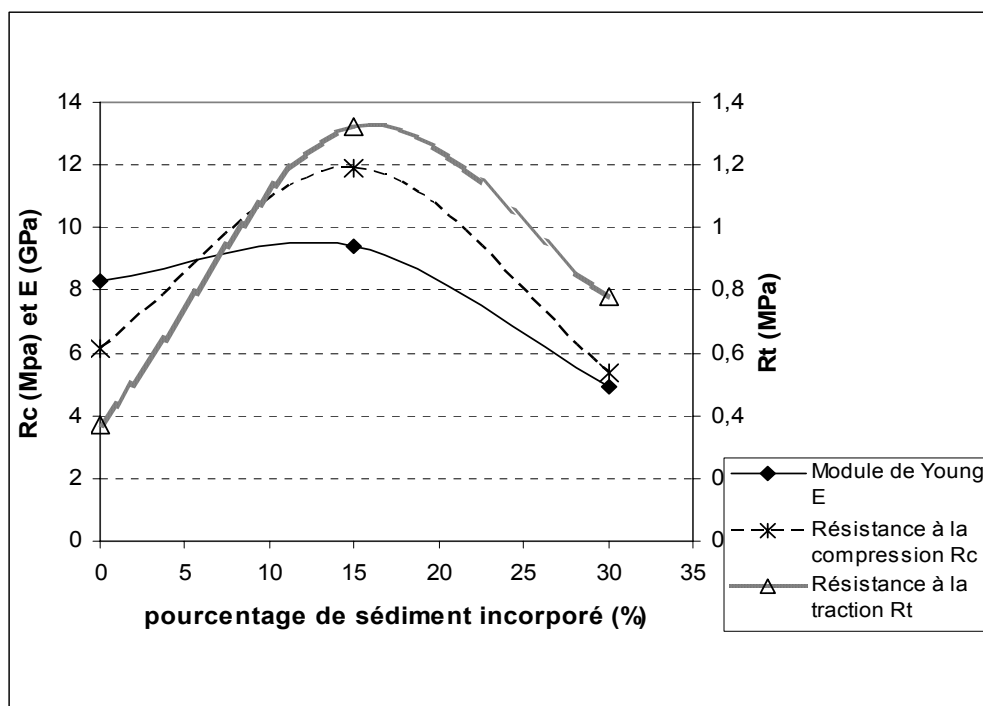


Figure 5-19. Evolution de module d'Young (E), résistance à la compression (Rc) et résistance à la traction (Rt) en fonction de pourcentage de sédiment incorporé pour les formulations NMCS

Il s'agit maintenant de comparer les performances mécaniques des matériaux routiers réalisés au laboratoire avec les caractéristiques de la route témoin réalisée à Dombasle (Demoroute) afin d'évaluer la pertinence des comparaisons qui vont être faites par la suite entre essais de laboratoire et mesures in-situ. Le tableau 5-8 compare la formulation et les caractéristiques mécaniques de différentes formulations routières. On y trouvera une route classique sans sédiment (données fournies par Eurovia®); la formulation incorporant des sédiments réalisée par le LCPC dans le cadre du projet Demoroute; et deux des formulations réalisées dans le cadre de cette étude. Il apparaît que les performances mécaniques des formulations NMCS sont assez proches de celles d'une grave routière. Nous pourrions donc comparer les routes « classiques » à la formulation NMCS0 et la route « Demoroute » à la formulation NMCS-15. Si les autres résultats permettent de tirer des conclusions, les résultats obtenus sur la formulation NMCS-30 pourront être utilisés comme prévision du relargage d'une route composée de 30% de STN.

	NMCS-0	Route classique (sans sédiment) (données d'Eurovia)	NMCS-15	Demoroute (données de LCPC)
Sable	90%	94%	75%	81%
STN			15%	15%
ROC SG	10%	6%	10%	4%
E (GPa)	8.3	4 -- 9	9.4	12.7
Rt (MPa)	0.37	0.4 – 0.5	1.32	1.01
Rc (MPa)	6.13		11.87	

Tableau 5-8. Comparaison des caractéristiques mécaniques des formulations NMCS, de celles d'une route classique et de celles de Demoroute (données techniques d'Eurovia et de LCPC) [SEDRAN 2005]

V.3 Essai de percolation sur les matériaux routiers et modélisation

Le tableau 5-9 liste les essais de percolation et de traçage non réactif réalisés au laboratoire sur matériaux routiers. Les analyses chimiques des percolats ont été réalisées par le BRGM qui était également en charge de la caractérisation minéralogique et chimique de matériaux et de la modélisation des essais de traçage et de percolation.

Les essais de percolation ascendante sur matériau monolithique ont été exécutés sur les deux lots de matériaux routiers. Pour des raisons de planning, les formulations MCS-10 et MCS-20, n'ont pu être testées. Ainsi, la formulation MCS-0 a été testée une fois avec un débit d'injection de 0.1 mL/min, la formulation MCS-50 a fait l'objet de 5 essais (une fois avec débit de 0.05 mL/min, deux fois avec un débit 0.1 mL/min et deux fois à 0.2 mL/min). Les formulations NMCS-0 et NMCS-15 ont été testées une seule fois avec chaque débit d'injection (0.05, 0.1 et 0.2 mL/min). Enfin, quatre échantillons de NMCS-30 ont été testés, une fois avec un débit de 0.05 et 0.2 mL/min et deux fois à 0.1 mL/min.

Finalement, 16 essais de percolation auront pu être menés. Au cours de chaque essai, cinq à sept prélèvements de percolat ont été réalisés. Ces échantillons ont ensuite été conditionnés et envoyés au laboratoire du BRGM pour analyse. La conductivité du percolat est mesurée en continu. Les analyses de percolats permettent d'obtenir les courbes d'évolution du pH en fonction du L/S ainsi que la concentration du percolat en éléments majeurs et traces, et les quantités cumulées en mg relargué par rapport à la masse présente dans la matière sèche.

Les essais de traçage non réactif ont été réalisés une fois pour chaque formulation avec un débit d'injection de 0.1 mL/min. nous disposons donc de 5 courbes de traçage non réactif. Des modélisations ont été effectuées sur ces courbes au moyen du logiciel PhreeqC. Le but de la modélisation des courbes de traçage est de définir les paramètres hydrodynamiques (porosité mobile et immobile, dispersion longitudinale, facteur d'échange). Ces paramètres seront ensuite utilisés pour interpréter les résultats des analyses chimiques des percolats. Ces données serviront également de paramètres d'entrée pour une modélisation couplée géochimie-transport du relargage qui ne pourra pas être abordée dans ce rapport de thèse.

Formulation	Type d'essai	Numérotation d'échantillon	Débit d'injection (mL/min)	Durée (jour)	L/S max	Nombre de prélèvements de percolats
MCS-0	Percolation	N°5	0.1	3	5.1	5
	Traçage	N°12	0.1	0.4		
MCS-50	Percolation	N°6	0.05	4	3.6	7
		N°3	0.1	5	6.3	6
		N°5	0.1	3	3.8	7
		N°7	0.2	3	8.3	6
		N°9	0.2	2	4.9	5
	Traçage	N°14	0.1	0.5		
NMCS-0	Percolation	N°7	0.05	3	2.2	7
		N°1	0.1	2	2	6
		N°10	0.2	2	2.1	5
	Traçage	N°2	0.1	1		
NMCS-15	Percolation	N°8	0.05	5	2	5
		N°9	0.1	2	2	6
		N°6	0.2	1	2	5
	Traçage	N°10	0.1	1		
NMCS-30	Percolation	N°10	0.05	5	2.3	6
		N°2	0.1	2	1.9	6
		N°7	0.1	3	2.2	7
		N°1	0.2	2	2	5
	Traçage	N°3	0.1	1		

Tableau 5-9. Résumé général d'essais de percolation et d'essais de traçage réalisés et utiles

V.3.1 Résultats expérimentaux et modélisation des échantillons de type MCS

Les essais de percolation ascendante sur le 1^{er} lot de matériaux routiers n'ont été effectués que sur deux formulations : MCS-0 et MCS-50. Un seul essai de percolation avec un débit 0.1 mL/min a été réalisé sur l'échantillon MCS-0 N°5. Durant cet essai de percolation, des prélèvements de percolat ont été effectués à 5 reprises afin de mesurer et suivre les évolutions des concentrations des éléments majeurs et traces pendant la percolation. Quant à la formulation MCS-50, le débit d'injection d'eau a été fixé de 0.05 mL/min à 0.2 mL/min, ceci afin d'évaluer l'influence des paramètres d'essai sur le relargage des polluants. Plusieurs prélèvements de percolat ont été réalisés au cours des essais. Une courbe de suivi de la conductivité du percolat en cours d'essai de percolation, faisant apparaître les prélèvements a déjà été présentée au paragraphe IV.3.1 (cf. figure 4-15). Comparer l'évolution des relargages entre les formulations MCS-0 et MCS-50

permettra d'évaluer l'influence des quantités de ciment et de sédiments sur le comportement environnemental des matériaux.

Des essais de traçage non réactif à débit d'injection 0.1 mL/min ont été réalisés sur les échantillons MCS-0 N°12 et MCS-50 N°14. La solution de traçage était une solution de KBr à 0.5 mol/L. Les paramètres hydrodynamiques des matériaux sont déduits de la modélisation de ces courbes de traçage.

V.3.1.a Discussion des résultats de la formulation MCS-0

L'essai de percolation sur la formulation MCS-0 (échantillon N°5) a été effectué avec débit d'injection de 0.1 mL/min. La conductivité du percolat a été mesurée en continu et l'évolution du pH a été déterminée sur les prélèvements réalisés au cours de l'essai. De nombreuses études ont mis en évidence la forte interaction entre relargage en éléments traces et pH. Par exemple, dans ses travaux de thèse, Caroline Gervais [GERVAIS 1999] a montré que pour des bétons soumis à la lixiviation dans des scénarios air libre et inondé, le relargage du plomb et du zinc est principalement contrôlé par leur solubilisation qui varie avec le pH. Il est donc primordial de mesurer ce paramètre en cours d'essai afin d'interpréter les courbes de relargage. L'évolution du pH du percolat de l'échantillon de MCS-0 apparaît sur la figure 5-20. Le pH est proche de 13 en début d'essai (dû notamment à la portlandite formée lors de l'hydratation du liant).

Les résultats des analyses des percolats ont été exprimés sous deux formes. Certains graphiques présentent la concentration des éléments dans le percolat en fonction du L/S ; ils permettent de déterminer les quantités de polluants et d'éléments majeurs qui sont effectivement rendus disponibles dans le milieu. Ce choix de représentation permettra notamment de positionner nos matériaux vis-à-vis des seuils réglementaires du type SEQ-eaux souterraines. Les seuils de la catégorie eau de qualité acceptable (bleu foncé dans la classification SEQ-eaux souterraines) ont été employés ici afin d'évaluer la nocivité des concentrations des éléments relargués. Un autre choix de présentation des résultats consiste à exprimer la masse cumulée relarguée d'un élément en fonction de la quantité initialement présente dans le matériau. Ceci permettra de quantifier la capacité du matériau à « retenir » les polluants ou au contraire à faciliter leur dispersion dans l'environnement. Cette présentation permettra de comparer de manière pertinente l'effet de la microstructure de deux formulations différentes (ayant des teneurs en STN et donc en éléments traces différentes) sur le relargage.

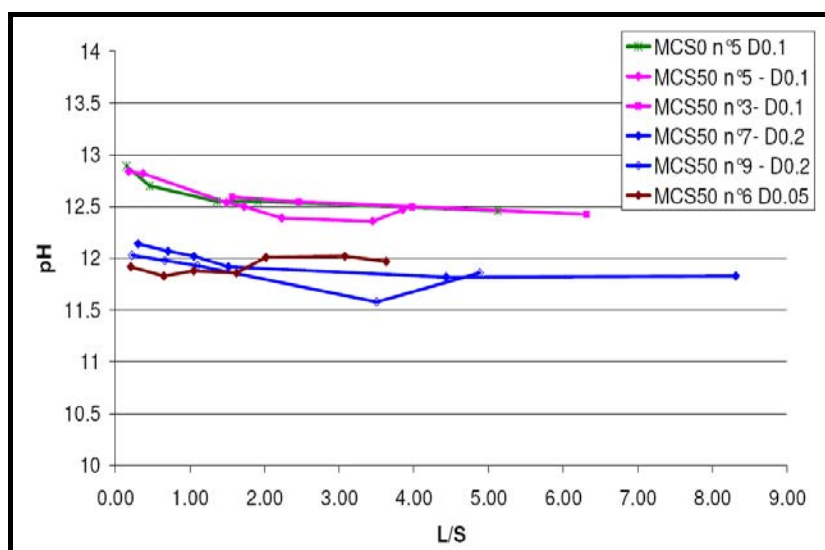


Figure 5-20. Evolution du pH des échantillons de percolat obtenus sur les formulations MCS soumis à la percolation

Ainsi, la figure 5-21 présente l'évolution de la concentration en différents éléments en fonction du L/S, lors d'une percolation sur matériau MCS-0 à 0.1 mL/min. L'étude de la formulation MCS-0 est essentielle pour quantifier les éventuels impacts négatifs des STN sur l'environnement et l'efficacité de la stabilisation des éléments traces par le procédé NOVOSOL®. En effet, le ciment utilisé dans cette étude (c'est d'ailleurs le cas de la grande majorité des ciments), contient une proportion non négligeable d'éléments traces (cf. V.1.3.a). Ceux-ci sont susceptibles d'être relargués lors d'un essai de percolation. Il est donc nécessaire de pouvoir distinguer la part des éléments traces relargués due au ciment, afin de ne pas incriminer à tort les STN.

Toutes ces courbes d'évolution montrent une perturbation au début de relargage et une stabilisation ou une tendance à la stabilisation quand la valeur de L/S dépasse 2. Nous pouvons classer ces courbes en trois catégories :

a. une diminution progressive de la concentration jusqu'à stabilisation lorsque L/S est supérieur à 2. La plupart des éléments suivent ce style d'évolution, c'est le cas de la silice, de l'aluminium, du zinc, du plomb et du cuivre. Comme cela a déjà été souligné, le pH modifie fortement la solubilité de certains éléments, ainsi le relargage de ces éléments diminue lorsque le pH de la solution passe de 14 à 12 [DIJKSTRA 2006]. La diminution de la concentration en certains éléments du percolat peut être directement liée à la diminution du pH et donc à la lixiviation de la portlandite.

b. une augmentation progressive de la concentration au début de la percolation, puis la concentration se stabilise. C'est par exemple le cas du calcium (Ca) ou du baryum (Ba). Le relargage du calcium et du baryum seront analysés plus loin.

c. des variations de concentration non linéaires (augmentation et diminution alternées) : certains éléments comme le strontium Sr, le nickel Ni ou le cobalt Co, ont ce type de comportement.

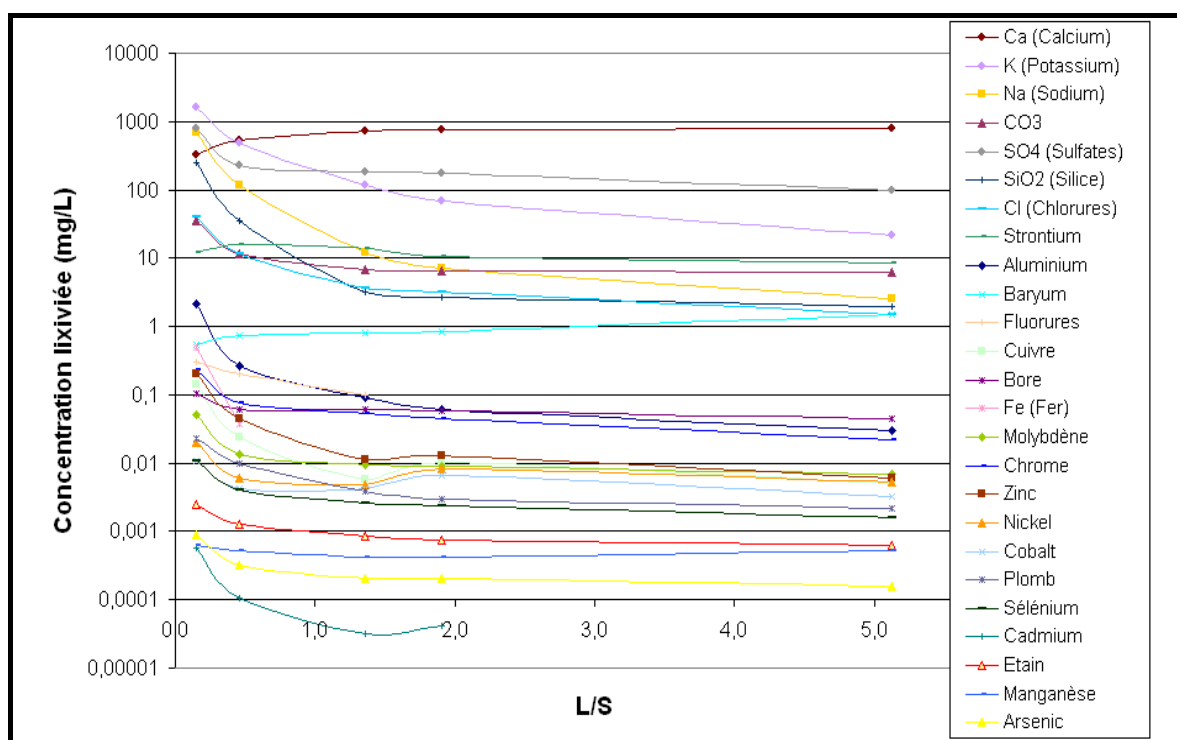


Figure 5-21. Evolution des éléments majeurs et des éléments trace contenus dans les percolats en fonction du L/S (échantillon MCS-0 N°5, débit d'injection 0.1 mL/min [VIGIER-GAILHANOU 2010])

L'évolution de la concentration en calcium (cf. Figure 5-22) est largement attribuable à la dissolution de la portlandite (ce qui explique notamment la baisse observée du pH) [BARNA 2000]. La dissolution d'autres minéraux tels que l'anhydrite ou la calcite par exemple peuvent également participer à ce relargage. Les mécanismes mis en jeu sont complexes : la lixiviation progressive de la portlandite entraîne une diminution du pH du percolat qui est elle même susceptible de modifier les équilibres des autres phases minérales et accroître ou diminuer leur solubilité. Une explication rigoureuse des phénomènes mis en jeu requiert une caractérisation chimique et minéralogique très poussée du matériau et le recours à des outils de simulation géochimique. La modélisation couplée géochimie-transport a été mise en œuvre au BRGM, pour l'interprétation des principaux mécanismes réactionnels mis en jeux lors des essais de percolation. La modélisation a intégré les résultats de la caractérisation minéralogique des formulations. Dans ce travail, nous n'utiliserons l'évolution du relargage que dans le but de comparer les différentes formulations et les différentes conditions d'essais sur le caractère polluant des matériaux sans chercher à expliquer les causes chimiques ou minéralogiques du relargage.

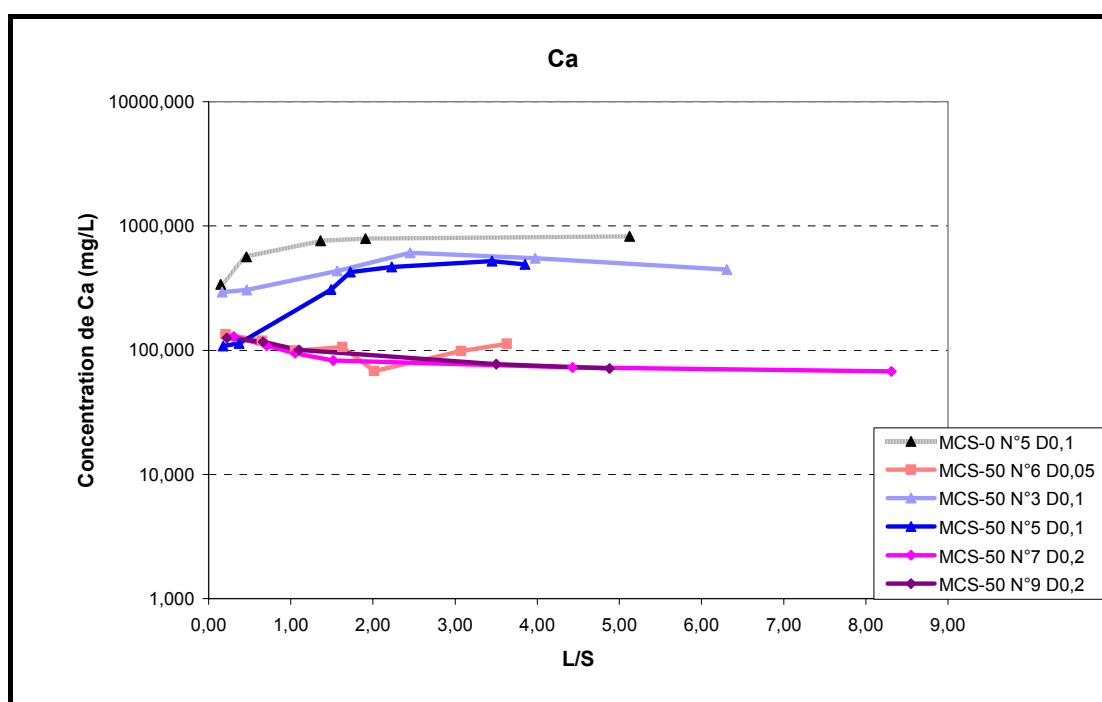


Figure 5-22. Evolutions des concentrations en calcium en fonction du L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection

A titre d'exemple et afin de comparer les différents essais de percolation, nous allons nous intéresser à quelques éléments traces tels que le strontium, le baryum, le chrome, le zinc, le bore et le plomb.

Le baryum (Ba) et le strontium (Sr) sont les deux métaux qui sont les plus présents dans la formulation MCS-0.

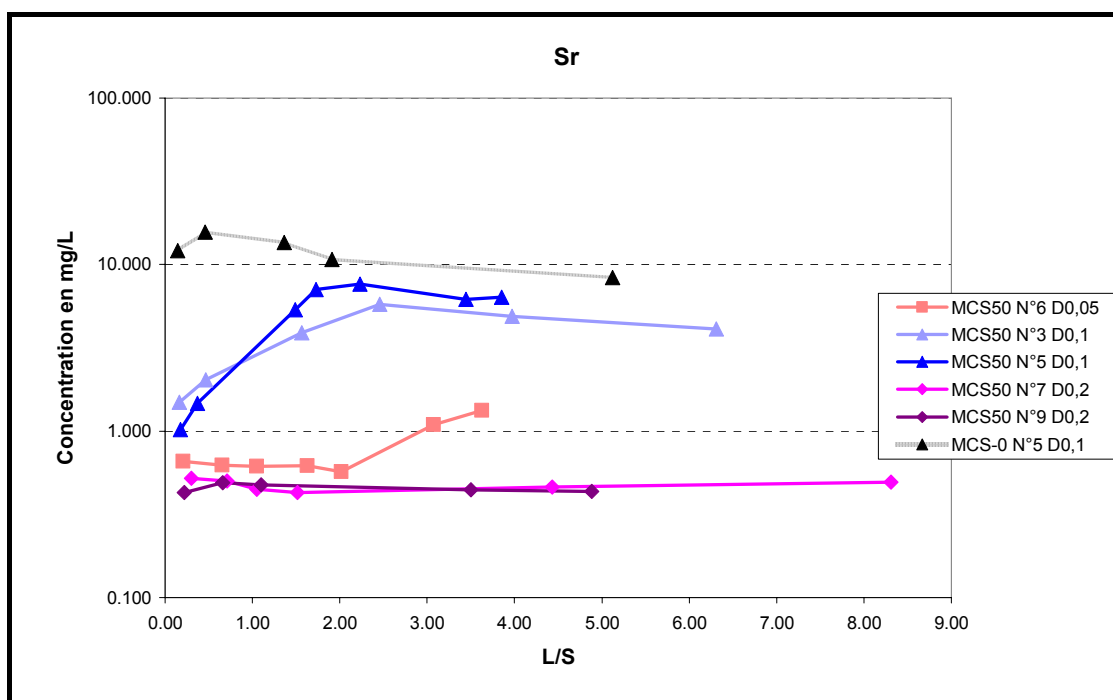


Figure 5-23. Evolutions des concentrations en strontium en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection

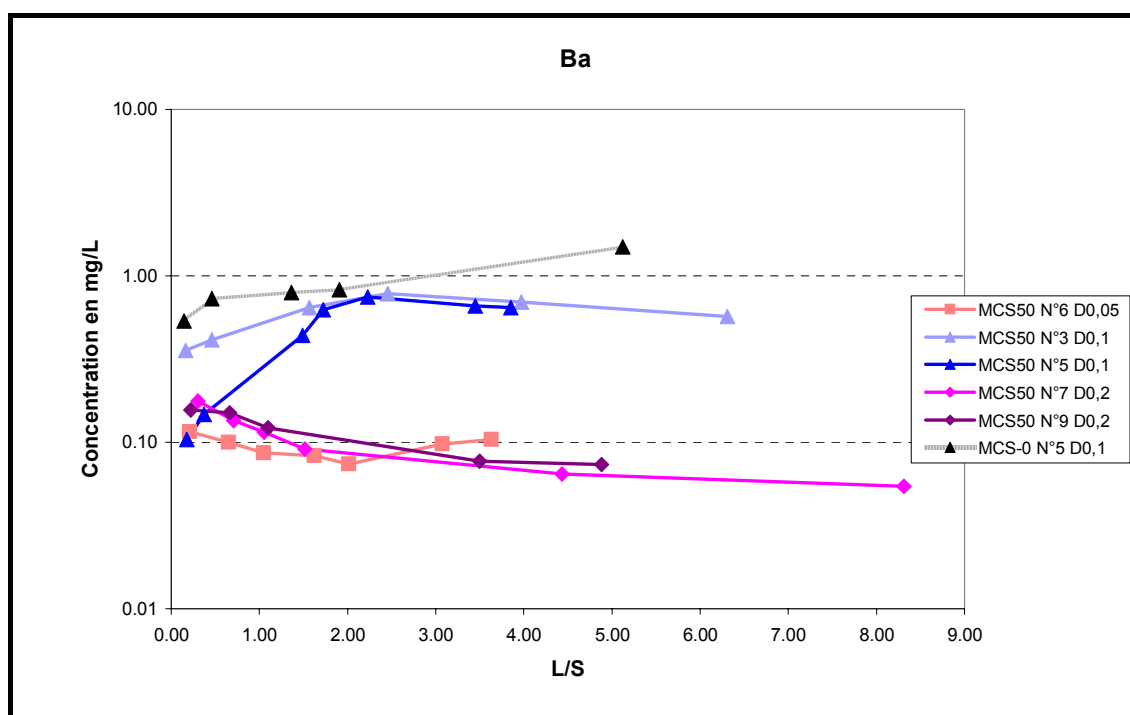


Figure 5-24. Evolutions des concentrations en baryum en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection

Dans le cas du MCS-0 la concentration en strontium commence par croître légèrement avant de diminuer et se stabiliser. Cette évolution peut être liée à la succession de différents équilibres, ou déséquilibres, chimiques. Cependant, il faut se garder de tirer des conclusions d'un seul essai de percolation. Il se peut donc que le 1^{er} point de la courbe sous-évalue la concentration réelle. Le baryum quant à lui suit une courbe de relargage très semblable à celle du calcium. Plusieurs hypothèses peuvent être

formulées que nous essayerons de confirmer ou d'infirmer par la suite. En effet, on peut supposer que le baryum réagisse au pH de la même façon que le calcium, ou bien que le baryum soit lié à des minéraux eux-mêmes sensibles au pH.

La mesure des concentrations dans le percolat permet d'apprécier la nocivité du matériau pour l'environnement en évaluant les quantités d'éléments chimiques dangereux qui sont relargués. La représentation de ces résultats en faisant apparaître la part lixiviée (c'est-à-dire le pourcentage d'éléments relargués par rapport à ceux qui étaient présents), permet d'apprécier la capacité du matériau à retenir les polluants qu'il contient. C'est cette représentation qui permettra de mettre en évidence, s'il existe, le lien entre la structure poreuse du matériau (et notamment sa surface spécifique) et les quantités de polluants relargués. On soulignera ici, que cette représentation étant basée sur la mesure de la composition chimique initiale des matériaux par ICP, elle est sujette aux importantes incertitudes que nous avons présentées précédemment. L'échantillon testé par ICP étant beaucoup plus petit que les carottes testées en percolation, celui-ci présente beaucoup plus de risque d'avoir contenu une particule (c'est encore plus vrai pour les matériaux contenant des STN) atypique.

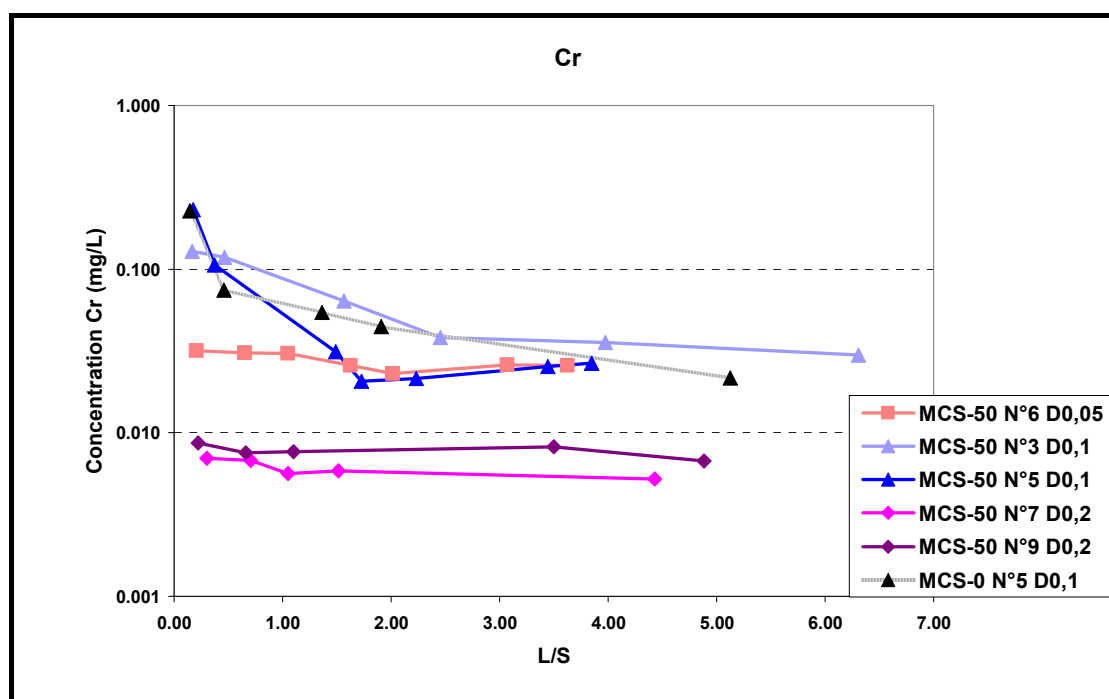


Figure 5-25. Evolutions des concentrations en chrome en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection

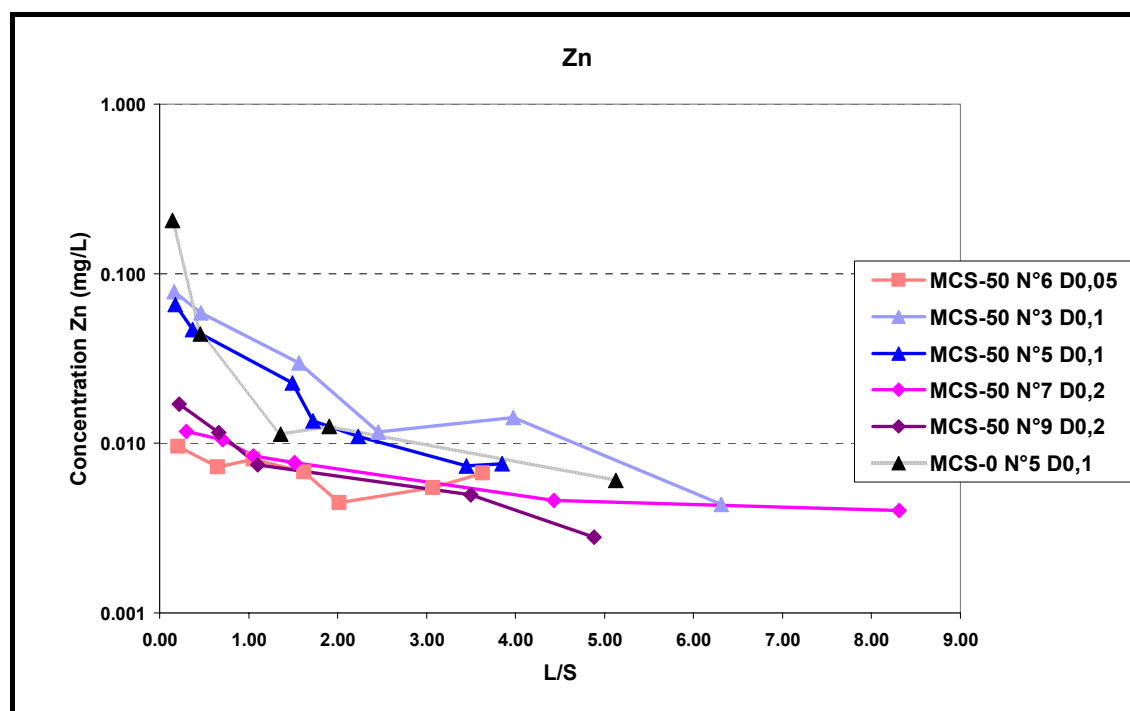


Figure 5-26. Evolutions des concentrations en zinc en fonction de L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection

Si on prend l'exemple du zinc (Zn) et du chrome (Cr), la formulation MCS-0 en contient respectivement 54 mg/Kg et 16 mg/Kg. Au début de l'essai de percolation, ces deux métaux présentent presque la même concentration lixiviée dans le percolat. En revanche, la concentration de Zn chute plus rapidement que celle du Cr. Au final, la part de Zinc lixiviée est assez nettement inférieure à celle du chrome (cf. Figure 5-25 et 5-26). Il résulte de cette analyse qu'un élément trace, même présent en grande quantité dans le matériau, ne représentera pas de menace pour l'environnement s'il est efficacement fixé dans la matrice du matériau après les traitements.

Cette approche n'est que quantitative et néglige la toxicité particulière de chaque polluant. Les seuils d'écotoxicité sur lesquels reposent la plupart des référentiels ne sont pas les mêmes pour chaque polluant (cf. I.1.4.b, valeurs seuils fixées par la SEQ-eaux souterraines).

Afin d'identifier les caractéristiques hydrodynamiques de la formulation MCS-0, un essai de traçage non réactif a été réalisé conformément au protocole défini dans le chapitre précédent. Les matériaux cimentaires étant réactif vis-à-vis de l'eau, leur structure poreuse est susceptible d'être modifiée au cours d'un essai de percolation. Un essai de traçage spécial, dont le but est d'évaluer l'évolution des paramètres hydrodynamiques avant et après l'essai de percolation à l'eau, a été réalisé. En raison de la réalisation et de l'exploitation tardive de cet essai, le protocole détaillé n'a pu être présenté dans ce mémoire, nous ne présenterons donc que les résultats. Ces montrent une variation de la porosité totale de 1.4% et une augmentation de porosité mobile de 12.8% et une diminution de la porosité immobile de 12.7%.

Ainsi, réaliser un traçage non réactif après un essai de percolation n'est donc pas conseillé. De même, réaliser l'essai de percolation après un essai de traçage n'aurait pas permis d'obtenir de résultats exploitables. Ainsi, l'échantillon utilisé pour la détermination des propriétés hydrodynamiques n'est pas celui qui a été testé en percolation. La question de la représentativité des échantillons étudiés se pose naturellement, sans qu'il soit possible d'y répondre avec les moyens d'investigation dont nous disposons. La figure 5-27 présente la courbe expérimentale (en noir) obtenue lors de l'essai de traçage sur

l'échantillon MCS-0 N°12 et la courbe modélisée (en rose) obtenue au moyen de PhreeqC. Le traceur non réactif choisi était une solution de KBr à 0.5 mol/L. Le débit d'injection utilisé est le même que celui de l'essai de percolation, soit 0.1 mL/min. Les caractéristiques physiques de l'échantillon testé et les paramètres expérimentaux utilisés sont résumés dans le tableau 5-10. Lors de la modélisation, les quatre paramètres que sont la dispersivité longitudinale, le facteur d'échange et les porosités mobile et immobile, sont ajustés jusqu'à obtenir une concordance satisfaisante des courbes expérimentales et modélisées. Il existe plusieurs jeux de paramètres permettant d'obtenir une courbe simulée proche de la courbe expérimentale. Nous avons retenu les paramètres permettant d'obtenir la meilleure concordance possible entre ces courbes. Les paramètres retenus pour la modélisation de l'essai de percolation sur l'échantillon MCS-0 n° 12 à un débit de 0.1 mL/min sont également reportés à la fin du tableau 5-10.

La courbe de conductivité expérimentale a été normalisée afin d'obtenir un rapport C/C_0 au palier égal à 1. En fin d'essai, les courbes réelles font apparaître un décalage, généralement positif, de ce rapport. Une phase de « rinçage » de l'échantillon à l'eau déminéralisée est réalisée avant le traçage afin de minimiser l'impact de la lixiviation de la matrice sur la conductivité de sortie. Toutefois, ce rinçage est limité afin de ne pas modifier de manière excessive la structure poreuse du matériau et ne peut en aucun cas supprimer le phénomène de lixiviation de la matrice. Le décalage du rapport C/C_0 est donc inévitable dans le cas des matériaux cimentaires et peut être aggravé par divers problèmes tels que des variations de température ou une dérive de la sonde de conductivité. L'impact de cette normalisation de la courbe sur les résultats de modélisation est difficilement évaluable.

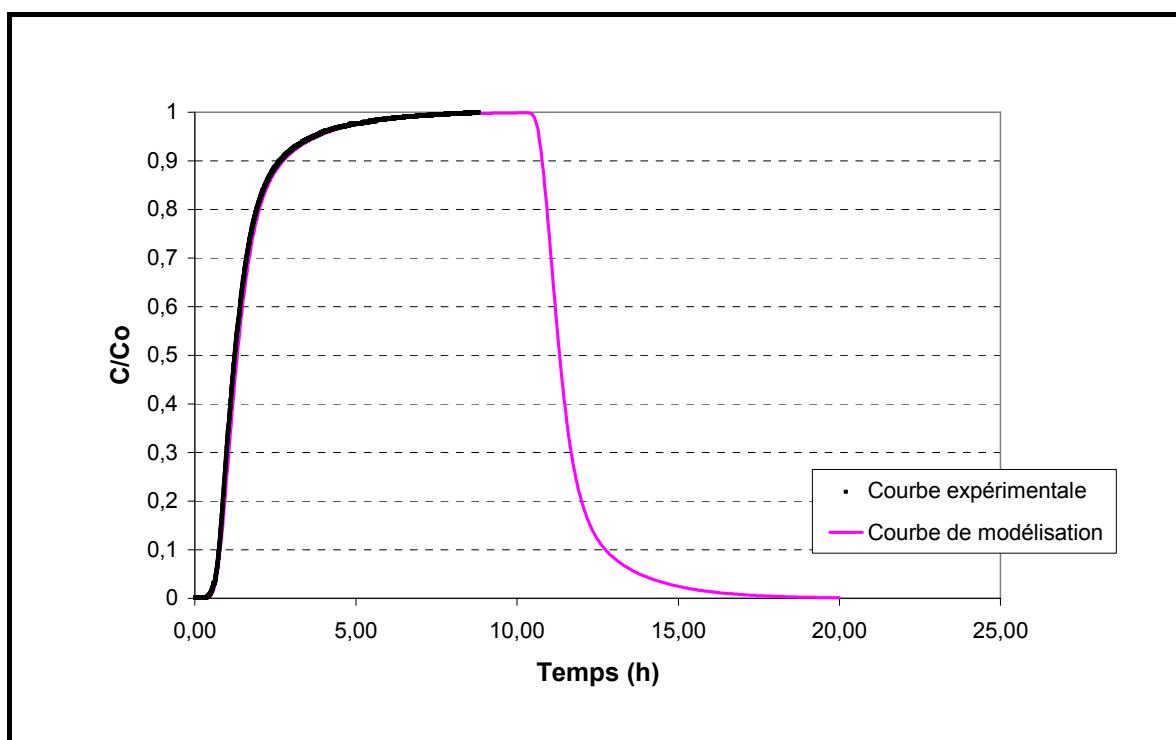


Figure 5-27. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon de MCS-0 N°12 au débit 0.1 mL/min

Les résultats de la modélisation indiquent une porosité mobile de la formulation MCS-0 égale à 14.1% et une porosité immobile de 3.3%, ce qui est en accord avec la porosité totale mesurée à l'éthanol égale à 17.43%. Le pourcentage volumique de porosité mobile par rapport à la porosité totale θ_m/θ_t est égal à 80.09%. La part de la porosité effective (θ_{eff}) par rapport à la porosité totale $(\theta_m + \theta_{im})/\theta_t$ est elle égale à 99.83%.

Vues les incertitudes de mesure de la porosité totale et de la modélisation, on considérera donc que l'intégralité du réseau poreux participe à l'écoulement. Une fois obtenue cette répartition de la porosité, il devient possible de déterminer la caractéristique du matériau que nous supposons influencer le plus le relargage, c'est-à-dire la surface spécifique effective. La méthode de calcul de cette porosité effective va maintenant être détaillée.

Paramètre	Symbole	Valeur
Caractéristiques de l'échantillon		
Diamètre (cm)	D	3.6
Hauteur (cm)	H	4.23
Volume (mL)	V	43.06
Surface (m ²)	S	0.001017876
Porosité totale (%)	θ_t	17.43
Volume de pores (mL)	V _p	7.50
Paramètres de l'essai		
Débit d'injection (mL/min)	Q	0.1
Débit d'injection (m ³ /s)	Q'	1.67E-09
Vitesse de Darcy (m/s)	v _D	1.64E-06
Vitesse apparente d'écoulement dans la porosité	v	9.39E-06
Paramètres fixes du modèle		
Nombre de cellules	N _{cel}	30
Hauteur de cellule (m)	H _{cel}	0.00141
Temps d'écoulement par cellule (s)	Δt	150
Nombre pas d'injection/Shift	n	240
Diffusion effective moyen pour K et Br (m ² /s)	De	6.00E-10
Paramètres « ajustables » du modèle		
Dispersivité longitudinale (m)	α_L	0.003
Porosité mobile (%)	θ_m	14.1
Porosité immobile (%)	θ_{im}	3.3
Facteur d'échange (s ⁻¹)	α	6.14E-06
Surface spécifique mise en contact (m²/g)	Ss'	4.497

Tableau 5-10. Résumé de paramètres de modélisation avec PhreeqC pour le traçage de KBr réalisé sur MCS-0 N°12

La méthode de calcul de la surface spécifique effective utilise la répartition du volume poreux mesuré par MIP. Les porosités totales mesurées par MIP (notée $V\theta_t$) et à l'éthanol ne sont pas les mêmes, 13.85% pour la première contre 17.43% pour la deuxième. Le rapport de la porosité mobile sur la porosité totale et le rapport de la porosité effective sur la porosité totale obtenus par modélisation sont appliqués à la distribution poreuse calculée par MIP. Nous déterminons ainsi le volume de pore mobile

et le volume de pore effectif notés $V_{\theta m}$ et $V_{\theta eff}$. La porosimétrie mercure permet de déterminer les volumes poreux de chaque famille de tailles de pores (notée ΔV_p) (cf. annexe IV pour le matériau MCS-0). Les valeurs de surfaces spécifiques (S_s) présentées jusqu'à maintenant (cf. tableau 5-2) sont les surfaces développées par la totalité du réseau poreux. Nous faisons l'hypothèse que les pores sont cylindriques et que les plus gros pores participent de façon préférentielle à l'écoulement (θ_{eff} est constitué des 99.83% plus gros pores, les 0.17% restant sont les plus fins). Nous pouvons alors calculer la surface développée par la porosité effective (S_{seff}) et par les porosités mobiles (S_{sm}) et immobiles (S_{sim}). Ce sont ces surfaces que nous allons exploiter pour interpréter les relargages mesurés. Un schéma résume cette méthode (Figure 5-28).

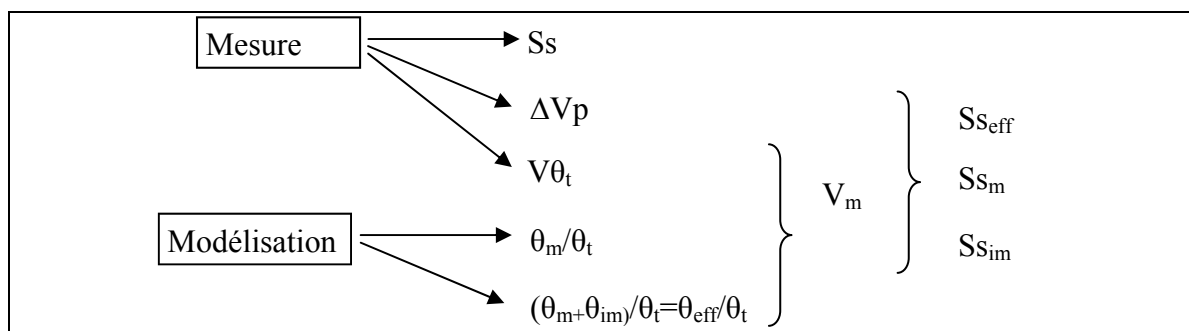


Figure 5-28. Schéma de détermination de la surface spécifique mise en contact lors d'essai de traçage sur matériau monolithique

Selon cette méthode, la surface spécifique effective mise en contact lors d'un essai de percolation à un débit de 0.1 mL/min pour la formulation MCS-0 est égale 4.497m²/g. Ainsi, la modélisation avec PhreeqC permet d'évaluer les surfaces spécifiques réellement mises en jeu lors des différents essais de percolation en masse. Les valeurs concernant la formulation MCS-50 seront présentées dans le paragraphe suivant. La comparaison des relargages de ces différentes formulations en fonction des paramètres hydrodynamiques (porosité mobile et surface spécifique effective) et de la composition, permettra d'évaluer l'influence de ces paramètres sur l'impact environnemental de ces matériaux.

V.3.1.b Résultats des essais de percolation sur MCS-50 et comparaison avec MCS-0

Cinq essais de percolation à trois débits d'injection différents ont été réalisés sur la formulation MCS-50 : un essai à 0.05 mL/min et deux à 0.1 et 0.2 mL/min. Un essai de traçage non réactif en utilisant un débit de 0.1 mL/min a été réalisé. Le protocole employé est le même que celui utilisé pour la formulation MCS-0. Cinq à six prélèvements de percolats ont été effectués au cours de chaque essai. Afin de mettre en évidence les paramètres influençant le relargages, deux modes de présentation ont été adoptés :

- Analyses chimiques : évolutions des concentrations de certains éléments représentatifs en fonction du L/S : comparaison en fonction de la formulation.
- Bilans massiques : part lixiviable des éléments traces en fonction de la formulation ou des conditions d'essais

Trois éléments ont été choisis pour étudier l'évolution de la concentration en éléments traces en fonction du L/S ; il s'agit du zinc (Zn), du plomb (Pb) et du chrome (Cr). Les courbes de relargage de ces trois éléments en fonction de la formulation et du débit de percolation sont représentées sur la Figure 5-29. Ces trois éléments ont été choisis car ils sont présents en grandes quantités dans les STN, leur quantification est donc plus aisée dans les percolats. Par ailleurs, ils comptent parmi les métaux ayant une écotoxicité

importante et donc qui nécessitent un suivi particulier. Les valeurs seuils de ces trois éléments pour un usage de production d'eau potable définis dans le référentiel SEQ-eaux souterraines sont matérialisées sur la figure 5-29 par des traits rouges. Les valeurs seuils des autres polluants sont disponibles en annexe III. Les résultats d'analyse des percolats pour les autres éléments majeurs et traces sont donnés en annexe VII.

Il faut souligner ici que les seuils SEQ-eaux souterraines ne sont utilisés dans ce travail de thèse qu'à titre indicatif, pour fournir une base de comparaison et un point de repère pour faciliter l'analyse. Il existe de nombreux référentiels fixant des seuils d'acceptabilité en fonction des usages auxquels sont destinés les lixiviats et percolats, et en fonction de la nature de l'essai de caractérisation environnementale. Un même matériau, testé selon différents protocoles présentera des relargages différents sans que son potentiel polluant intrinsèque soit modifié. Une valeur seuil n'a donc de sens qu'associée au bon essai de caractérisation. Par conséquent, pour les percolats issus de cette étude, une valeur de relargage supérieure ou inférieure au seuil SEQ-eaux souterraines, ne prouve ni la dangerosité du matériau ni son innocuité pour l'environnement.

Analyses chimiques

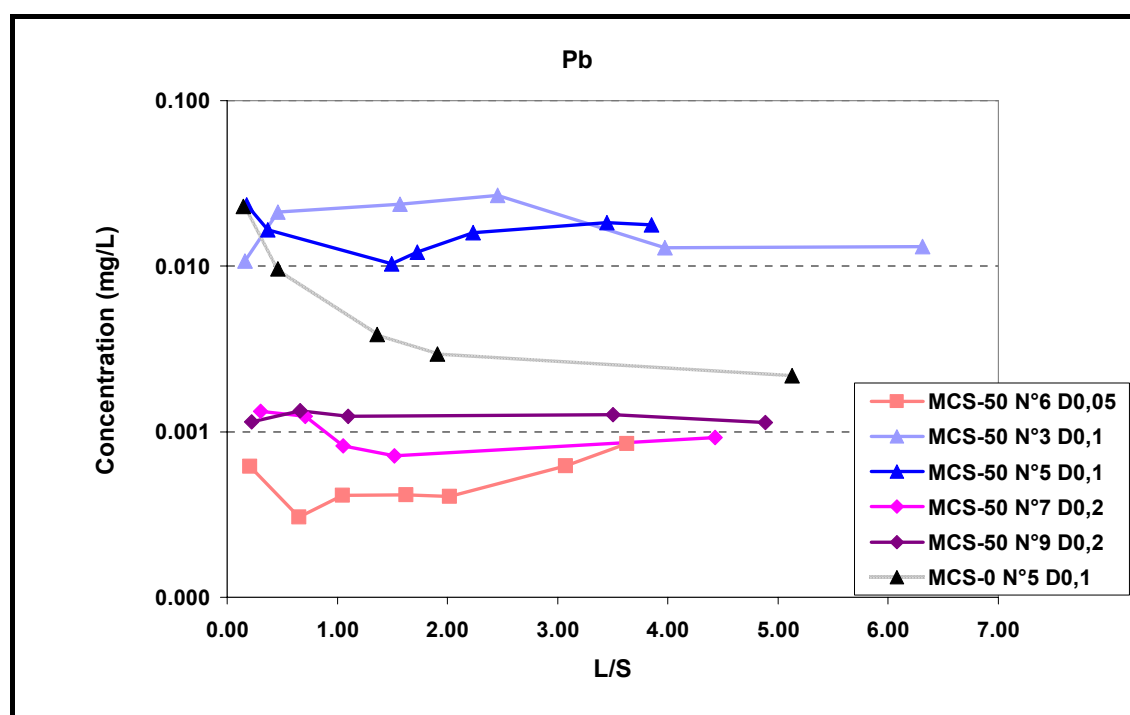


Figure 5-29. Evolutions des concentrations en Pb en fonction du L/S sur les formulations MCS-0 et MCS-50 à différents débits d'injection

L'analyse de ces mesures de concentration pour les matériaux MCS-50 et MCS-0 montre :

- Une bonne reproductibilité des essais réalisés en dupliquats, à un même débit d'injection (0,1 et 0,2 mL/min).
- Au débit de 0,1 mL/min, le relargage du chrome et du zinc des deux formulations MCS-0 et MCS-50 est comparable. Ce n'est pas le cas du plomb. Les concentrations de Cr et de Zn décroissent rapidement avec le L/S sans être encore stabilisé à un L/S de 5. Pour la formulation MCS-0, la concentration du percolat, initialement supérieure au seuil SEQ-eaux souterraines, chute rapidement et n'est

pas stabilisée pour un L/S de 5. Le relargage du MCS-50 est relativement stable et supérieur au seuil SEQ-eaux souterraines.

- On observe une influence très sensible du débit d'injection. Par ailleurs, on ne note pas de relation de proportionnalité entre quantités relarguées et débit. On aurait pu s'attendre à ce que le relargage augmente lorsque le débit diminue puisque la vitesse porale diminue et que les temps de contact augmentent. On observe un effet de pessimum⁹, les concentrations mesurées au débit de 0.1 mL/min étant supérieures (jusqu'à 100 fois supérieure), à celles mesurées pour des débits de 0.05 et 0.2 mL/min. Cette tendance est vraie pour une grande partie des éléments mesurés (cf. figure 5-22 à 5-26, 5-29 et annexe VII).

Bilans massiques

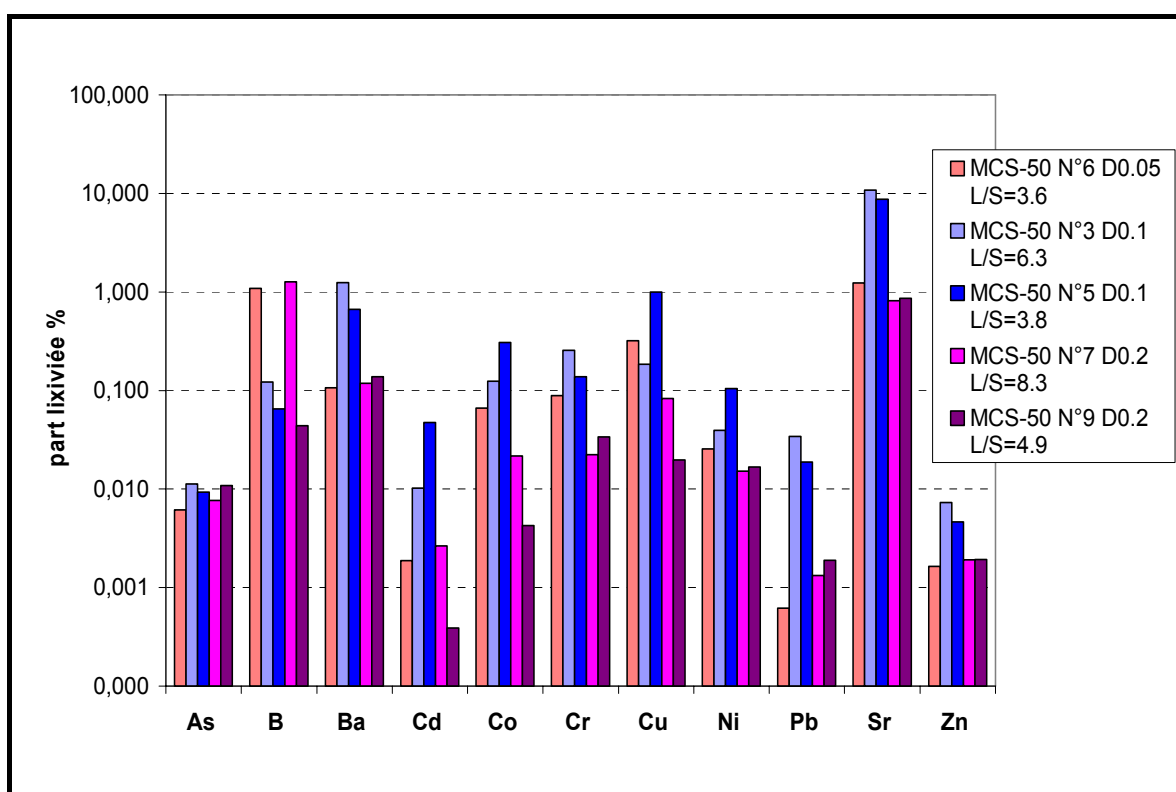


Figure 5-30. Part lixiviée des éléments traces pour un essai de percolation sur la formulation MCS-50 à différents débits d'injection

⁹ Effet de pessimum : dans le cadre de ce travail, nous désignons par pessimum, les résultats ou conditions de réalisation de l'essai, conduisant au relargage le plus important. Il s'agit donc des cas où la diffusion de polluants dans l'environnement est la plus importante.

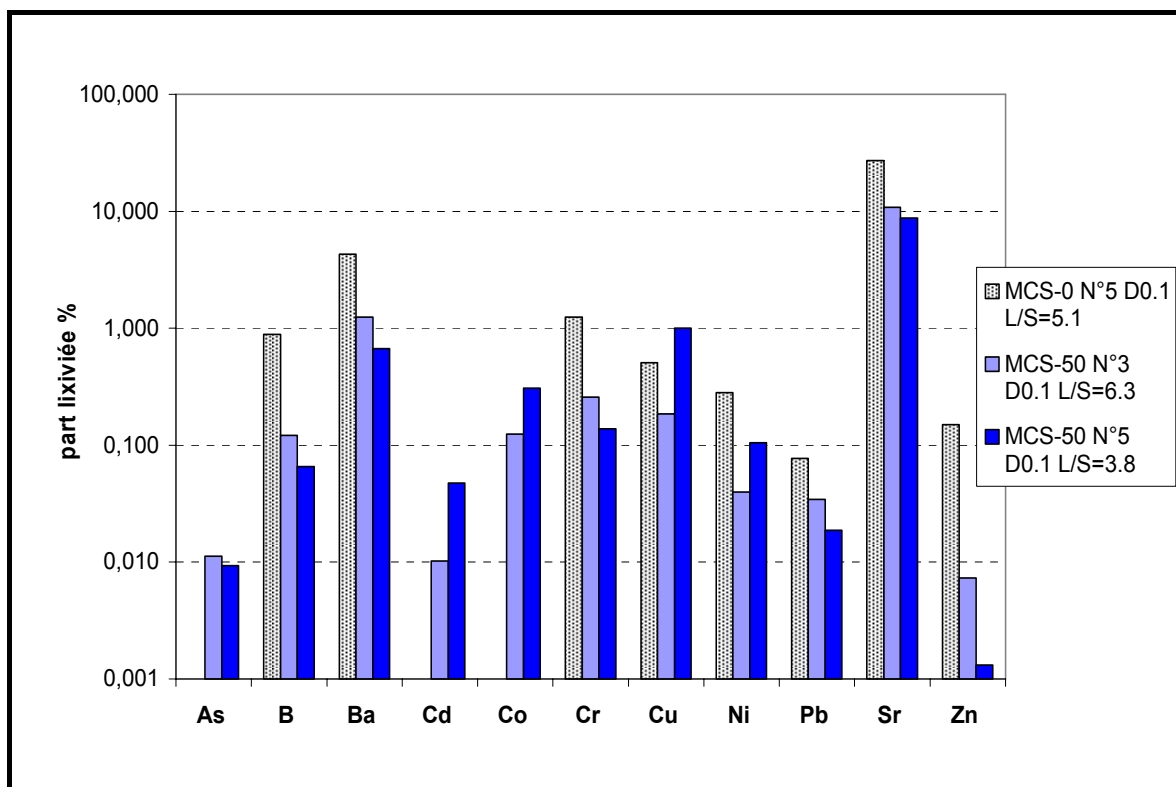


Figure 5-31. Part lixiviée des éléments traces lors d'essais de percolation sur formulations MCS-0 et MCS-50 pour un même débit d'injection (0.1 mL/min)

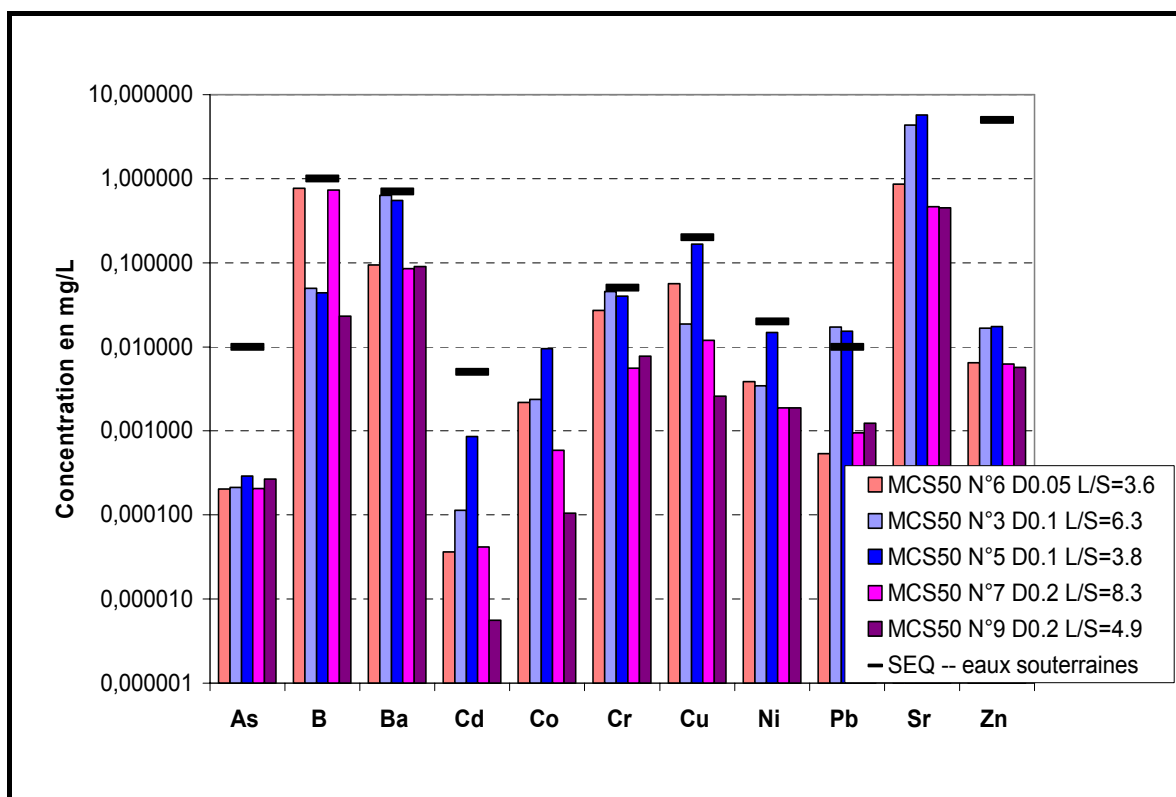


Figure 5-32. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation MCS-50 à différents débits d'injection

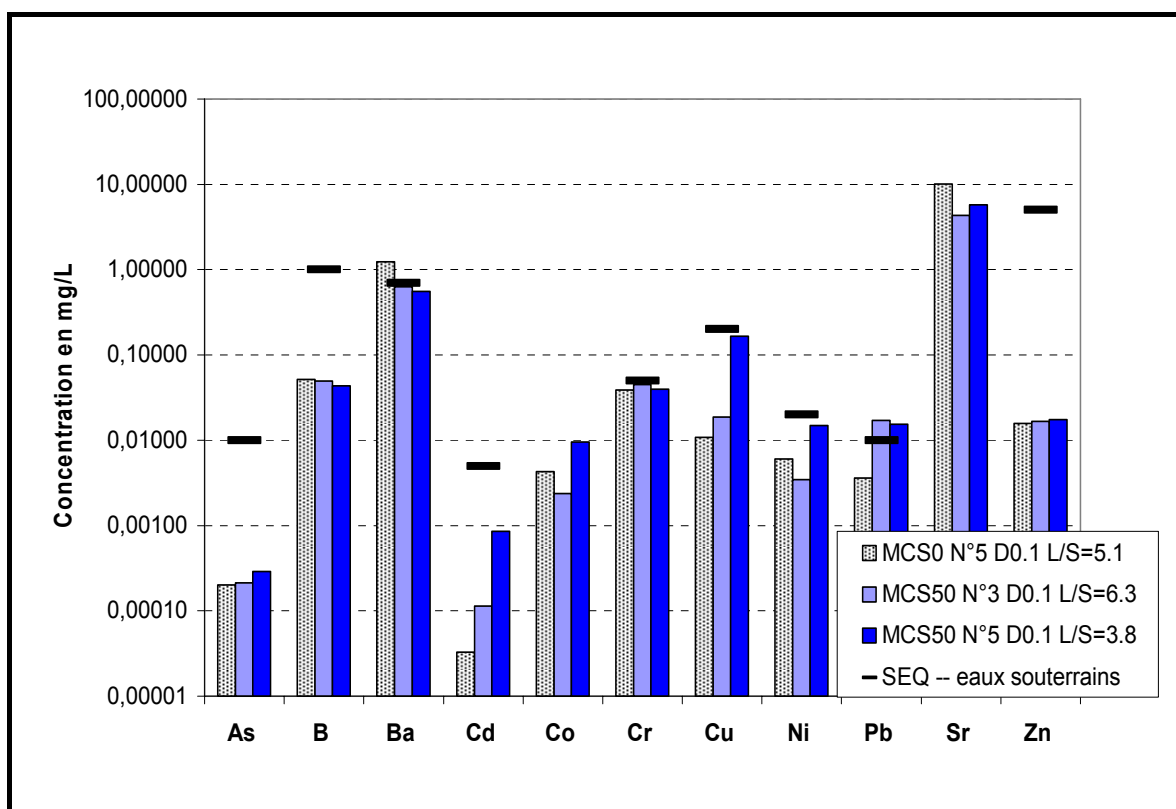


Figure 5-33. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur formulations MCS-0 et MCS-50 pour un même débit d'injection (0.1 mL/min)

Les bilans massiques font apparaître la part cumulée d'éléments lixiviés par rapport aux quantités initialement présentes dans le matériau (exprimé en %). La figure 5-30 représente l'évolution de la part lixiviée, pour la formulation MCS-50, en fonction du débit. La figure 5-31 représente quand à elle la part lixiviée au débit 0.1 mL/min pour les formulations MCS-0 et MCS-50. Les quantités initiales sont celles déterminées par ICP et présentées dans le tableau 5-3. L'analyse de la part lixiviée permet notamment de mettre en évidence la stabilité des polluants présents dans les matériaux :

- Pour la plupart des éléments traces, les parts lixiviées sont faibles, inférieures à 1%. Il n'y a que le strontium et le baryum qui dépassent un relargage de 1% pour la formulation MCS-0 au débit de 0.1 mL/min (cf. figure 5-30).
- L'influence du débit d'injection sur le relargage des éléments traces et l'effet de pessimum à 0.1 mL/min se retrouvent lorsque l'on raisonne en parts lixiviées (cf. figure 5-30). La seule exception est le bore.
- La représentation en part lixiviée permet de mettre en évidence l'efficacité de l'immobilisation des éléments traces dans les STN. En effet, on observe sur la figure 5-31 que pour la quasi totalité des éléments traces les parts lixiviées sont nettement plus faibles pour les MCS-50 que pour les MCS-0. Les quantités initialement d'As, de Cd et de Co initialement présentent dans le MCS-0 étant inférieures au seuil de détection de l'ICP, le calcul de la part lixiviée n'a pu être réalisé, leur relargage n'est pas nul pour autant (cf. figure 5-31). En ajoutant des STN dans les matériaux, nous avons donc largement augmenté la teneur en éléments traces, mais sans pour accroître pour autant l'impact environnemental, comme se montre la figure 5-33. En effet, la comparaison des concentrations des percolats est une mesure directe de la quantité de polluants dispersée dans l'environnement.

- On observe que pour beaucoup d'éléments (As, Co, B, Cr, Ni et Zn) les quantités relarguées sont très proches pour les deux formulations et ce malgré une augmentation importante de la teneur des matériaux en ces métaux (cf. tableau 5-6). Lorsque l'on ajoute les STN la teneur en éléments traces passe en effet de 30 à 257 mg/Kg pour le bore, de 16 à 111 mg/Kg pour le Cr, de 11 à 55 mg/kg et de 54 à 1443 mg/kg pour le Ni et le Zn, sans que le relargage ne soit impacté. On peut donc supposer que les quantités de ces quatre éléments traces retrouvés dans le percolat du MCS-50 viennent en totalité du ciment et donc que la teneur en STN des matériaux peut être largement augmentée sans risque environnemental.
- Pour le Pb et le Cu, dont les teneurs passent respectivement de 24 à 316 et de 11 à 64 mg/Kg, les quantités relarguées augmentent. La part lixiviée du plomb est plus faible pour le MCS-50, ce qui laisse à penser que le ciment reste le pourvoyeur principal de plomb. Les résultats du cuivre sont trop dispersifs pour pouvoir tirer des conclusions.
- Pour d'autres métaux, comme le Ba et le Sr, une réduction des quantités relarguées est observée malgré une augmentation de la teneur en ces métaux. Une modification des équilibres chimiques en raison de la composition des STN en est peut être responsable, la modélisation géochimique du relargage pourrait apporter des réponses à ces questions. Il faut enfin ajouter que les minéraux de type phospho apatites formés lors du procédé NOVOSOL[®] gardent leur capacité de fixation des éléments traces une fois mis en œuvre. Nous pouvons donc envisager l'hypothèse que ces minéraux aient fixé une partie des éléments traces contenus dans le ciment et ainsi ont contribué à réduire l'impact environnemental du liant hydraulique.

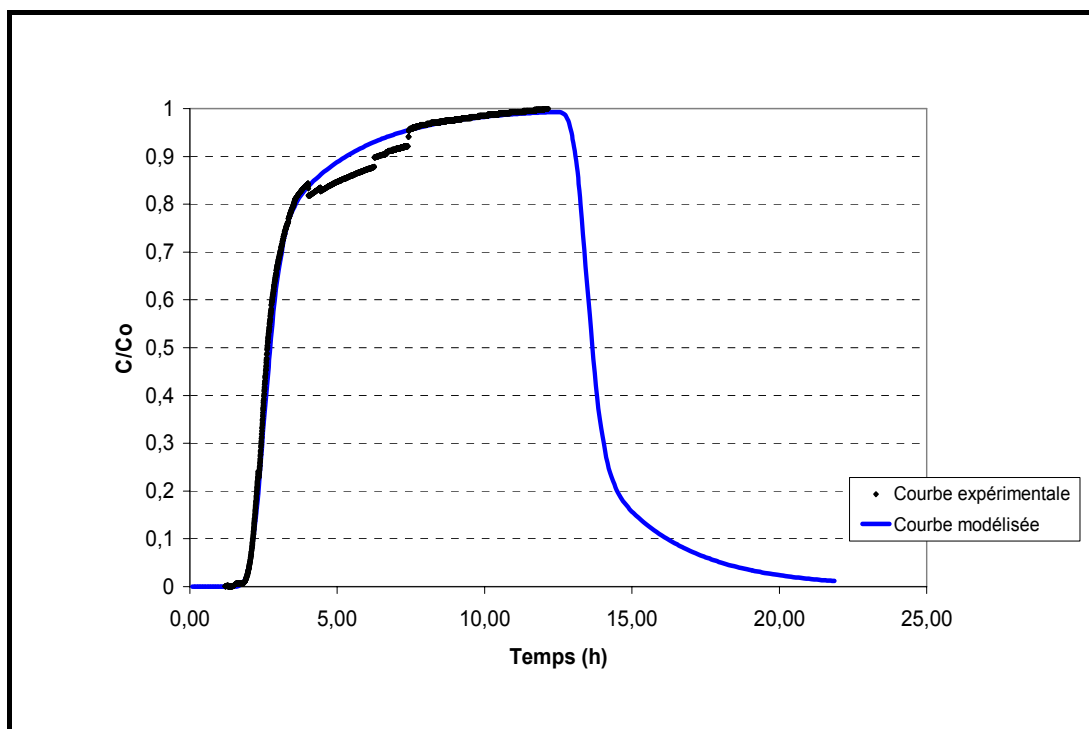


Figure 5-34. Comparaison de courbe expérimentale et modélisée d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon de MCS-50 N°14 au débit 0.1 mL/min

Paramètre	Symbole	Valeur
Caractéristiques de l'échantillon		
Diamètre (cm)	D	3.6
Hauteur (cm)	H	4.37
Volume (mL)	V	44.48
Surface (m ²)	S	0.001017876
Porosité totale (%)	θ_t	35.32
Volume de pores (mL)	V _p	15.71
Paramètres de l'essai		
Débit d'injection (mL/min)	Q	0.1
Débit d'injection (m ³ /s)	Q'	1.67E-09
Vitesse de Darcy (m/s)	v _D	1.64E-06
Vitesse apparente d'écoulement dans la porosité	v	4.64E-06
Paramètres fixes du modèle		
Nombre de cellules	N _{cel}	30
Hauteur de cellule (m)	H _{cel}	0.00146
Temps d'écoulement par cellule (s)	Δt	315
Nombre pas d'injection/Shift	n	125
Diffusion effective moyen pour K et Br (m ² /s)	De	6.00E-10
Paramètres « ajustables » du modèle		
Dispersivité longitudinale (m)	α_L	0.0004
Porosité mobile (%)	θ_m	27.9
Porosité immobile (%)	θ_{im}	7.4
Facteur d'échange (s ⁻¹)	α	9E-06
Surface spécifique mise en contact (m²/g)	Ss'	22.418

Tableau 5-11. Résumé de paramètres de modélisation avec PhreeqC pour le traçage de KBr réalisé sur MCS-50 N°14

Afin d'évaluer les paramètres hydrodynamiques (ex : porosité mobile et surface spécifique mise en contact), un traçage non réactif a été réalisé sur un échantillon vierge de la formulation MCS-50 conformément au protocole d'essai défini précédemment. La courbe expérimentale (en noir) et la courbe modélisée (en bleu) sont présentées dans la figure 5-34. Les paramètres ayant servi à la modélisation sont résumés dans le tableau 5-12. La comparaison des résultats de modélisation sur les deux formulations MCS-0 et MCS-50, reliée aux analyses chimiques des percolats va permettre d'estimer l'importance des caractéristiques hydrodynamiques du matériau et des conditions d'essai sur le comportement environnemental des matériaux.

La concordance des courbes expérimentales et modélisées est satisfaisante. La porosité totale θ_t à l'éthanol de la formulation MCS-50 N°14 est de 35.32%. La modélisation nous indique que la porosité mobile est égale à 27.9%, et donc la porosité immobile est de 7.4%. La part de la porosité mobile par rapport la porosité totale (θ_m/θ_t) est donc de 79.01%, la part de la porosité effective par rapport la porosité totale (θ_{eff}/θ_t) est de 99.94%. La surface spécifique effective est évaluée à 22.418m²/g, la surface spécifique mobile est elle égale à 9.238 m²/g pour la formulation MCS-50.

Il est intéressant de comparer les paramètres hydrodynamiques calculés entre la formulation sans sédiment et avec sédiment traité. Le tableau 5-12 présente le pourcentage volumique de la porosité mobile, son volume, la surface spécifique mobile, la surface spécifique effective et la surface spécifique totale des formulations MCS-0 et MCS-50. Les pourcentages de porosité mobile par rapport à la porosité totale sont très comparables. En revanche, le volume représenté par cette porosité mobile est nettement inférieure pour la formulation sans sédiments en raison de sa faible porosité totale. Il apparait clairement que le volume de la porosité mobile et la surface spécifique (qu'elle soit totale ou mobile), de la formulation MCS-50, sont plus importants que ceux de la formulation MCS-0. La figure 5-35 représente les différences de structure, de répartition des tailles de pore et de surface spécifique en utilisant une représentation des pores sous forme de tubes.

En termes de temps de contact entre matrice et fluide percolant, celui-ci augmente avec l'introduction de sédiments traités. En effet, le débit est le même pour les deux formulations (la simulation a été effectuée à 0.1 mL/min), et comme la surface offerte à l'écoulement (cf. figure 5-35) est plus grande pour le MCS-50, la vitesse porale s'en trouve réduite et le temps de séjours du fluide percolant dans le matériau augmenté.

	MCS-0	MCS-50
Pourcentage de θ mobile	81.03%	79.01 %
Volume de θ mobile (mL/g)	0.051	0.158
Surface spécifique mobile (m ² /g)	2.064	9.238
Surface spécifique effective (m ² /g)	4.497	22.418
Surface spécifique totale (m ² /g)	4.622	22.814

Tableau 5-12. Comparaison de paramètres hydrodynamiques entre MCS-0 et MCS-50

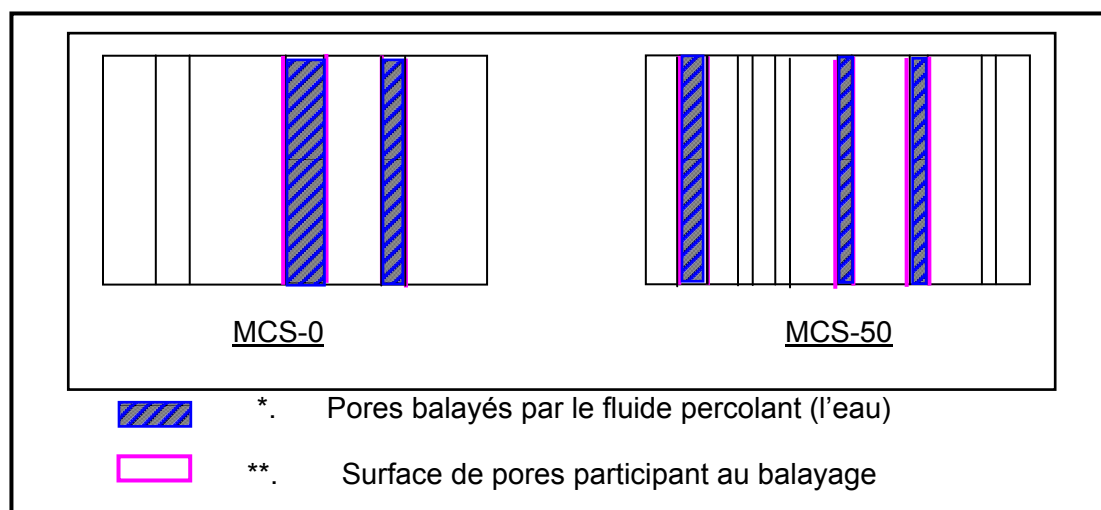


Figure 5-35. Représentation sous forme de colonne des différentes distributions de taille de pores entre MCS-0 et MCS-50

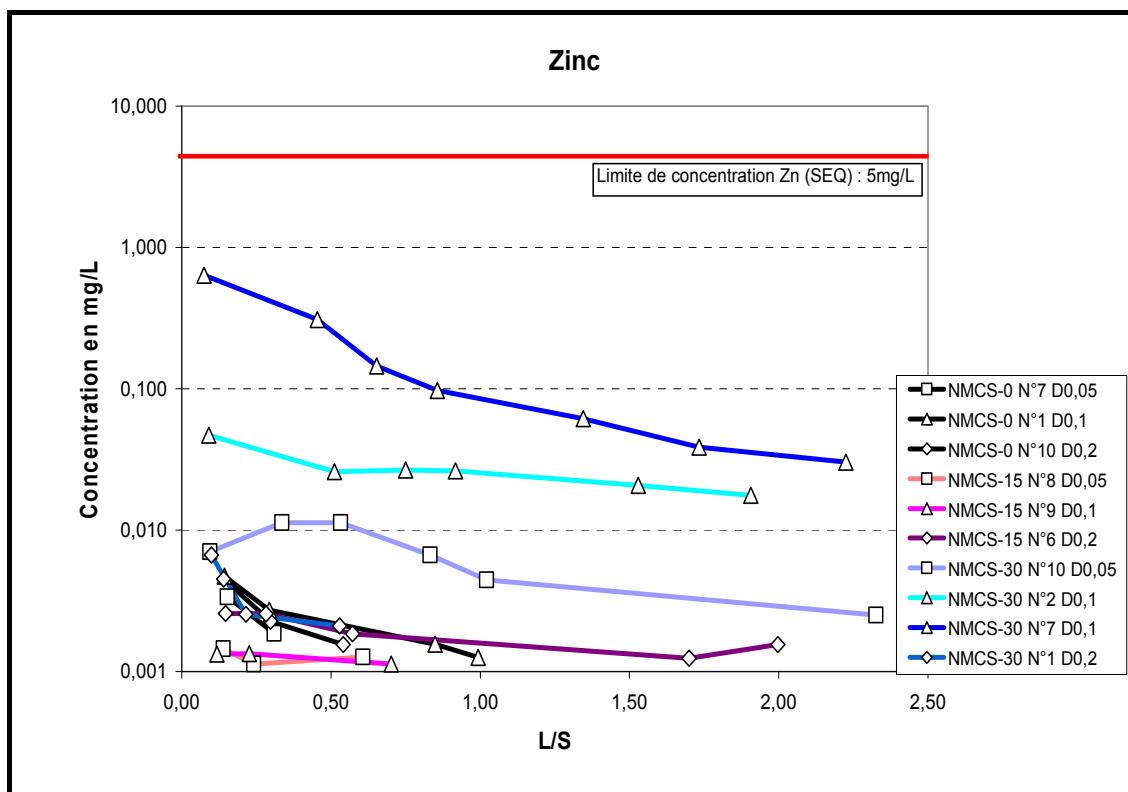
Il apparaît donc que pour les formulations MCS, il n'existe pas de lien évident entre caractéristiques hydrodynamiques et relargages. Les teneurs initiales en éléments traces augmentent avec l'introduction des STN, la surface spécifique, la porosité et le temps de contact fluide/matrice également. Pourtant, les relargages mesurés en éléments traces restent pour la plupart des éléments comparables, et sont mêmes réduits pour certains comme le baryum et le strontium. Il n'y a que le plomb qui soit plus relargué par les matériaux MCS-50.

Les phénomènes complexes d'équilibres chimiques et de cinétiques réactionnelles peuvent expliquer ces tendances. La simulation numérique est l'un des outils susceptibles d'aider à répondre à ces questions. Dans les paragraphes suivants nous utiliserons également des comparaisons croisées entre les échantillons des formulations MCS et NMCS pour tenter d'expliquer les relargages observés.

V.3.2 Résultats expérimentaux et de la modélisation de NMCS

Ce paragraphe présente les résultats expérimentaux et les résultats de modélisation du 2^{ème} lot de matériaux routiers. Les formulations des matériaux routiers du 2^{ème} lot sont basées sur la formulation de Demoroute. Comme cela est indiqué dans le tableau 5-9, des essais de percolation ascendante et un traçage non réactif ont été effectués sur les trois formulations : NMCS-0, NMCS-15 et NMCS-50. Un seul essai de percolation a été réalisé sur chaque formulation pour chaque débit d'injection. Afin de tester la reproductibilité du test, un essai en doublon au débit de 0.1 mL/min a été effectué sur la formulation NMCS-30. Le débit utilisé pour les essais de traçage était de 0.1 mL/min.

Analyses chimiques



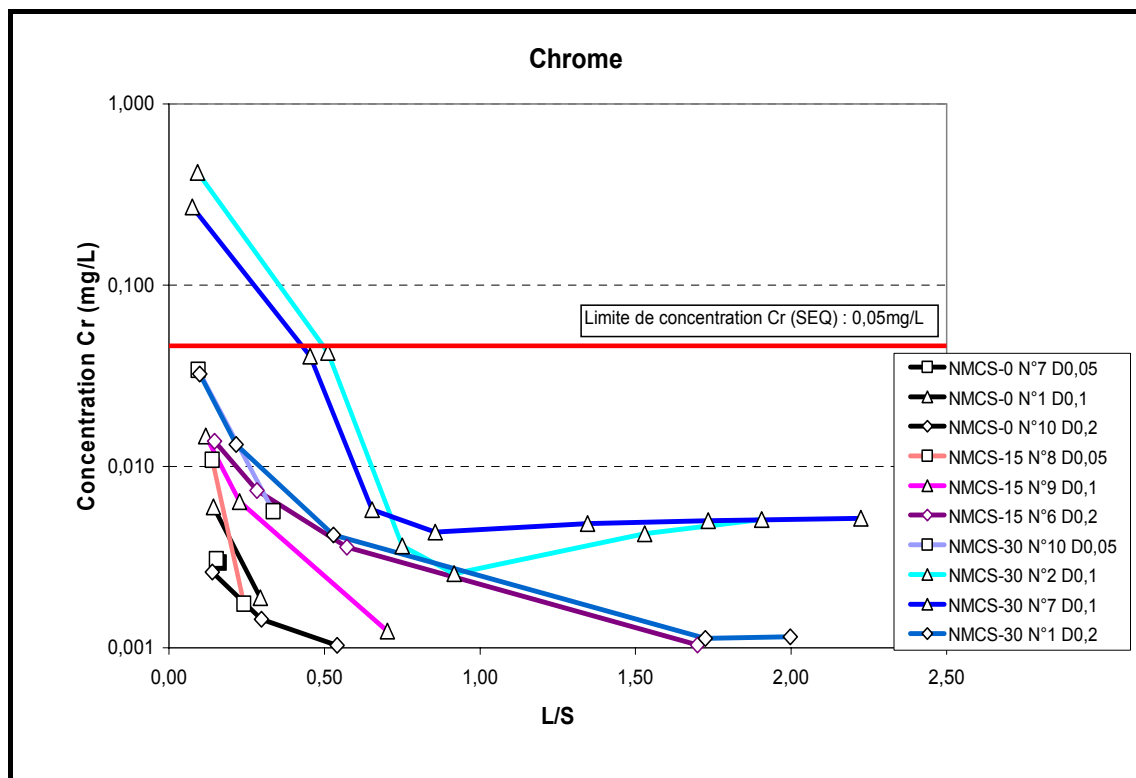
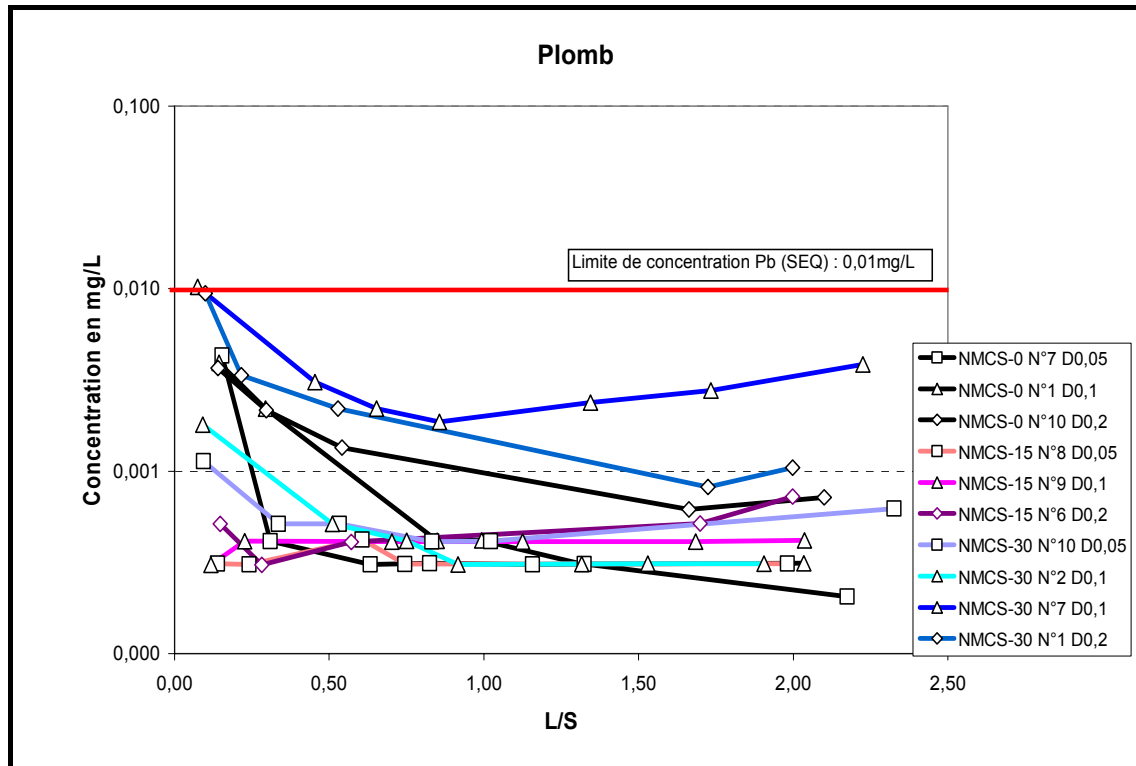


Figure 5-36. Evolutions des concentrations en Zn, en Pb et en Cr en fonction du L/S pendant un essai de percolation ascendante sur trois formulations NMCS à différents débits d'injection

(ppm ou mg/kg)	NMCS-0 (N°1)	NMCS-15 (N°6)	NMCS-30 (N°1)
Zn	20	481	867
Pb	12	129	236
Cr	18	61	101

Tableau 5-13. Quantités de trois éléments traces initialement présentes dans les matériaux routiers de 2^{ème} lot

La figure 5-36 présente les évolutions de concentration des percolats en Zn, Cr et Pb au cours de l'essai de percolation (exprimé en fonction du L/S). Les 3 formulations à 0, 15 et 30% de STN apparaissent respectivement en noir, rose et bleu, tandis que les différents débits sont identifiés par la forme des marqueurs : carrée pour le débit 0.05 mL/min, triangulaire pour le 0.1 mL/min et en losange pour le débit 0.2 mL/min. Afin d'aider à l'interprétation, les teneurs initiales des 3 formulations en Zn, Cr et Pb, déjà présentées dans le tableau 5-3, sont rappelées dans le tableau 5-13. Les seuils du référentiel SEQ-eaux souterraines sont indiqués par un trait rouge. Les résultats concernant les éléments majeurs et les traces sont présentés en annexe VII.

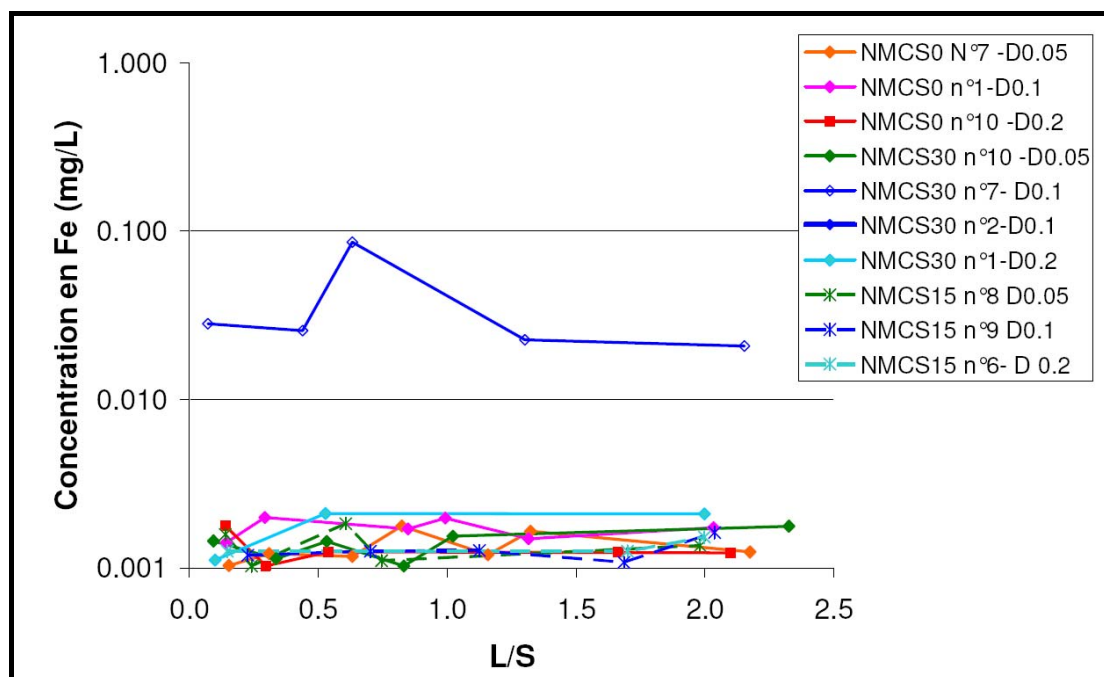


Figure 5-37. Evolutions des concentrations en fer en fonction du L/S pendant un essai de percolation ascendante sur trois formulations NMCS à différents débits d'injection

Nous constatons une cohérence d'ensemble satisfaisante des résultats. Les essais réalisés sur une même formulation sont assez proches. A l'exception du chrome, les essais en doublons font apparaître une dispersion non négligeable. Ceci est à mettre en lien avec l'évolution de la concentration en fer mesurée sur l'échantillon NMCS-30 n°7 au débit de 0.1 mL/min (cf. figure 5-37). Pour cet essai, le relargage du fer est supérieure à tous les autres essais d'un ordre 10 à 100. La micrographie réalisée sur un échantillon NMCS-30 (cf. figure 5-14 (a)) avait mis en évidence les divers sites de fixation du zinc. Le zinc était notamment associé à des oxydes de fer et à des phospho-apatites. Le relargage du zinc pour l'échantillon NMCS-30 n°7 est lui-même supérieur d'un facteur 10 au relargage de l'échantillon NMCS-30 n°2 testé dans les mêmes conditions. On peut donc en conclure que l'augmentation du relargage est à relié à la dissolution d'oxydes de fer beaucoup moins stables que les phospho-apatites. Ceci montre la très forte sensibilité

des mesures de relargage à l'hétérogénéité des STN. Un granulat atypique particulièrement riche en oxydes de fer est susceptible d'augmenter significativement le relargage en certains éléments traces de tout un échantillon. Ce seul résultat souligne la prudence avec laquelle les résultats des essais de percolations doivent être analysés. Il faut également noter qu'un essai classique de lixiviation est tout aussi sensible à ce problème d'hétérogénéité, et seule la multiplication des essais permettra d'obtenir une estimation représentative du potentiel polluant d'un matériau.

Les figures 5-38 à 5-43 présentent la part lixiviée en éléments traces des différentes formulations NMCS. Les graphiques 5-38 à 5-40 permettent de comparer la part lixiviée de chacune des formulations en fonction du débit de percolation appliqué. Les figures 5-41 à 5-43 permettent de comparer les formulations entre elles pour un débit donné.

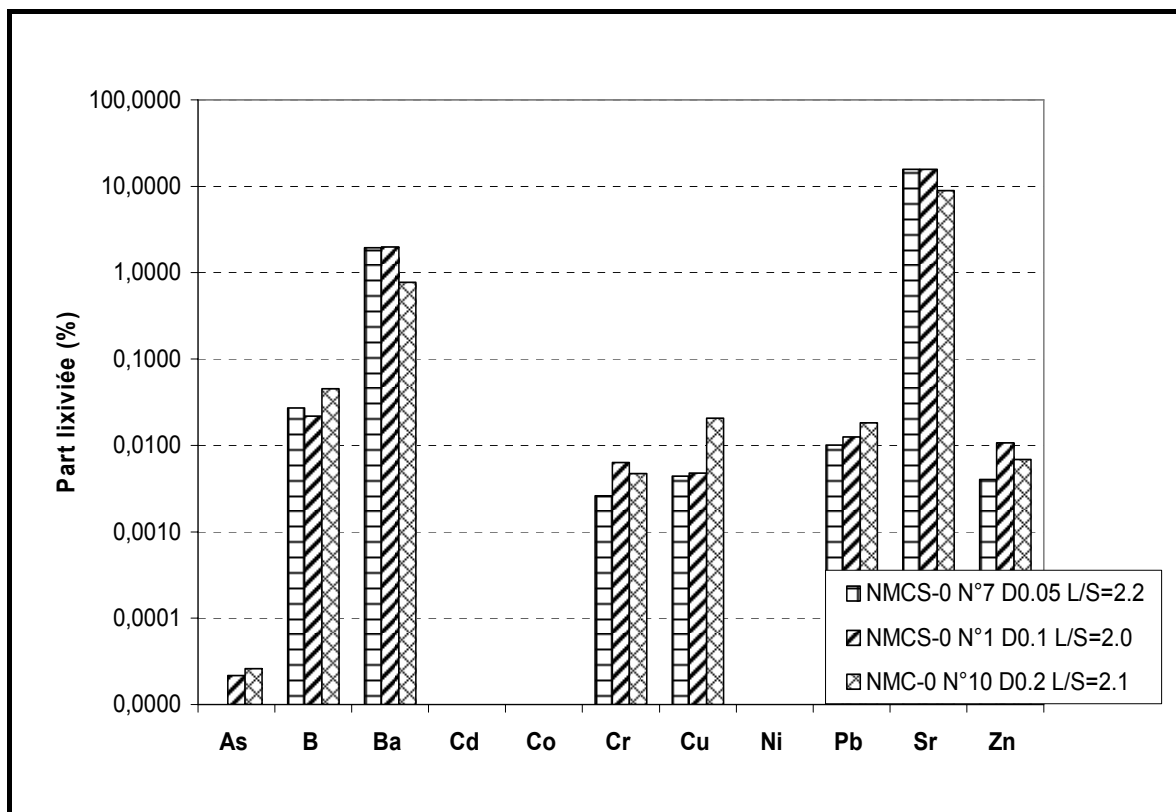


Figure 5-38. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-0 à différents débits d'injection

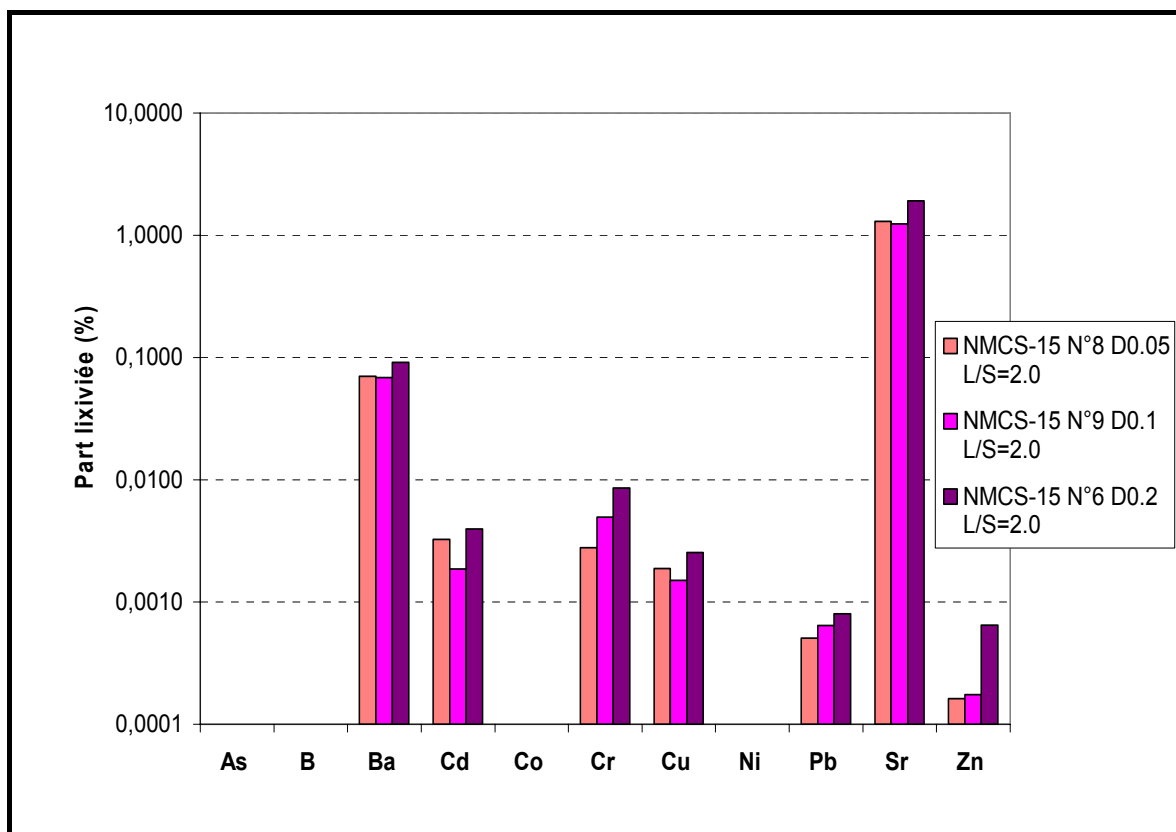


Figure 5-39. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-15 à différents débits d'injection

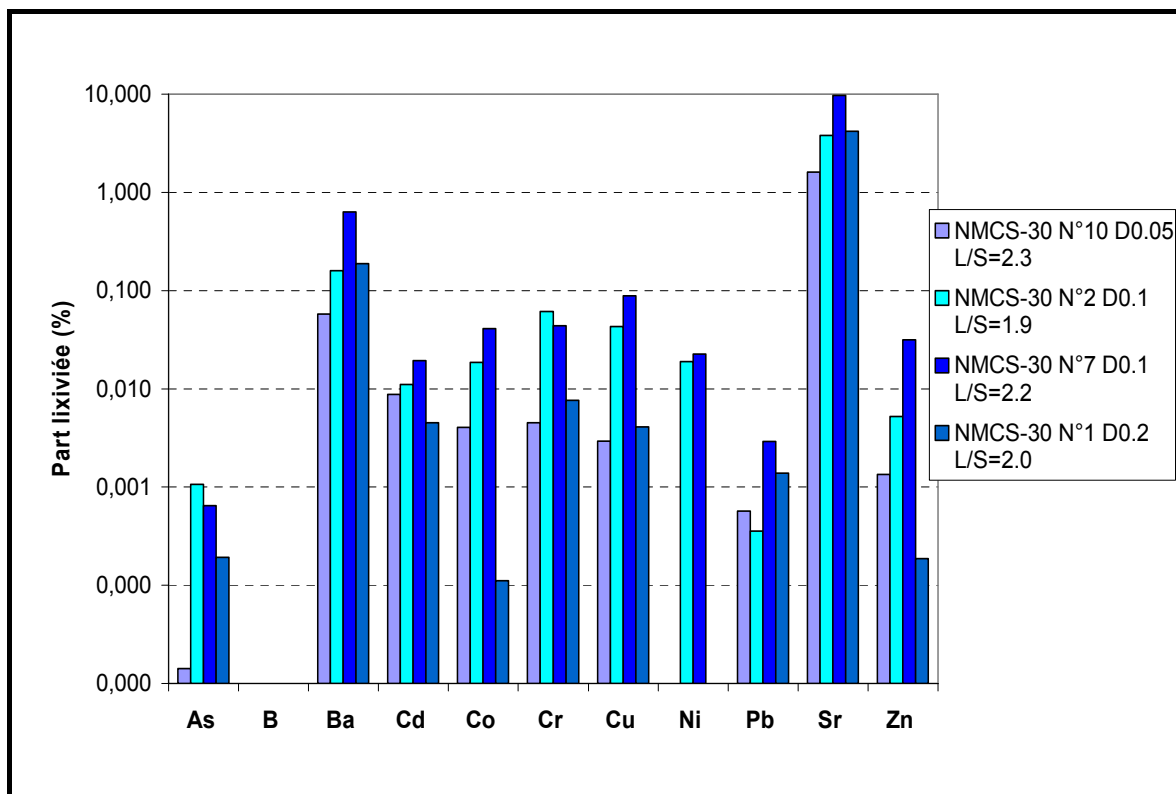


Figure 5-40. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection

La figure 5-38 ne montre pas d'influence particulière du débit sur le relargage de la formulation NMCS-0. Les résultats confirment les observations réalisées sur la formulation MCS-0. En effet, pour les formulations ne contenant pas de sédiments, le baryum et le strontium apparaissent comme étant les plus facilement mobilisables, la part lixiviée dépassant la barre des 1%. Le cadmium, le cobalt et le nickel n'ayant pas été détectés lors de la caractérisation initiale du matériau, la part lixiviée apparaît nulle, même si le relargage est non nul. La figure 5-39 montre une diminution de la part d'éléments lixiviés pour la formulation NMCS-15, notamment pour le zinc et le plomb, dont sont riches les STN. Le Sr et le Ba restent les éléments les plus mobilisables. Le relargage ne semble pas influencé par le débit. Le relargage de la formulation NMCS-30 représenté par la figure 5-40 révèle une nette sensibilité au débit. Le pessimum observé pour les formulations MCS à 0.1 mL/min apparaît de nouveau clairement, notamment pour les éléments As, Ba, Co, Cr, Cu, Sr, Ni et Zn. Le nickel n'est d'ailleurs détecté dans le percolat que pour ce débit.

Le fait que le pessimum soit détecté pour deux formulations différentes et confirmé par des essais en doublon confirme son existence. Les résultats obtenus sur les différentes formulations NMCS semblent indiquer que ce pessimum n'apparaît que pour des formulations dont la teneur en STN est assez élevée : il a été mis en évidence pour les formulations NMCS-30 et MCS-50, il est absent pour les formulations NMCS-0 et NMCS-15. L'influence du débit sur la formulation MCS-0 n'a pu être évaluée. Ce phénomène est donc peut être lié à la chimie particulière des STN. Une modélisation géochimique permettra peut être d'expliquer ces observations.

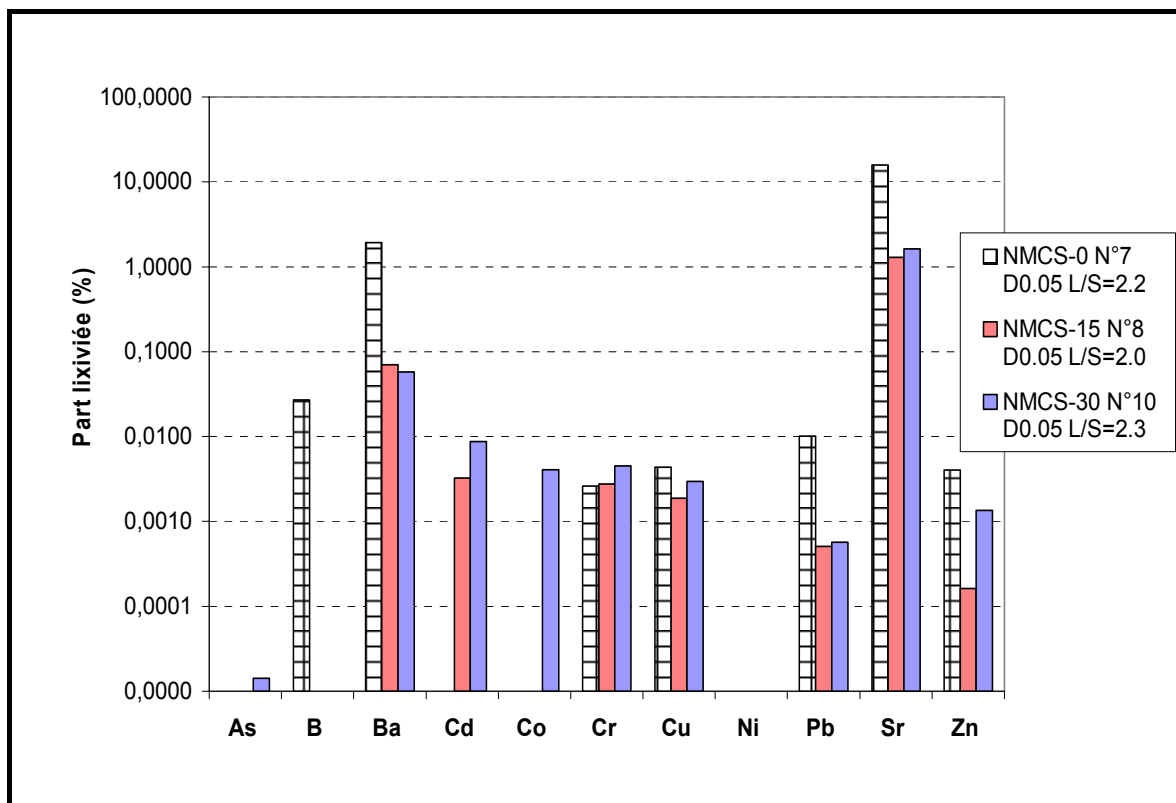


Figure 5-41. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.05 mL/min)

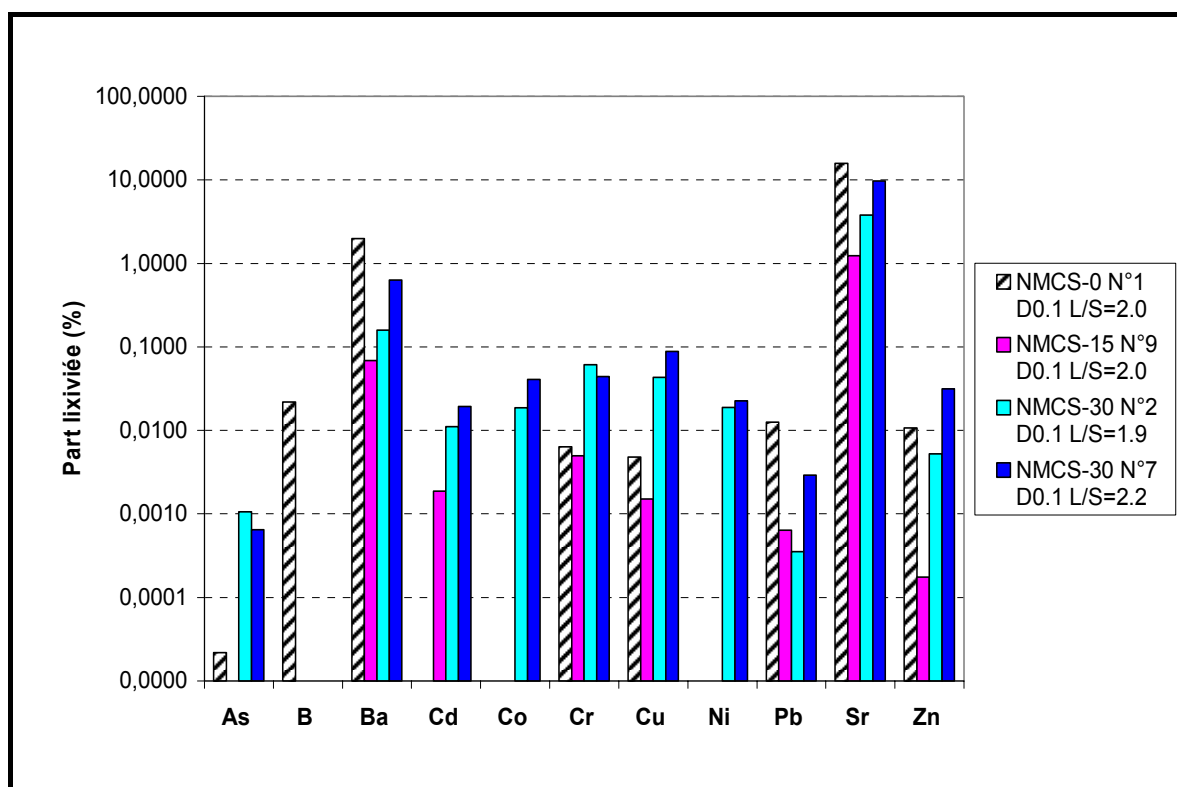


Figure 5-42. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.1 mL/min)

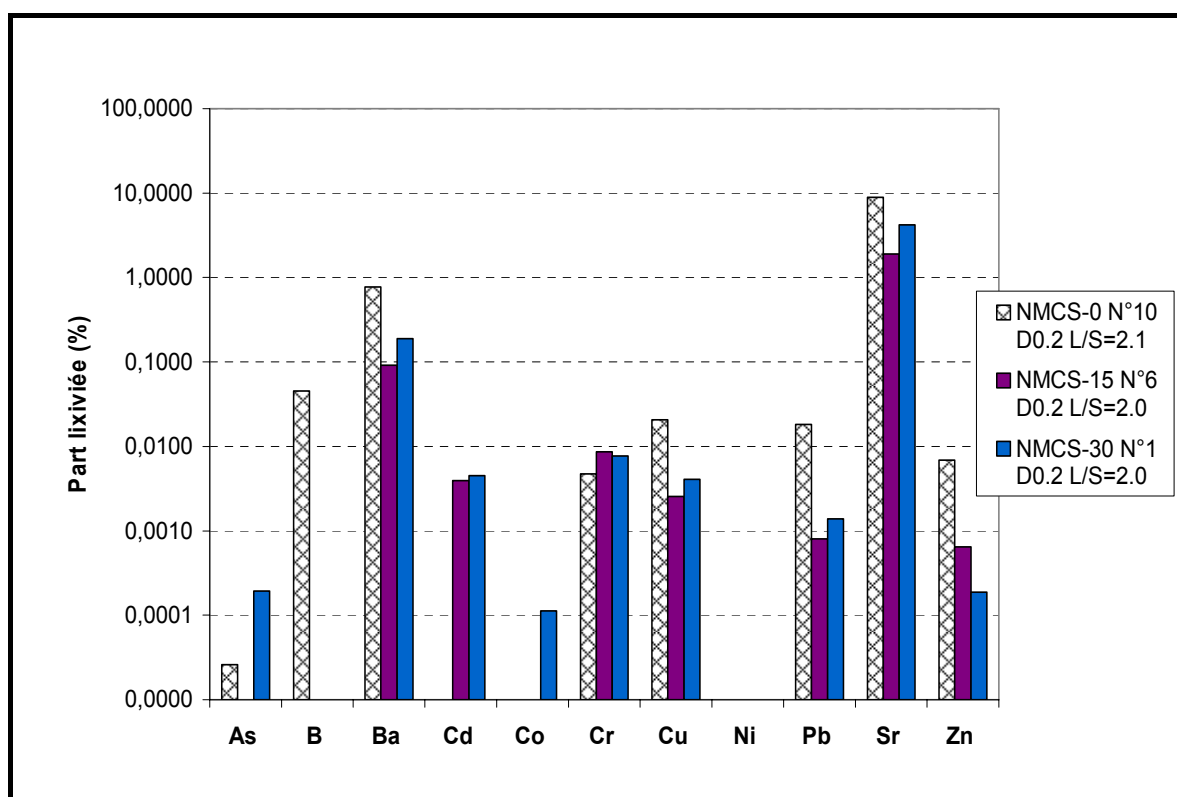


Figure 5-43. Part lixiviée des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.2 mL/min)

La figure 5-41 présente la part lixiviable au débit de 0.5 mL/min pour les trois formulations NMCS. Seul un essai de percolation a été réalisé pour chaque formulation. Vu la dispersion des résultats qui a été mise en évidence, ces résultats sont donc à considérer avec prudence. A l'exception des éléments non détectés dans la composition initiale pour lesquels le calcul de la part lixiviée n'est pas possible, le pourcentage mobilisable est soit comparable (Cr et Cu) soit assez nettement diminué (Ba, Pb, Sr et Zn) lorsque la teneur en STN passe de 0 à 15%. Les part lixiviées des formulations NMCS-15 et NMCS-30 sont proches et augmentent avec la teneur en STN. Pour le débit de 0.1 mL/min (cf. figure 5-42), l'effet de pessimum pur la formulation à 30% de STN se fait clairement sentir. Conformément aux observations précédentes, la part lixiviée diminue pour la formulation à 15% par rapport à la formulation témoin. Le pourcentage mobilisable augmente très nettement pour la formulation NMCS-30, surtout pour les éléments Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Sr et Zn, mais reste comparable ou inférieur à la formulation de référence à l'exception du chrome et du cuivre. Au débit de 0.2 mL/min (cf. figure 5-43), le débit pessimum étant dépassé, le comportement est de nouveau comparable à celui observé à 0.05 mL/min, c'est-à-dire que la part lixiviable des éléments contenant des STN est inférieure au matériau de référence, et elle est comparable pour les deux formulations à 15 et 30% de sédiments.

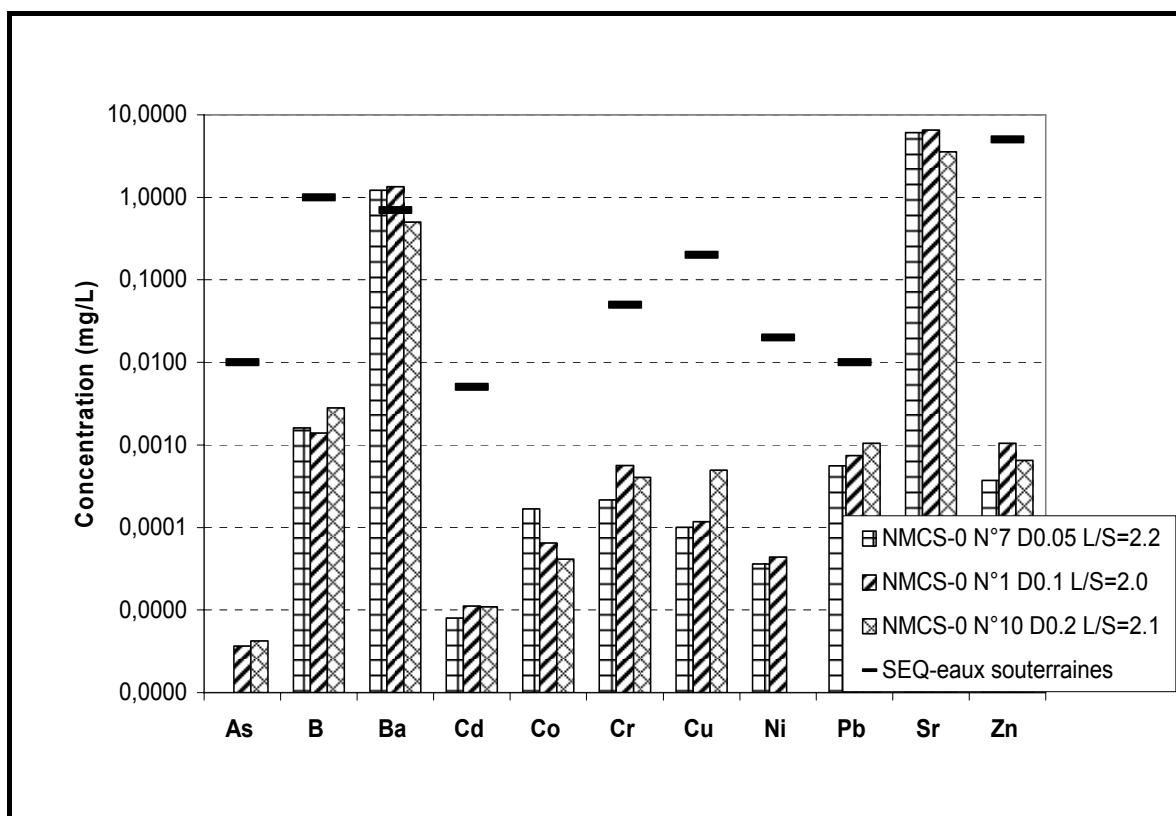


Figure 5-44. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-0 à différents débits d'injection

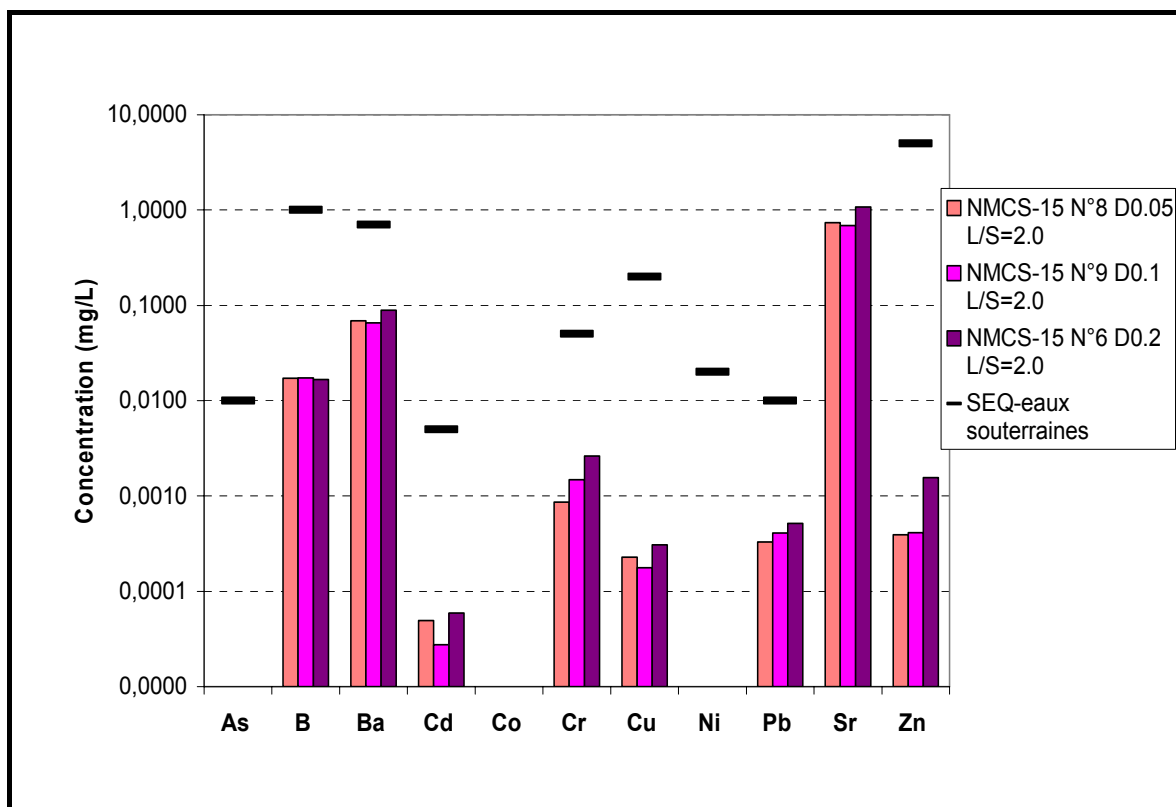


Figure 5-45. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-15 à différents débits d'injection

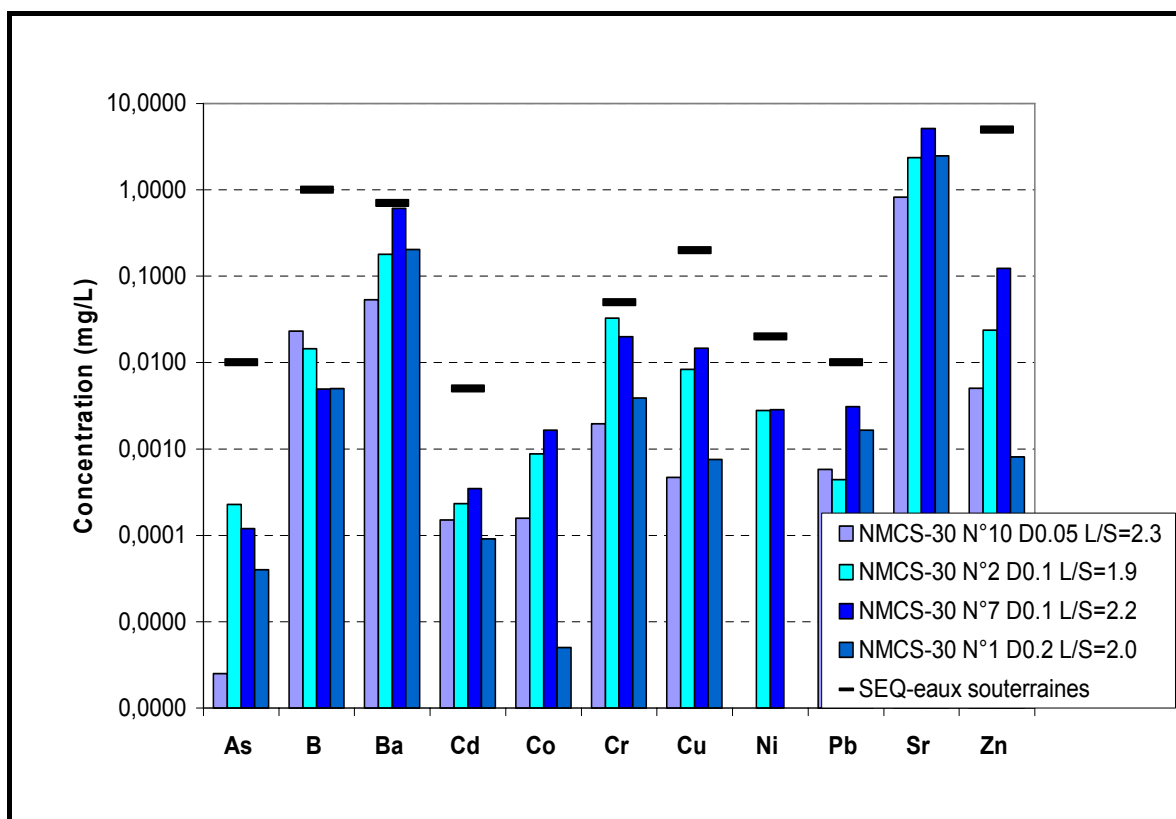


Figure 5-46. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection

Les figures 5-44 à 5-46 permettent de comparer la concentration des percolats en fonction du débit appliqué pour chacune des formulations NMCS. Comme cela a été précisé précédemment, les seuils SEQ-eaux souterraines présentés sur ces figures ne sont qu'indicatifs et ne permettent pas de juger de la dangerosité potentielle des matériaux. Ces figures mettent clairement en évidence l'effet de pessimum à 0.1 mL/min pour la seule formulation NMCS-30. Il ne se dégage en revanche aucune tendance claire concernant l'influence du débit sur le relargage des autres formulations.

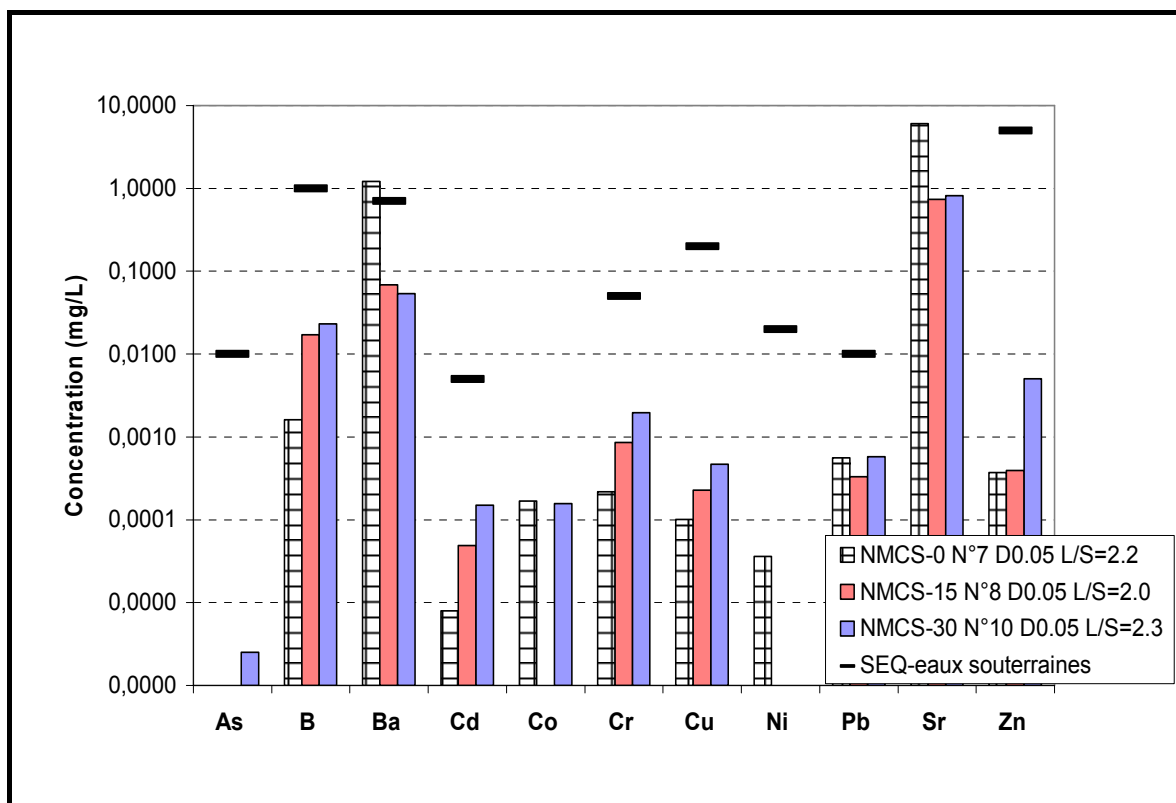


Figure 5-47. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.05 mL/min)

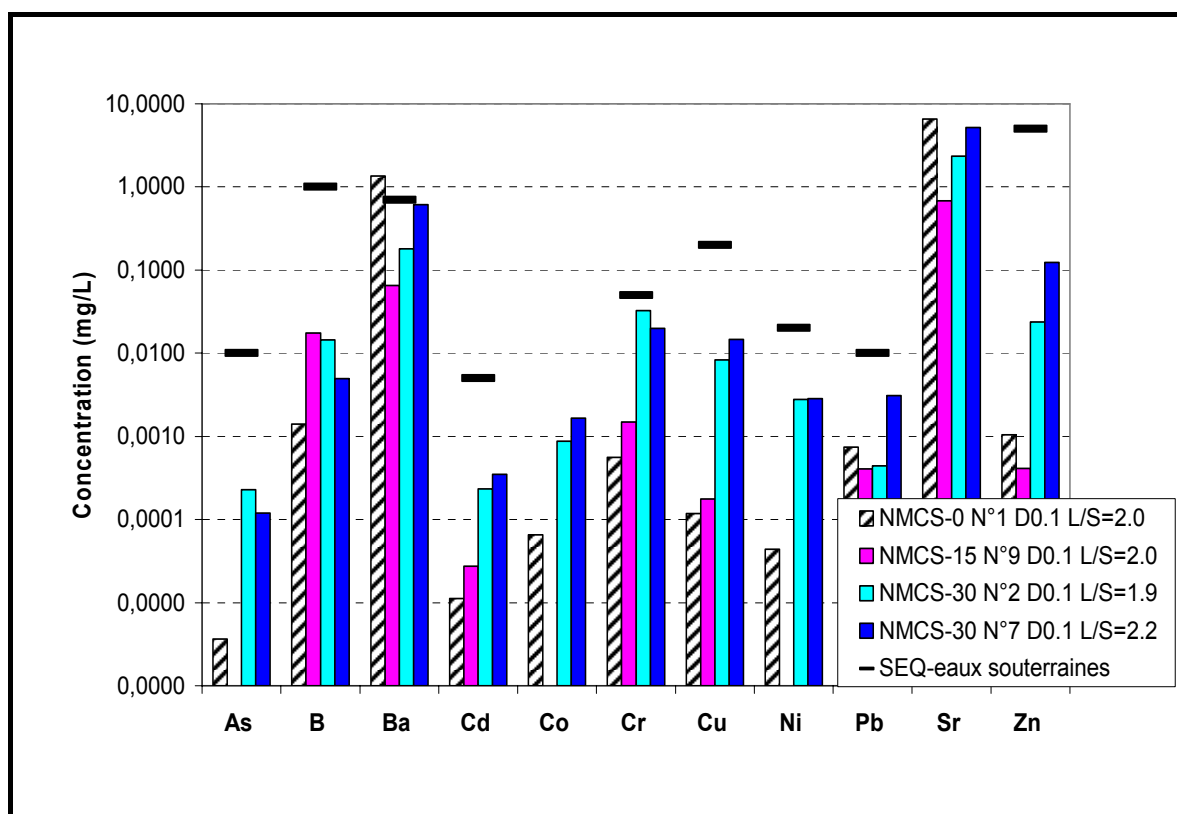


Figure 5-48. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.1 mL/min)

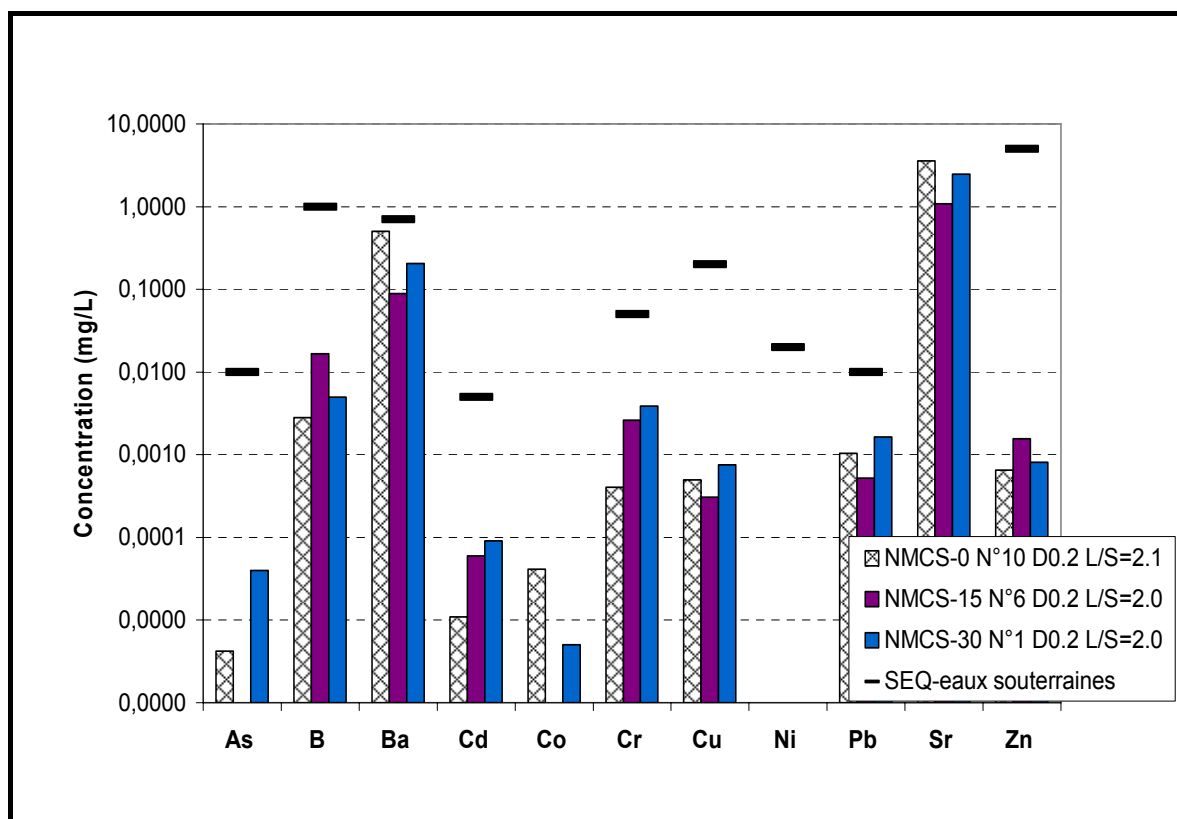


Figure 5-49. Concentration moyenne des éléments traces lors d'essai de percolation sur trois formulations NMCS pour un même débit d'injection (0.2 mL/min)

Enfin, les figures 5-47 à 5-49 permettent de comparer, pour un débit donné, les quantités relarguées par chacune des formulations. C'est ce mode de représentation qui va permettre de comparer le potentiel polluant des matériaux incorporant des STN par rapport au matériau témoin. Les relargages observés dépendent fortement de l'élément considéré. Au débit de 0.05 mL/min (cf. figure 5-47), lorsque la teneur en STN augmente, le relargage diminue pour le Ba et le Sr, reste stable pour le Co et le Pb et augmente pour les éléments B, Cd, Cr, Cu et Zn. Au débit de 0.1 mL/min (figure 5-48) le relargage augmente avec le taux de STN pour les éléments Cd, Cr et Cu. Pour le Ba, le Pb, le Sr et le Zn, il diminue pour 15% de STN et augmente pour la formulation NMCS-30 sensible à l'effet de pessimum. Au débit 0.2 mL/min (cf. figure 5-49), on n'observe plus d'effet pessimum pour la formulation NMCS-30. Le comportement est alors comparable à celui observé à 0.05 mL/min. Le relargage du Sr et du Ba diminue avec la teneur en STN, tandis que le relargage de B et Cr augmente et celui des autres éléments est stable. A l'exception du B et du Zn, le relargage de la formulation NMCS-30 est supérieur à celui de la formulation NMCS-15.

Les figures 5-50, 5-51 et 5-52 présentent les courbes expérimentales et de modélisation obtenus lors des essais de traçage à 0.1 mL /min pour les trois formulations NMCS. Les paramètres utilisés pour la modélisation sont reportés dans le tableau 5-14. Les caractéristiques hydrodynamiques obtenues par modélisation sont également notées dans ce tableau.

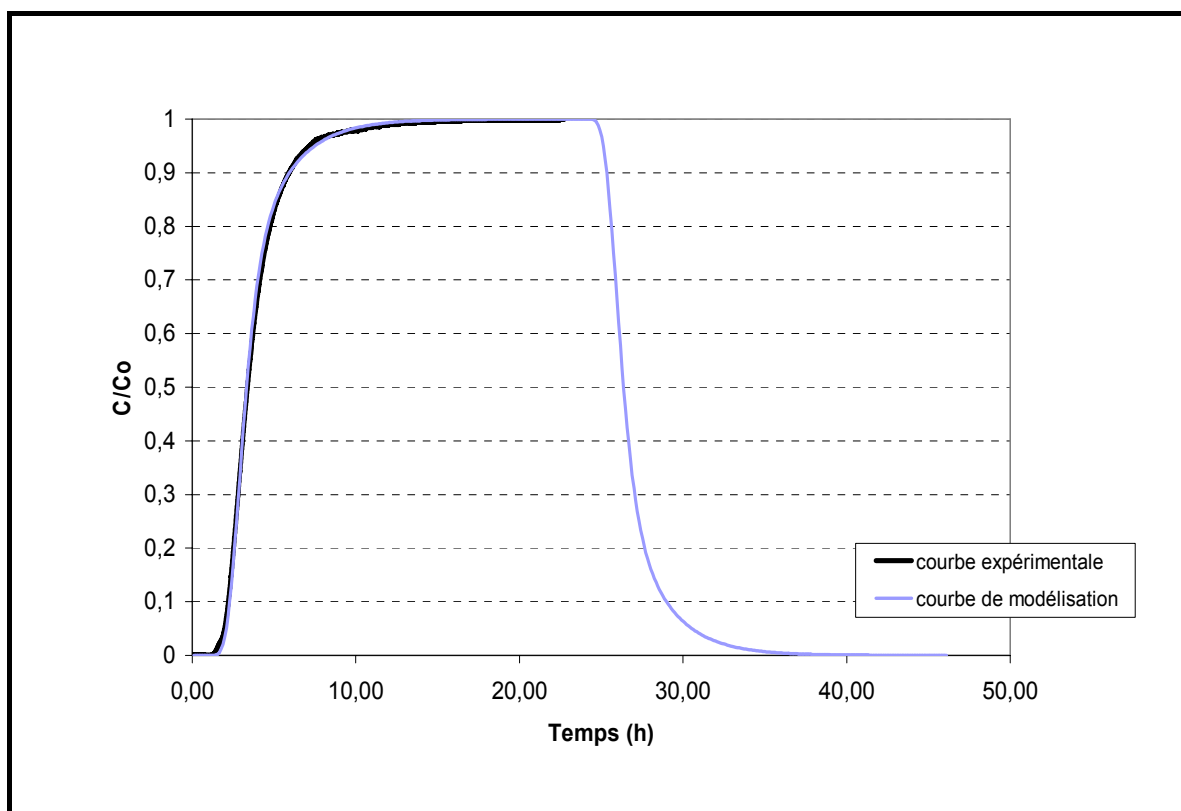


Figure 5-50. Comparaison des courbes expérimentale et modélisée lors d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon NMCS-0 N°2 au débit 0.1 mL/min

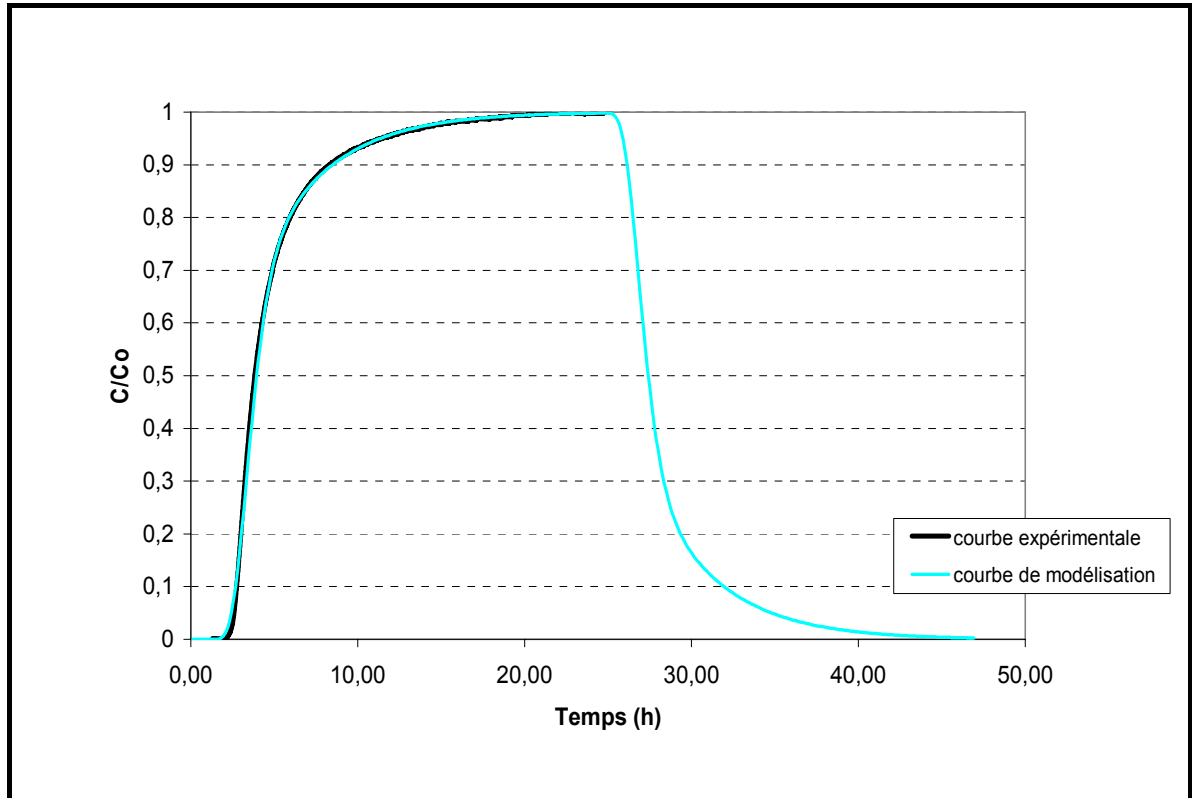


Figure 5-51. Comparaison des courbe expérimentale et modélisée lors d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon NMCS-15 N°6 au débit 0.1 mL/min

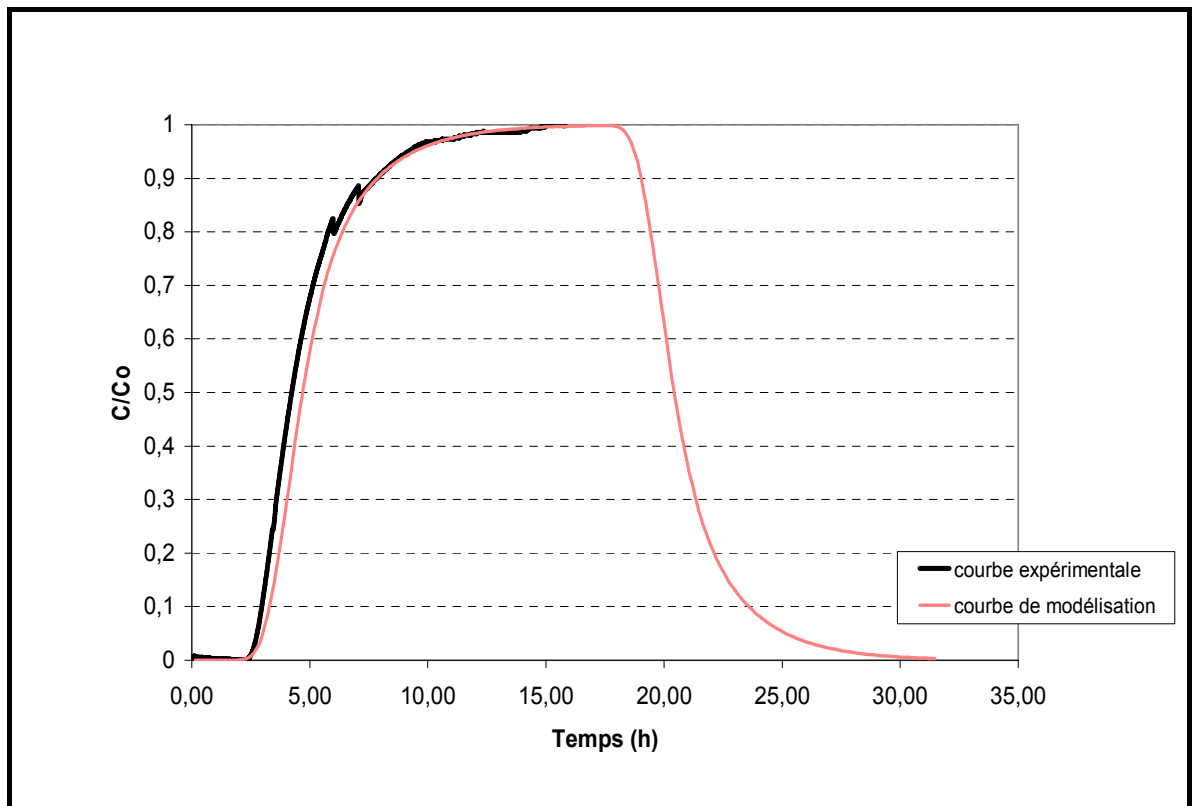


Figure 5-52. Comparaison des courbes expérimentale et modélisée lors d'un essai de traçage non réactif sur l'échantillon NMCS-30 N°3 au débit 0.1 mL/min

Paramètre	Symbole	NMCS-0 N°2	NMCS-15 N°10	NMCS-30 N°3
Caractéristiques de l'échantillon				
Diamètre (cm)	D	5.0	5.0	5.0
Hauteur (cm)	H	4.15	4.24	4.39
Volume (mL)	V	81.49	83.25	86.20
Surface (m ²)	S	0.001963	0.001963	0.001963
Porosité totale (%)	θ_t	22.5	26.5	30.5
Volume de pores (mL)	V _p	18.33	22.06	26.29
Paramètres de l'essai				
Débit d'injection (mL/min)	Q	0.1	0.1	0.1
Débit d'injection (m ³ /s)	Q'	1.67E-09	1.67E-09	1.67E-09
Vitesse de Darcy (m/s)	v _D	8.49E-07	8.49E-07	8.49E-07
Vitesse apparente d'écoulement dans la porosité	v	3.77E-06	3.20E-06	2.78E-06
Paramètres fixes du modèle				
Nombre de cellules	N _{cel}	30	30	30
Hauteur de cellule (m)	H _{cel}	0.00141	0.00141	0.00146
Temps d'écoulement par cellule (s)	Δt	373.75	440.2	524.6
Nombre pas d'injection/Shift	n	222	192	108
Diffusion effective moyen pour K et Br (m ² /s)	De	6.00E-10	6.00E-10	6.00E-10
Paramètres « ajustable » du modèle				
Dispersivité longitudinale (m)	α_L	0.0012	0.0012	0.001
Porosité mobile (%)	θ_m	18.7	20.1	25.8
Porosité immobile (%)	θ_{im}	3.8	6.4	4.7
Facteur d'échange (s ⁻¹)	α	5.6E-06	5.2E-06	7.22E-06
Pourcentage de θ mobile	θ_m/θ_t	81.7%	75.8%	84.6%
Volume de θ mobile (mL/g)	V _{θ_m}	0.100	0.105	0.159
Surface spécifique mise en contact (m ² /g)	Ss'	0.832	2.473	0.731
Surface spécifique du matériau MIP (m ² /g)	Ss	4.296	9.436	6.421

Tableau 5-14. Paramètres de modélisation avec PhreeqC des essais de traçages de KBr réalisés sur trois formulations NMCS

Les courbes de modélisation obtenues coïncident bien avec les courbes expérimentales, notamment pour les échantillons NMCS-0 et -15, de manière un peu moins satisfaisante pour la formulation à 30%. La modélisation confirme le statut particulier de la formulation NMCS-15 qui avait été soulignée lors des mesures de surface spécifique. Sa surface spécifique est plus grande que celle des autres formulations (9.4 m²/g contre 4.3 et 6.4 m²/g pour les formulations à 0 et 30% de STN respectivement), la part de sa porosité mobile est plus faible (76% contre 82 et 85%) et sa surface spécifique mobile reste assez largement supérieure (2.5m²/g contre 0.8 et 0.7 m²/g). La compétition entre une surface d'échange mobile plus importante que celle de la formulation NMCS-30, mais une vitesse porale plus élevée et par conséquent un temps de contact plus faible (cf. tableau ci-dessus) sont à prendre en considération au moment d'interpréter le comportement des différentes formulations. Ainsi, on ne peut pas conclure à l'existence d'un lien entre caractéristiques hydrodynamiques et relargage pour les formulations du lot NMCS. Nous ne pouvons ainsi expliquer le comportement du Ba et du Sr (cf. figure 5-47) dont le relargage est divisé par 10 lors de l'introduction de 15% de STN, et ce malgré une teneur initiale en ces éléments plus importante, une surface spécifique plus élevée et un temps de contact plus faible de seulement 18%. Le recours à une modélisation des équilibres chimiques et des cinétiques réactionnelles pourrait apporter certaines réponses.

Nous nous sommes donc intéressés à une comparaison croisée des formulations MCS et NMCS pour tenter de mettre en évidence les liens entre relargage et caractéristiques des matériaux.

V.3.3 Comparaison des formulations MCS et NMCS

Comparaison des formulations MCS-0 et NMCS-0

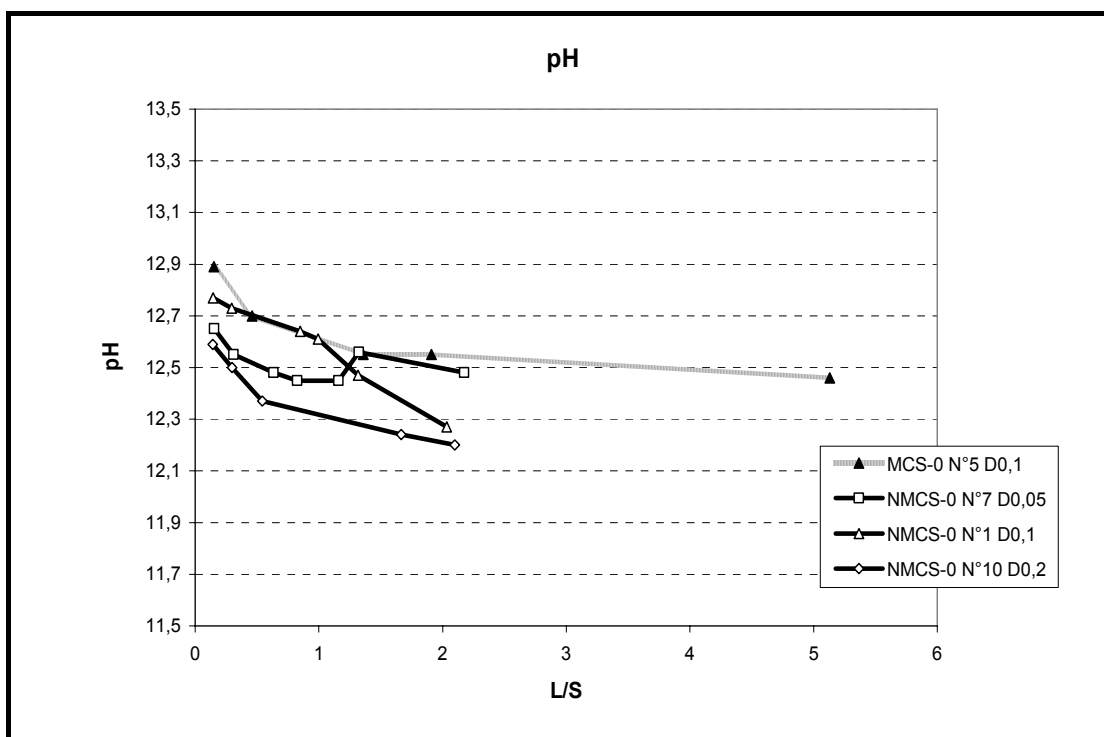


Figure 5-53. Comparaison de l'évolution du pH des percolats entre MCS-0 et NMCS-0

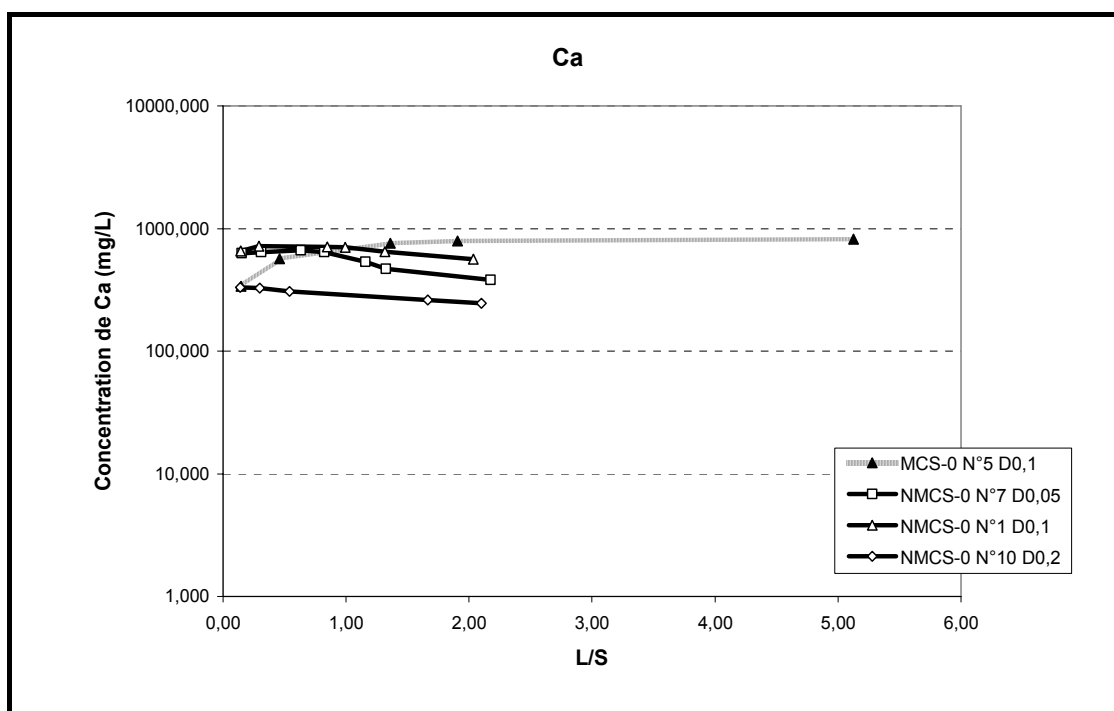


Figure 5-54. Comparaison de l'évolution des concentrations en calcium des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0

La figure 5-53 compare l'évolution du pH des percolats obtenus pour la formulation MCS-0 au débit de 0.1 mL/min et pour la formulation NMCS-0 pour les trois débits testés. Contrairement à la formulation MCS-0, les formulations NMCS n'ont pas été testées au-delà de $L/S=2$. Le pH de la formulation MCS reste dans l'ensemble supérieur à celui des autres formulations, et semble décroître très lentement au-delà de $L/S=2$. Le pH du percolat de la formulation NMCS décroît plus rapidement (on exclut le comportement atypique observé à 0.05 mL/min). Le pH du percolat étant largement lié à la lixiviation de la portlandite, le maintien du pH de la formulation MCS s'explique par une quantité de liant (et donc de portlandite) supérieure à celle de la formulation NMCS (25% en masse de matériau sec contre 10%). L'évolution du relargage en calcium (cf. figure 5-54) confirme cette hypothèse. Ce relargage décroît progressivement pour la formulation MCS, alors qu'il tend à se stabiliser, après une période d'augmentation initiale, pour le MCS. Ceci indique clairement une réserve en portlandite plus importante.

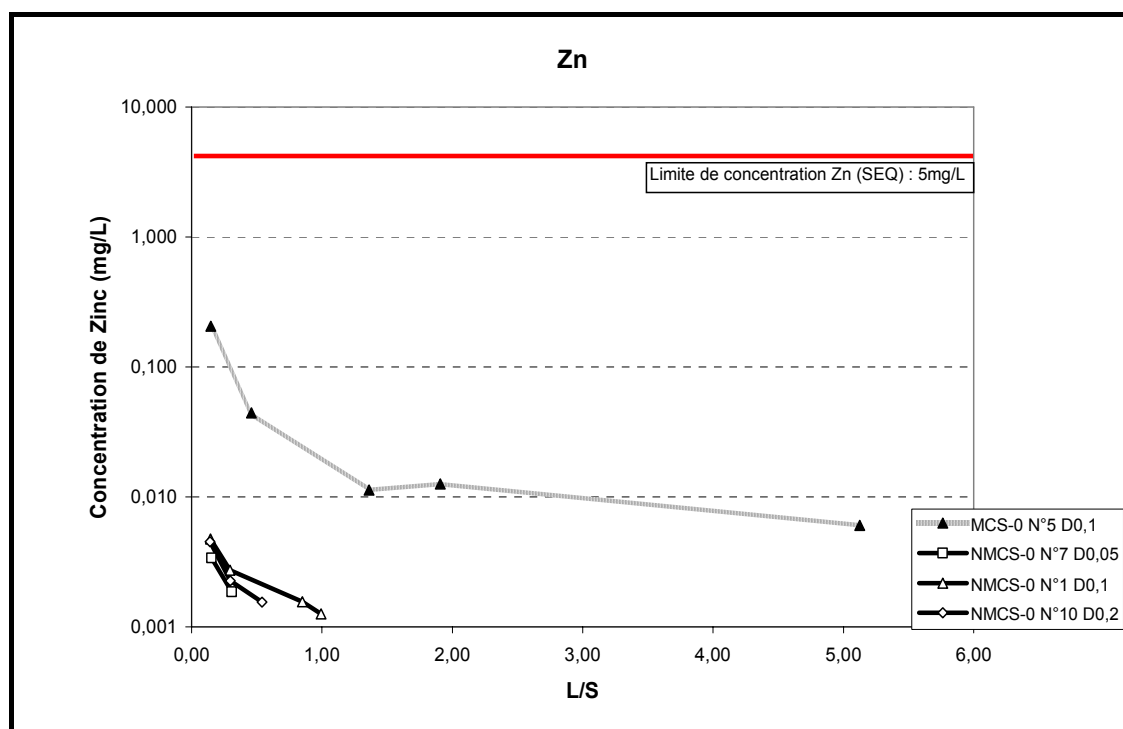


Figure 5-55. Comparaison de l'évolution de la concentration en zinc des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0

La figure 5-55 présente la variation de la concentration du percolat en zinc, lors des essais réalisés sur les matériaux MCS-0 et NMCS-0. En début d'essai ($L/S = 0,15$), la quantité de zinc relarguée par l'éprouvette de MCS est très largement supérieure à celle mesurée pour les NMCS, 0,205 mg/L contre 0,005 mg/L, soit 40 fois plus. Pourtant, les analyses initiales montrent que le NMCS-0 contient 20 mg/kg de zinc contre 54 mg/kg pour le MCS-0. Les surfaces spécifiques totales des matériaux des 1^{er} et 2^{ème} lots sont proches (4,6 et 4,2 m²/g), mais si on s'intéresse à la surface spécifique mobile à 0,1 mL/min, celle-ci passe de 2 m²/g pour le premier contre 0,8 m²/g pour le second. Il apparaît donc que la teneur en polluant du matériau ne peut à elle seule expliquer les différences de relargage observées. La teneur initiale couplée à l'augmentation de la surface d'échange est vraisemblablement à l'origine des différences de comportement. Il reste à s'assurer que le dosage plus important en liant, en augmentant le pH du matériau, ne soit pas indirectement lié à cette augmentation spectaculaire des quantités relarguées. Il serait envisageable de réaliser des essais de lixiviation à différents pH pour évaluer la sensibilité du relargage du ROC SG à ce paramètre. La modélisation géochimique pourrait également être un outil efficace pour répondre à cette question. S'il s'avère que la différence de pH qui a été notée (de l'ordre de 0,25 au L/S de 2) ne modifie pas le relargage de manière trop importante, il s'agirait là d'un résultat important montrant l'importance de tenir compte de la structure du réseau poreux pour ne pas fausser la caractérisation environnementale d'un matériau.

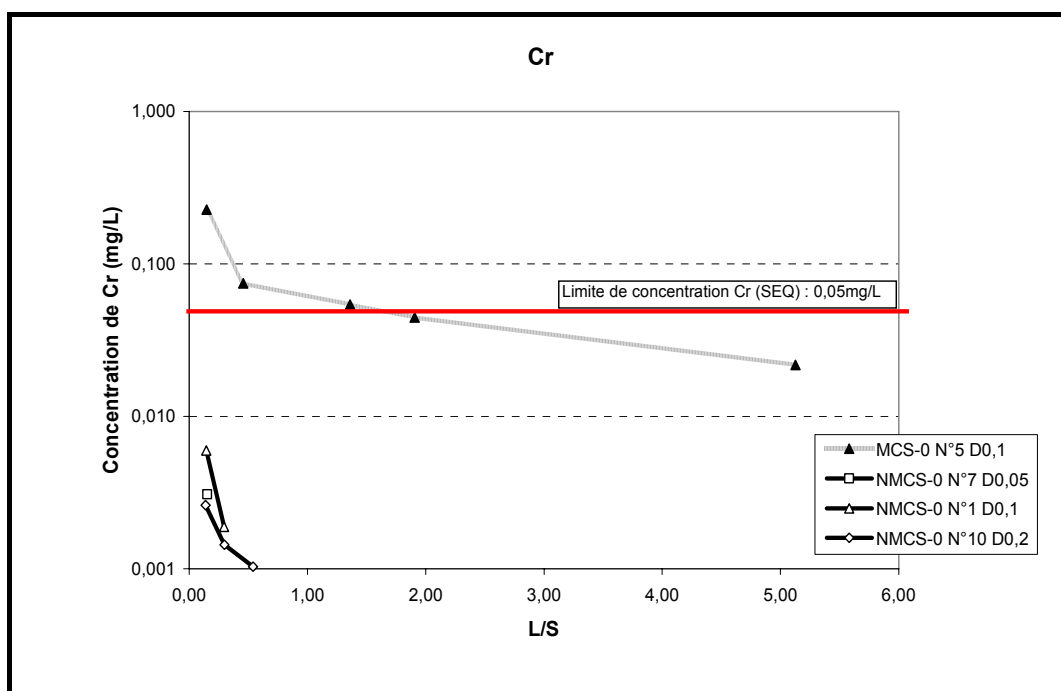


Figure 5-56. Comparaison de l'évolution de la concentration en chrome des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0

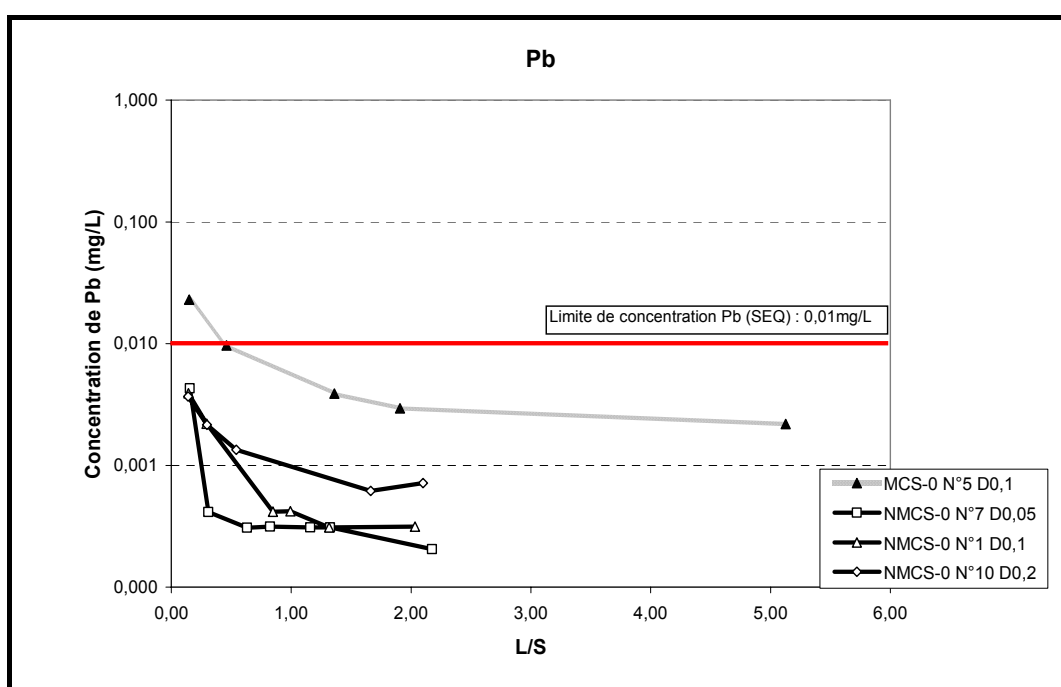


Figure 5-57. Comparaison de l'évolution de la concentration en plomb des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-0 et NMCS-0

Les courbes de relargage du chrome et du plomb (cf. figures 5-56 et 5-57) font apparaître des différences. Les quantités initiales de Cr sont très proches 16mg/kg (MCS-0) et 18mg/kg (NMCS-0), celles de plomb deux fois plus importantes pour le MCS-0 (24 mg/kg) contre 12mg/kg. La concentration de Cr dans le percolat est ici aussi près de 40 fois supérieure dans le cas du MCS-0 et rappelle le comportement du zinc. En revanche, pour le plomb l'augmentation du relargage (de 0.004mg/L à 0.023mg/L) semble corrélable à l'augmentation de la teneur initiale.

Comparaison des formulations MCS-50 et NMCS-30

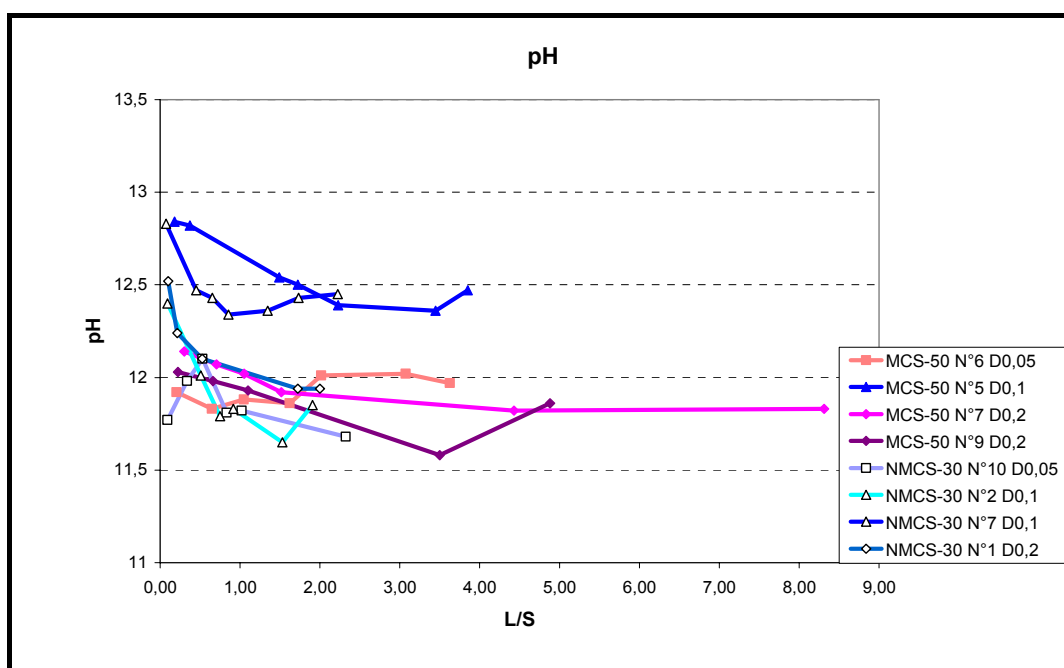


Figure 5-58. Comparaison de l'évolution de pH des percolats entre MCS-50 et NMCS-30

Le débit d'injection fonctionne plus prépondérant dans la comparaison de pH entre MCS-50 et NMCS-30 que celle entre MCS-0 et NMCS-0.

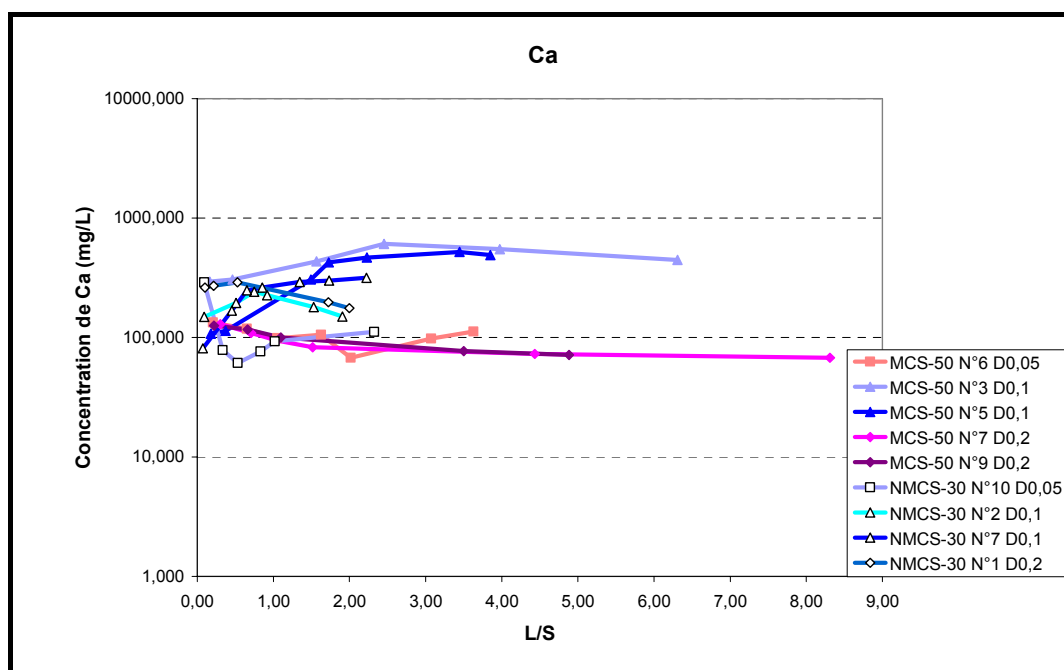


Figure 5-59. Comparaison de l'évolution de la concentration en Ca des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30

Les figures 5-58 et 5-59 permettent de comparer les évolutions du pH et du relargage en Ca des formulations MCS-50 et NMCS-30. Comme cela a été mis en évidence pour les formulations témoins des 2 lots, les formulations MCS conservent un pH plus élevé plus longtemps et relarguent plus de calcium, ce que nous pouvons toujours relier à une quantité de liant plus importante.

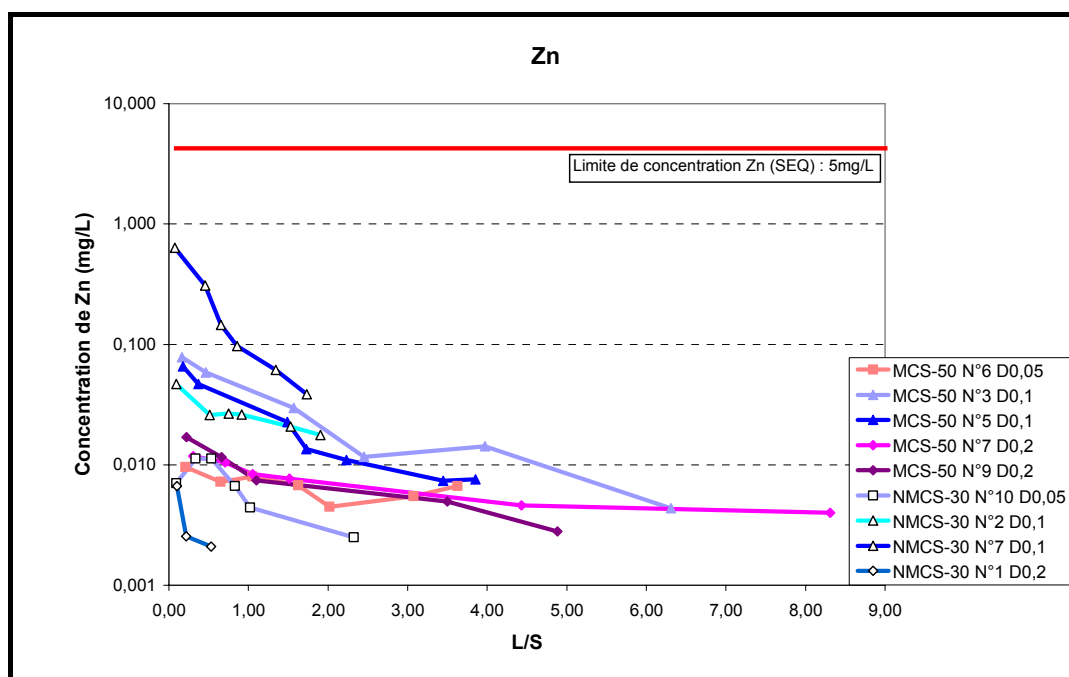


Figure 5-60. Comparaison de l'évolution de la concentration en Zn des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30

Les surfaces spécifiques totales de ces deux matériaux sont assez différentes : $22.4\text{m}^2/\text{g}$ pour les MCS-50 contre $6.4\text{m}^2/\text{g}$ pour le NMCS-30. Le contraste reste prononcé si on s'intéresse à la surface spécifique mobile $9.2\text{m}^2/\text{g}$ et $0.7\text{m}^2/\text{g}$.

La quantité initiale de Zn dans le MCS-50 est de $1443\text{mg}/\text{kg}$, et de $867\text{mg}/\text{kg}$ dans le NMCS-30. Si on ne considère que le débit de $0.1\text{ mL}/\text{min}$, les concentrations de zinc dans les percolats sont relativement proches.

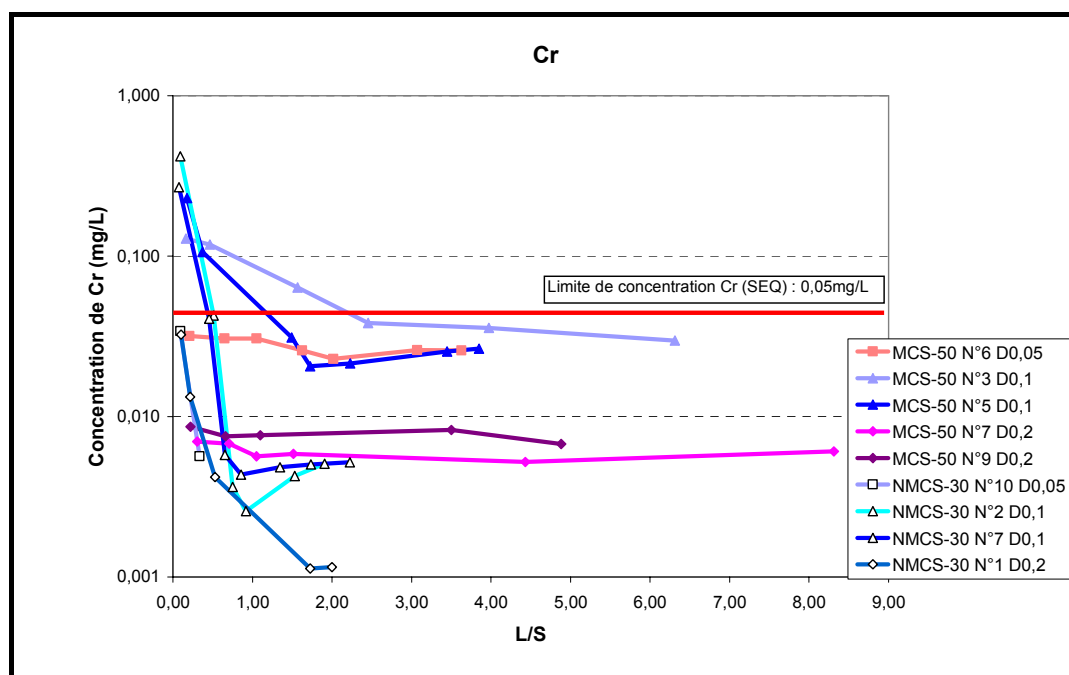


Figure 5-61. Comparaison de l'évolution de la concentration en Cr des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30

Les quantités de chrome présentes initialement dans deux formulations sont 111mg/kg et 101mg/kg pour le 1er et le 2ème lot respectivement. Les relargages observés pour le 1er lot sont de l'ordre de 10 fois plus importants.

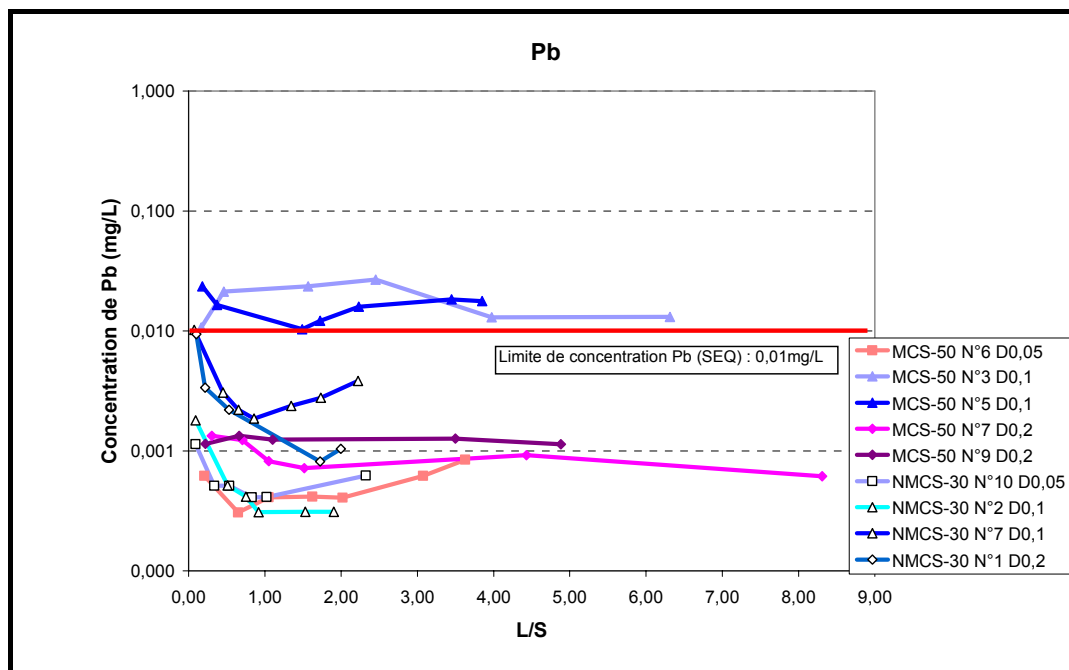


Figure 5-62. Comparaison de l'évolution de la concentration en Pb des percolats issus d'essai de percolation à différents débits entre MCS-50 et NMCS-30

La quantité de Pb présente dans la formulation MCS-50 est de 316mg/kg, elle est de 236mg/kg dans NMCS-30. Comme pour le chrome, le relargage mesuré est en moyenne (la dispersion est assez importante au débit de 0.1 mL/min) 10 fois plus important pour la formulation MCS.

Les comparaisons entre les échantillons des formulations MCS et NMCS font apparaître des différences importantes de comportement qui ne sont pas corrélées à la teneur initiale en éléments traces. Les phénomènes mis en jeu sont très complexes. La modélisation couplée chimie-transport a été mise en œuvre sur NMCS30 au BRGM pour tenter d'expliquer la réactivité chimique du matériau avec l'eau. Ainsi, l'évolution de la plupart des éléments majeurs a pu être correctement modélisée en intégrant les phénomènes de dissolution/précipitation de phases. La modélisation des évolutions des éléments traces a de plus intégré des informations sur la complexation de surface [VIGIER-GAILHANOU 2010]. Il est impossible de proposer une explication à l'ensemble des comportements observés pour les différents éléments traces.

V.3.4 Comparaison de résultats d'essai de percolation et d'essai de lixiviation en batch

L'essai de lixiviation en batch est largement utilisé pour étudier le comportement environnemental du relargage du matériau monolithique ou granulaire. Il paraissait intéressant de comparer les relargages observés selon les différentes méthodes de mesures et de les comparer à des données obtenues in situ sur la route Demoroute.

Les essais complémentaires de lixiviation en batch ont été effectués par le BRGM sur deux formulations NMCS-0 et NMCS-30. L'essai permet d'obtenir des informations sur le potentiel polluant mobilisable du solide granulaire et aide l'interprétation des résultats des essais effectués en conditions dynamiques. Ces essais de lixiviation ont suivi la norme NF EN 12457-2 ayant un rapport L/S=10 et une durée d'extraction de 24h. Les

échantillons ont été broyés à 0-4 mm. Les échantillons ont ensuite été transférés en boîte à gant sous atmosphère d'azote pour l'étape de mise en solution dans l'eau déminéralisée : il s'agit là d'éviter l'absorption de CO₂ et la précipitation de carbonates. Les flacons ont été enveloppés sous azote dans des poches d'aluminium thermosoudées, puis ont été retirés de la boîte à gant pour la phase d'agitation. A la fin de la période d'essai de 24h, le pH, l'Eh et la conductivité des eaux des lixiviats ont été mesurées en boîte à gant, puis celles-ci ont été filtrées à 0.45 µm comme demandé dans les normes « batch » pour accéder aux espèces dissoutes. Les mesures de pH, Eh et conductivité de suspension et de solution filtrée après la lixiviation sont résumés dans le tableau 5-15, les résultats des analyses des eaux de lixiviat sont présentés dans le tableau 5-16. Dans ce même tableau, les quantités cumulées des éléments relargués (en mg/kg de matière sèche) dans la solution du percolat d'essai de percolation ascendante sur la formulation NMCS-30 sont également reportées afin de les comparer avec les résultats de lixiviation en batch. Les valeurs sont les moyennes d'essai de percolation réalisé sur l'échantillon NMCS-30 N°2 et N°7 à débit 0.1 mL/min.

Echantillon traité	Liquide	Température	pH	Eh mesuré (mV)	Eh corrigé (mV)	Conductivité à T (mS/cm)	Conductivité à 25 °C (facteur correction de 2%) (mS/cm)
NMCS-0 N°1<4mm	Suspension	21.3	12.0	-377	-124	1.70	1.82
NMCS-0 N°1<4mm	Filtré < 0.45 µm	22.4	12.0	-409	-203	1.73	1.83
NMCS-30 N°1<4mm	Suspension	21.8	11.7	-300	-93	1.18	1.26
NMCS-30 N°1<4mm	Filtré < 0.45 µm	22.7	11.8	-330	-169	1.22	1.28

Tableau 5-15. Mesures de pH, Eh et conductivité des suspensions et solutions filtrées après essais de lixiviation à équilibre sur deux formulation NMCS [VIGIER-GAILHANOU 2010]

Eléments majeurs (mg/Kg)	NMCS-0 N°1(témoin)	NMCS-30 N°1	Limite de Quantification	NMCS-30 moyenne en percolation
Al	11.5	22.3	0.1	4.45
Ca	1457	1745	10	471.96
Cl	55	72	10	
SiO ₂	140	207	5	32.27
SO ₄	601	1620	10	373.61
K	132	209	10	315.46
Na	48	93	10	
F	2	1	1	
Fe	< 0.2	< 0.2	0.2	
Mg	< 10	< 10	10	
NO ₃	< 10	< 10	10	
PO ₄	< 1	< 1	1	
CO ₃	42*	75*		
Traces (mg/kg)				
As	< 0.1	< 0.1	0.1	0.0003
B	< 0.1	< 0.1	0.1	0.02
Ba	1.84	0.62	0.05	0.85
Cd	< 0.02	< 0.02	0.02	0.0006
Co	< 0.02	< 0.02	0.02	0.003
Cr	< 0.05	< 0.05	0.05	0.07
Cr ₆	< 0.1	0.1	0.1	
Cu	< 0.02	< 0.02	0.02	0.02
Hg	< 0.0005	< 0.0005	0.0005	
Li	0.6	0.7	0.1	
Mn	< 0.05	< 0.05	0.05	
Mo	< 0.1	0.21	0.1	
Ni	< 0.05	< 0.05	0.05	0.01
Pb	< 0.02	< 0.02	0.02	0.01
Sb	< 0.05	< 0.05	0.05	
Se	< 0.1	< 0.1	0.1	
Sn	< 0.1	< 0.1	0.1	
Sr	11.4	7.3	0.1	7.98
Ti	< 0.1	< 0.1	0.1	
Zn	< 0.05	< 0.05	0.05	0.16
N.B. : déterminé à partir de l'analyse de la concentration en C dissous (L/S =10)				

Tableau 5-16. Résultats des analyses des lixiviats issus de lixiviations en batch réalisées sur NMCS-0 et NMCS-30

Les quantités quantifiables dans les lixiviats sont assez nettement inférieures à celles mesurées dans les percolats. Par conséquent, l'interprétation des données est difficile car elles sont très partielles. On notera tout de même que pour les éléments majeurs, et notamment Al, Ca, SiO₂ et SO₄, le protocole de lixiviation mobilise des quantités plus importantes. Sur la figure 5-63 apparaissent les quantités des éléments traces obtenus par lixiviation et percolation comparées aux seuils BRGM et aux seuils de la directive décharge [JOCE 2003/33/CE], qui est moins restrictive que la SEQ-eaux souterraines puisqu'elle n'est pas destinée à la production d'eau potable mais à la qualification de matériaux entrant en décharge. Pour les métaux qui dépassent le seuil de quantification (Sr et Ba), les concentrations obtenues par lixiviation ou en percolation sont assez proches. Les quantités lixiviées matériau NMCS-30 testé conformément à la norme EN 12457-2 sont clairement inférieures aux seuils de la directive décharge destinés aux matériaux inertes. Les concentrations obtenues par percolation sont elles aussi nettement inférieures aux seuils de la directive décharge destinés à des essais de caractérisation par percolation en colonne (cf. figure 5-64).

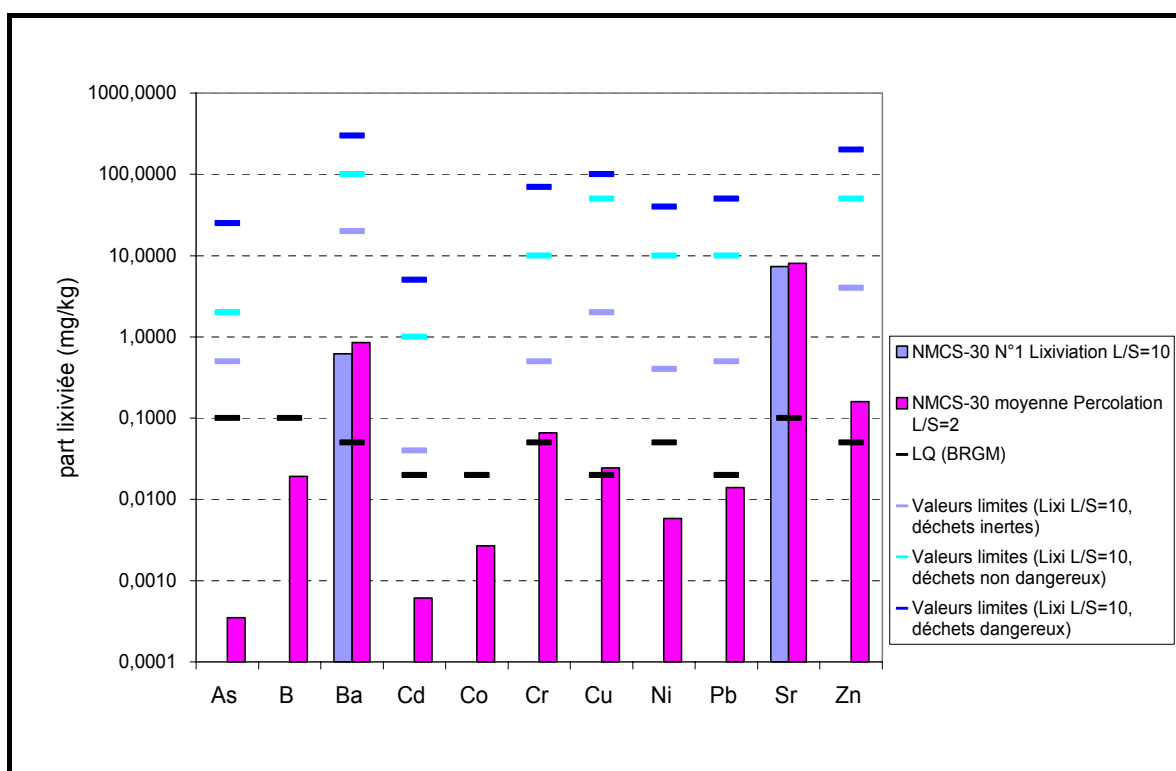


Figure 5-63. Part lixiviée (mg/kg) des éléments traces de la formulation NMCS-30 soumis à la lixiviation en batch et à la percolation

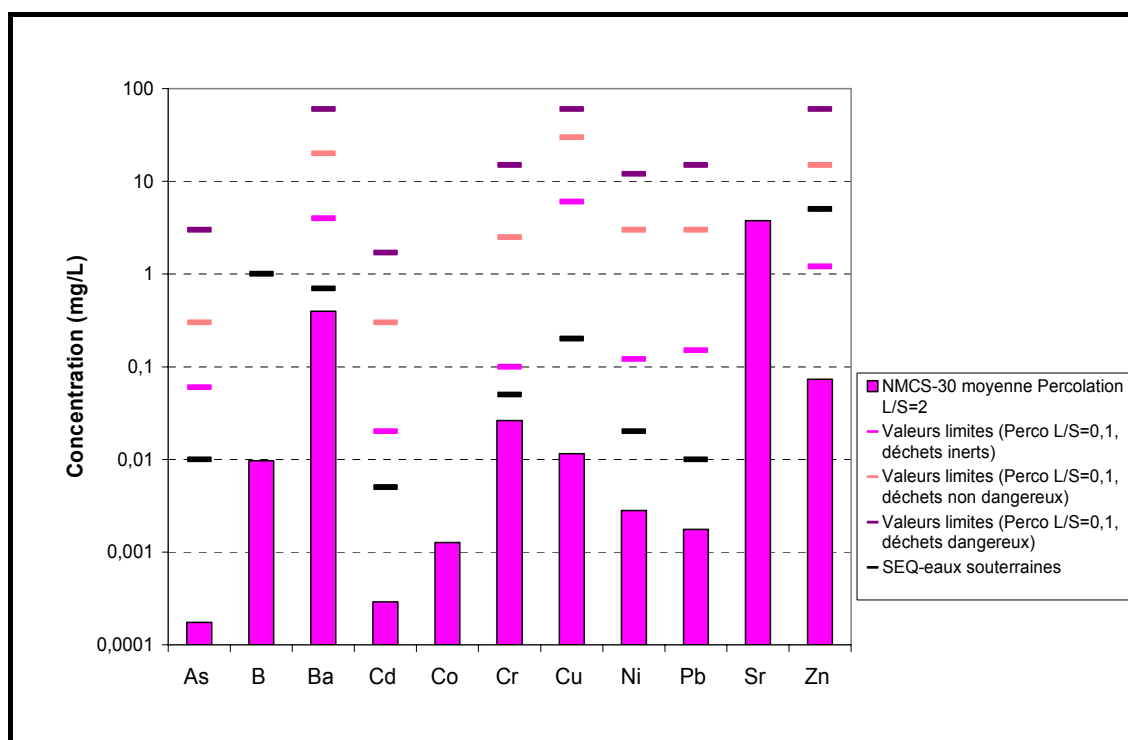


Figure 5-64. Concentrations cumulées (mg/L) des éléments traces de la formulation NMCS-30 soumis à la percolation comparées aux seuils de la directive décharge

V.3.5 Comparaison de résultat du laboratoire et de la Demoroute

Les échantillons du deuxième lot (NMCS) sont basés sur la formulation de la sous-couche routière réalisée par l'entreprise Eurovia à Dombasle dans le cadre du projet Demoroute de Solvay. Cette planche routière a été instrumentée, les percolats sont collectés par un drain placé sous la route et analysés. Ceci permet de suivre l'évolution de relargage des polluants de la Demoroute.

La représentativité des matériaux réalisés au laboratoire a été mise en évidence par la comparaison des caractéristiques mécaniques, physiques, chimiques et minéralogiques des matériaux NMCS et du matériau Demoroute (cf. paragraphe V.2).

Les figures suivantes (Figure 5-65 et 5-66), représentent l'évolution des concentrations du Zn et Cr en fonction de L/S pour les essais de percolation réalisés sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection et les analyses des percolats issus de Demoroute. Toutes les données des analyses des percolats de la Demoroute ont été fournies par l'entreprise Solvay, ces analyses ont été réalisées par le CETE de l'est (Centre d'Etudes Techniques de l'Équipement), IRH environnement et Solvay lui-même. Les données originales peuvent être trouvées en annexe VIII. Nous avons choisis les mêmes éléments que ceux utilisés jusqu'à présent dans ce manuscrit pour comparer les différents matériaux, c'est-à-dire le zinc et le chrome. L'évolution de la concentration en Pb n'est utilisée ici car les concentrations des percolats de Demoroute sont toutes inférieures à la quantité limite mesurable. L'évolution des concentrations des éléments de Demoroute sont représentées en traits noirs.

Demoroute					
Surface (m ²)	100	Epaisseur (m)	0.25	Volume (m ³)	25
Masse volumique (kg/m ³)	1750	masse de route (kg)	43750		
Analyse des percolats					
Date du prélèvement	Temps (mois)	Volume du percolat (L)	L/S	Zn (µg/L)	Cr total (µg/L)
24/01/2006	1	1040	0.024	44	<10
20/02/2006	2	620	0.038	43	20
24/03/2006	3	980	0.060	37	19
27/04/2006	4	200	0.065	<10	12
31/05/2006	5	60	0.066	<10	<10
01/08/2006	8	80	0.068	<10	<10
03/10/2006	10	40	0.069	<10	<10
01/12/2006	12	80	0.071	<10	19
07/02/2007	14	140	0.074	<10	18

Tableau 5-17. Calcul du rapport L/S des prélèvements de Demoroute

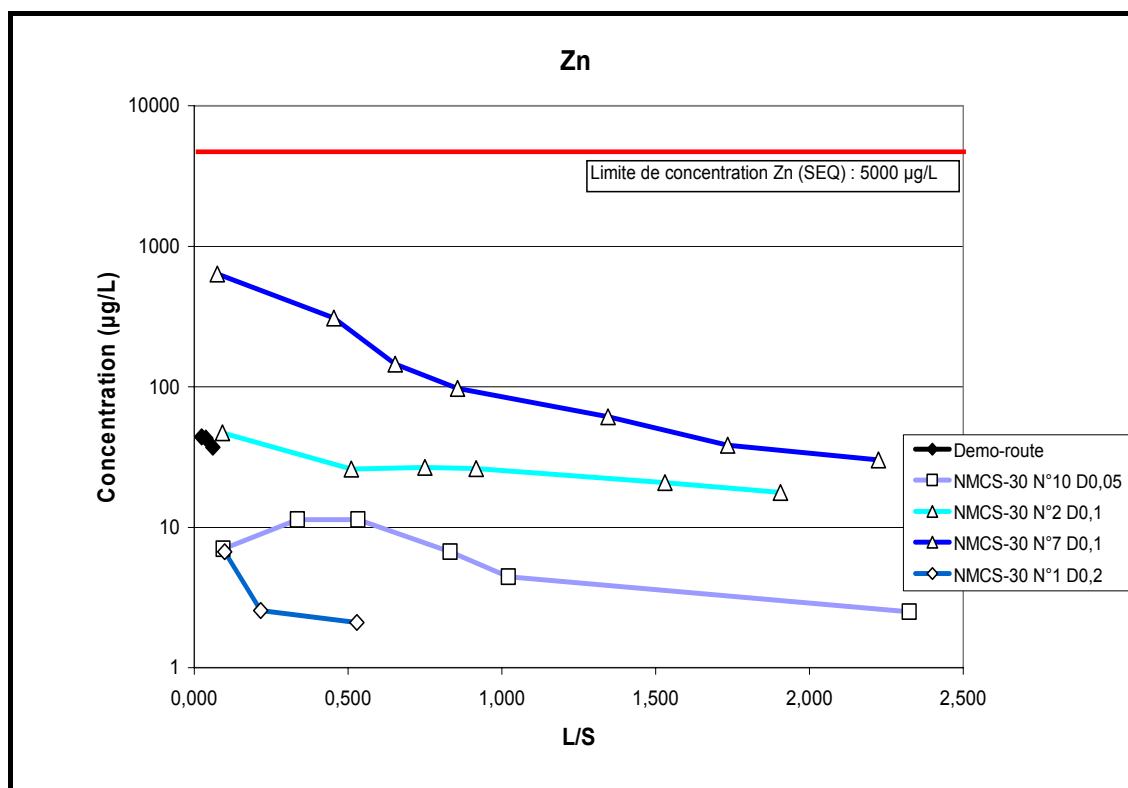


Figure 5-65. Comparaison du relargage en Zn entre Demoroute et les essais de percolation réalisés sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection

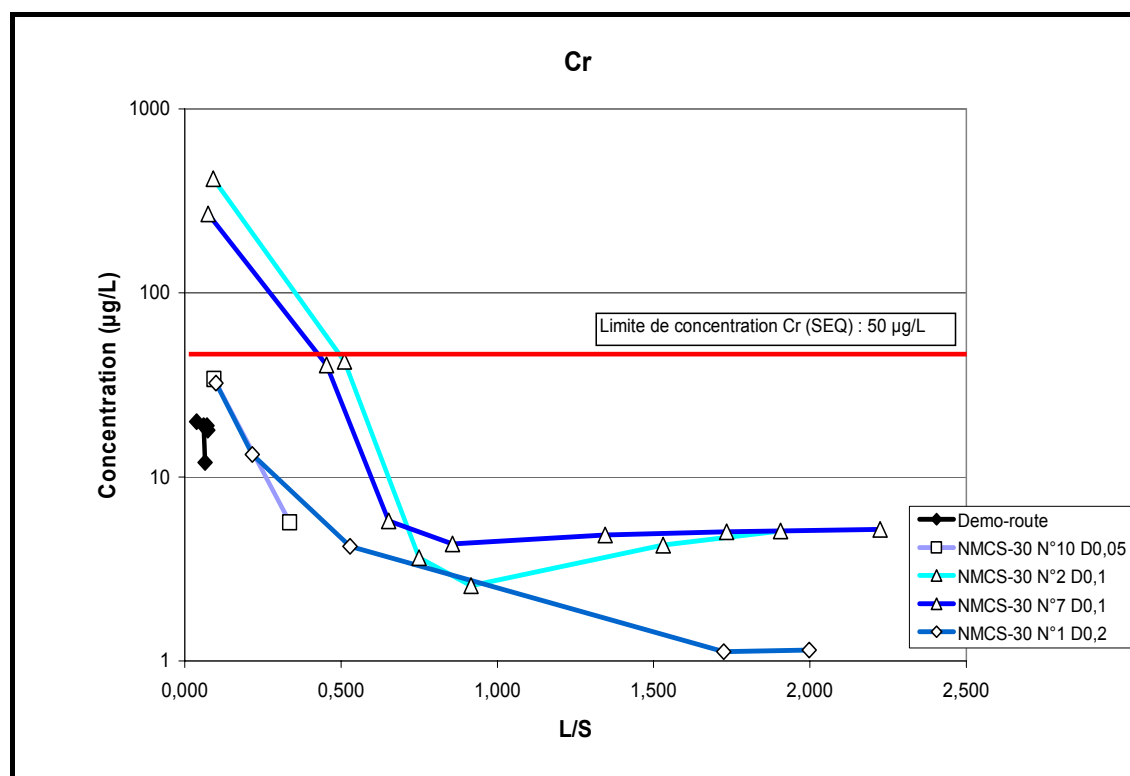


Figure 5-66. Comparaison du relargage en Cr entre Demoroute et les essais de percolation réalisés sur la formulation NMCS-30 à différents débits d'injection

Il apparaît immédiatement que les quantités qui ont traversé la route sont extrêmement faibles. Le L/S obtenu après plus d'une année de collecte n'est que de 0,074. Les essais en laboratoire à 0,1 mL/min obtenus pour le zinc sont très comparables aux concentrations in-situ. Les concentrations en Cr sont deux fois inférieures in situ, mais restent dans le même ordre de grandeur. Aux L/S faibles, le protocole de mesure ainsi établi semble donner en quelques heures une estimation correcte des relargages observés in situ sur 11 mois.

Seul le suivi sur le très long terme de la route de démonstration pourra répondre à la question du relargage réel de la route jusqu'à des L/S importants représentant le comportement de la route tout au long de sa période d'exploitation.

Pour répondre à la question de la représentativité de ce test de laboratoire, il faudrait donc pouvoir comparer des résultats in situ obtenus sur des temps de mesures élevés et des essais de percolation en laboratoire. Pour être complet, il sera nécessaire de tester des déchets de différentes nature et pour différentes techniques de mise en œuvre.

V.4 Conclusions

Ce dernier chapitre présente les résultats de la caractérisation physique, chimique et minéralogique des matériaux élaborés et des composants utilisés. Ces matériaux sont comparés aux caractéristiques des matériaux routiers classiques et plus particulièrement de la formulation Demoroute, afin de valider la pertinence d'une comparaison entre essais de laboratoire et essais in situ. Les résultats des essais de percolations sont ensuite présentés. L'analyse des essais de percolation est réalisée sur chaque formulation, puis des comparaisons entre formulation d'un même lot et formulations provenant de deux lots différents ont été menées afin de tenter de mettre en évidence les paramètres influençant le plus nettement le relargage. Enfin, les résultats de percolation in situ ont été comparés

à un essai de lixiviation normalisé en batch et aux données récoltés in situ sur le site de Demoroute afin d'évaluer la représentativité du protocole de caractérisation environnementale mis en place dans ce travail de thèse.

La caractérisation physique des matériaux utilisés a mis en évidence la diminution de la densité apparente et l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique lors de l'ajout de STN. Ceci est directement lié à la nature du STN qui est un matériau très poreux, issu de l'agglomération de particules très fines lui conférant une surface spécifique élevée. La caractérisation chimique et minéralogique des formulations cimentaires et de leurs composants (STN et ciment ROC SG pour le lot 2) mettent en évidence la richesse des matériaux étudiés en divers éléments traces (Zn, Pb, Ba, Cr, Sr, V et Cu). Les STN ne sont cependant pas les seuls pourvoyeurs. Le ROC SG apporte une quantité importante d'éléments polluants. Une structure poreuse hétérogène a été observée pour les matériaux du lot 2 lié au mode de mise en œuvre. Les analyses à la microsonde ont montré certains sites de fixation des métaux avec la présence de zinc dans des complexes de type Fe-Zn et Ca/P-Zn. Ces derniers, identifiés comme étant de minéraux de type phospho-apatites sont le résultat du procédé de traitement NOVOSOL®. La perméabilité a également été utilisée comme indicateur de la morphologie du réseau poreux et du comportement hydraulique du matériau, et a été testée sur chaque formulation routière. En effet, la perméabilité n'est pas seulement liée à la porosité totale du matériau, mais également à la structure du réseau poreux. Par exemple le MCS-50 et le NMCS-30 ont des porosités assez proches, mais ce dernier présente une perméabilité mille fois plus élevée que le premier. Les différences de pourcentage massique de ciment (25% pour MCS-50 et 10% pour NMCS-30) et de mode d'élaboration des matériaux influent largement sur la structure poreuse de ces deux formulations et explique les perméabilités observées. Dans l'ensemble, la perméabilité augmente avec l'accroissance de la teneur en STN, même si cet accroissement est moins important pour les formulations NMCS que celui observé pour les MCS. Enfin, la comparaison des compositions chimiques et minéralogiques et des caractéristiques mécaniques montrent des similarités indéniables entre les formulations NMCS-30 et MCS-50 et Demoroute. C'est la raison pour laquelle ces matériaux seront utilisés pour confronter essais in situ et essais de laboratoire.

Les essais de percolation à l'eau déminéralisée et les essais de traçage non réactif ont été réalisés au laboratoire sur les formulations MCS et NMCS. L'analyse des échantillons de percolat collectés durant les essais de percolation permettent de suivre les évolutions des concentrations en éléments relargués. La modélisation des courbes de traçage non réactif au moyen du code PhreeqC permettent d'évaluer les caractéristiques hydrodynamiques utiles à l'interprétation des essais.

Les essais de percolation ascendante sur les formulations MCS ont été réalisés sur une formulation témoin sans STN (MCS-0) à un débit de 0.1 mL/min et sur une formulation incorporant 50% de STN (MCS-50) à trois débits différents (0.05, 0.1 et 0.2 mL/min). On observe tout d'abord une chute du pH liée à la lixiviation progressive de la portlandite. Le pH tend ensuite à se stabiliser pour un rapport L/S (rapport entre la quantité de liquide percolant et la masse sèche de l'échantillon monolithique) supérieur à 2. L'évolution du pH modifie les solubilités de nombreux éléments traces et donc leurs relargage. La concentration de la plupart des éléments suit ainsi une tendance comparable à celle du pH (par exemple : Si, Al, Zn, Pb, Cu, etc.). Un effet de pessimum a été mis en évidence sur la formulation MCS-50 au débit de 0.1 mL/min. Les relargages sont supérieurs (jusqu'à 100 fois supérieurs), à ceux mesurés pour des débits de 0.05 et 0.2 mL/min. Afin de mettre en évidence les différences de comportement entre le matériau de référence et celui incorporant des STN, le calcul de la part lixiviée s'est révélée être un outil important. La part lixiviée représente le rapport de la quantité cumulée d'élément relarguée sur la quantité initialement présente dans le matériau (exprimée en %). Pour les formulations MCS, la part lixiviée de tous les éléments traces

est inférieure à 1% à l'exception de Ba et du Sr. La comparaison de la part lixiviée entre MCS-0 et MCS-50 permet de mettre en évidence l'efficacité de l'immobilisation des éléments traces dans les STN. Bien que l'ajout de STN ait largement contribué à augmenter les teneurs en éléments traces de la formulation MCS-50, la quasi totalité des éléments traces présentent des parts lixiviées nettement plus faibles pour les MCS-50 que pour les MCS-0. Il apparaît ainsi que le ciment contient moins de éléments traces que les STN, mais que ceux-ci sont facilement mobilisables, et par conséquent une large part des éléments relâchés lors d'un essai de percolation, le sont pas le ciment lui-même. La modélisation des courbes expérimentales de traçage non réactif sur MCS-0 et MCS-50 montre que bien qu'ayant des porosités très comparables, le volume de la porosité mobile et la surface de mise en contact du MCS-0 sont nettement inférieures à celles du MCS-50. Par conséquent, la surface et le volume poreux offerts à l'écoulement dans le cas du MCS-50 sont plus grands, la vitesse porale s'en trouve réduite et le temps de séjours du fluide percolant dans le matériau augmenté. Dans l'ensemble, les phénomènes d'équilibres chimiques et les cinétiques de dissolution et de précipitation contrôlant le relargages sont très complexes. La compréhension des relargage de chacune des espèces requiert la prise en compte de chaque phase minérale dans un modèle géochimique complet. Vu les différences de composition entre MCS-0 et MCS-50, il n'a donc pas été possible de relier les différences de structure poreuse et de caractéristiques hydrodynamiques au relargage.

L'analyse des essais de percolation a notamment souligné la forte sensibilité des mesures de relargage à l'hétérogénéité des STN. En effet, certains résultats suggèrent que des pics de relargage peuvent être dus à la présence d'un granulat atypique contenant des minéraux (comme des oxydes de fer par exemple) faiblement liés à certains éléments traces comme le zinc et facilement solubles. Un effet pessimum a de nouveau été mis en évidence au débit de 0.1 mL/min. Il semble que cet effet n'apparaisse que pour des formulations dont la teneur en STN est suffisamment élevée (il n'a été mis en évidence que pour les formulations NMCS-30 et MCS-50). Ce phénomène est peut être lié à la chimie particulière des STN. La comparaison des parts lixiviées entre les différentes formulations NMCS a de nouveau souligné l'efficacité de l'immobilisation des éléments traces dans les STN. La modélisation des courbes expérimentales de traçage a également été effectuée sur les trois formulations NMCS. La modélisation confirme le statut particulier de la formulation NMCS-15 qui avait été soulignée lors des mesures de surface spécifique. Elle présente une surface mise en contact plus importante que les deux autres formulations malgré un pourcentage de porosité mobile relativement petit. Au vu des résultats obtenus pour le deuxième lot, nous n'avons pas pu conclure à l'existence d'un lien entre caractéristiques hydrodynamiques et relargage pour les formulations du lot NMCS. Il n'existe pas de règle générale qualifiant le relargage cumulé en éléments traces en fonction de la formulation ou des caractéristiques. Certains éléments comme le Ba ou le Sr sont plus relargués par le matériau de référence malgré des teneurs initiales plus faibles. D'autres éléments sont plus relargués par les matériaux contenant des STN (c'est le cas du Cd et du Cr par exemple), d'autres enfin présentent des quantités relarguées équivalentes.

Les comparaisons entre les échantillons des formulations MCS et NMCS ne sont pas moins délicates. La comparaison entre MCS-0 et NMCS-0 indique toutefois que la teneur en polluant du matériau ne peut à elle seule expliquer les différences de relargage observées. Ceci tendrait à prouver que c'est la teneur initiale couplée à l'augmentation de la surface d'échange qui gouverne le relargage. Il reste à évaluer la sensibilité du ROC SG au pH avant de conclure définitivement, mais il s'agit là d'un résultat important qui tend à montrer que la modification de la structure poreuse d'un matériau fausse largement la mesure du relargage.

Enfin, les résultats de laboratoire ont été confrontés à un essai de lixiviation normalisé en batch et aux résultats collectés in situ sur le site de Demoroute.

L'interprétation des données de lixiviation est difficile car elles sont partielles, les concentrations obtenues lors de l'essai de lixiviation étant inférieures aux limites de quantification. Néanmoins, les quantités lixiviées par le matériau NMCS-30 le classent dans la catégorie « déchet inerte » vis à vis des seuils définis par la directive qualifiant les déchets destinés à la mise en décharge. Cette directive fixe aussi des seuils pour la caractérisation des déchets par percolation. Bien que les conditions de réalisation des essais soit largement différentes (le matériau est broyé dans le cas de l'essai normalisé), les valeurs obtenues par le protocole de caractérisation sur matériau monolithique sont inférieures au seuil définissant un matériau inerte.

La comparaison aux résultats obtenus sur Demoroute sont délicats car le L/S obtenus in situ est très faible (inférieur à 0.1) même après 14 mois de suivi. Ces résultats montrent toutefois des relargages qui se situent dans le même ordre de grandeur. Ceci tend à indiquer que l'essai de caractérisation qui a été mis au point en laboratoire est représentatif du comportement in-situ. Afin de confirmer cela, il est évidemment nécessaire de réaliser de nouveaux essais. Il serait par exemple intéressant de pouvoir réaliser des essais de caractérisation par percolation sur monolithe sur des matériaux pour lesquels nous disposerions d'un suivi in situ sur long terme.

Conclusion générale

La gestion des déchets est un problème complexe. De nombreuses filières de traitement, d'élimination et de valorisation existent. Le choix de l'option de gestion choisie passe par une étape préalable fondamentale qui est la caractérisation environnementale. Du résultat de cette caractérisation va dépendre le traitement le plus adapté, le type de décharge apte à recevoir le déchet ou la faisabilité et les conditions d'une valorisation. Cette caractérisation est réalisée au moyen d'essais normalisés par lixiviation ou percolation. Les normes de caractérisation environnementale en vigueur proposent le plus souvent un broyage ou/et un tamisage qui, finalement, modifient les caractéristiques du matériau tels que la porosité, la surface spécifique ou la perméabilité. Cette modification est susceptible d'influer sur le relargage d'éléments polluants. Ces normes ne peuvent donc pas représenter fidèlement le comportement des matériaux monolithiques soumis à une percolation d'eau, comme c'est le cas des matériaux constituant des couches routières. L'objectif de ce travail de thèse consiste donc à mettre au point un protocole d'essai de caractérisation environnementale par percolation ascendante sur matériau monolithique susceptible de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des matériaux.

Le déchet étudié dans cette étude est un sédiment de dragage fluvial chargé en éléments traces et polluants organiques et traité par le procédé NOVOSOL[®] mis au point par la société Solvay. Les matériaux issus de ce procédé ont été utilisés dans cette thèse pour concevoir des matériaux cimentaires visant à représenter une sous-couche routière incorporant des sédiments traités. Le but est de pouvoir caractériser la route construite à Dombasle par l'entreprise Eurovia pour l'entreprise Solvay. Cette route, baptisée Demoroute, incorpore dans la formulation de sa sous-couche, des sédiments traités. Deux lots de matériaux routiers ont été élaborés, l'un respectant la formulation d'un mortier normalisé et l'autre la formulation de Demoroute. Le liant employé est un ciment routier ROC SG de la société Holcim. Un sable normalisé siliceux de Leucate a été utilisé afin de faciliter la reproductibilité de l'étude. Un 1^{er} lot de matériaux nommé « MCS » comptant quatre formulations a ainsi été réalisé sur la base d'un mortier normalisé contenant 25% en masse de ciment ROC SG et 75% de sable Leucate. Les sédiments traités NOVOSOL[®] (STN) ont été incorporé en substitution massique du sable. Le pourcentage massique dans les formulations de ce lot varie de 0 à 50%. Pour le 2^{ème} lot, « NMCS », trois formulations, basées sur celle de Demoroute, ont été mise au point. Le pourcentage massique de ciment (10%), a été choisi le plus proche possible de celui de

Demoroute (7%) ; ce sont des contraintes de réalisation en laboratoire qui n'ont pas permis de respecter le dosage. Le pourcentage massique de STN dans ces matériaux est 0, 15 et 30%.

Afin d'évaluer si les matériaux routiers réalisés en laboratoire sont représentatives du matériau in situ, une campagne de caractérisation physique, chimique et minéralogique des deux lots de matériaux et des composants utilisés (STN et ROC SG) a été menée. La caractérisation physique de matériaux a mis en évidence la diminution de la densité apparente et l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique avec l'accroissance du pourcentage massique de STN, en lien avec les caractéristiques des granulats de STN eux-mêmes. La perméabilité augmente avec la teneur en STN. L'augmentation est moins sensible pour les formulations NMCS comparés aux MCS. L'augmentation de la porosité des matériaux n'est que partiellement responsable de l'élévation de perméabilité, qui est surtout sensible à la structure du réseau poreux. La différence de quantité de liant (pourcentage massique de ciment) entre les formulations MCS et NMCS et le mode d'élaboration des échantillons sont à l'origine des ces différences de structure. Les formulations ont également été soumises à une caractérisation mécanique ; il s'agit de mesurer les modules d'Young (E), la résistance à la compression (Rc) et la résistance à la traction (Rt). La caractérisation chimique des formulations montre que les teneurs en éléments traces augmentent lors de l'ajout de STN dans les matériaux routiers. Les STN n'en sont pas les seuls pourvoyeurs, les teneurs en éléments traces dans le ciment ROC SG ne sont pas négligeables. Quant à la caractérisation minéralogique, les cartographies réalisées au MEB (microscopie électronique à balayage) à la microsonde MSE (microsonde électronique) mettent en évidence le principe de fonctionnement du procédé NOVOSOL[®]. Elles font apparaître les associations de certains éléments traces avec des phospho-apatites. Elles montrent également des complexes, notamment des oxydes de fer liés à du zinc. Enfin, les résultats de la campagne de caractérisation ont été confrontés aux analyses chimiques et minéralogiques et aux caractéristiques du matériau Demoroute. Cette comparaison montre que les formulations NMCS-30 et MCS-50 présentent des similarités indéniables par rapport au matériau Demoroute. C'est la raison pour laquelle ces deux matériaux pourront servir de base de comparaison entre essais in situ et essais de laboratoire.

La conception de l'essai de percolation sur matériau monolithique a demandé beaucoup de temps et d'efforts. La première phase a consisté à mettre au point la cellule d'essai sur un matériau de référence. L'utilisation d'un matériau de référence non réactif au liquide percolant (ici de l'eau déminéralisée) permet de ne pas modifier la structure poreuse et les paramètres hydrodynamiques en cours de mesure, et ainsi faciliter l'interprétation et la mise au point. Un grès de Fontainebleau a ainsi été choisi pour la simplicité de sa composition minéralogique (plus de 98% de quartz). La mise au point de la cellule a été confrontée à de nombreuses difficultés comme l'identification des volumes morts, la mise en place et la calibration de la sonde de conductivité pour le suivi des essais de traçage, la conception du dispositif de récupération du percolat et sa conservation, la mise au point du protocole de traçage, etc. La modélisation réalisée en collaboration étroite avec le BRGM a largement contribué à résoudre certaines difficultés. Finalement, une série d'essai de percolation sur grès de Fontainebleau à débit contrôlé a pu être réalisée et des courbes de traçage en conductivité ont été obtenues. La modélisation de ces courbes au moyen du code de calcul PhreeqC permet d'évaluer les caractéristiques hydrodynamiques du matériau. Le modèle de « Transport » dans un milieu à double porosité prenant en compte l'advection, la dispersion et la diffusion dans les zones stagnantes a été utilisé. Les résultats de modélisation montrent une influence du débit sur les valeurs des différents paramètres hydrodynamiques. Les parts des porosités mobiles et immobiles sont notamment impactées, mais également la valeur du facteur d'échange qui reflète les capacités d'échange entre les différentes porosités. La connaissance de ces caractéristiques hydrodynamiques permet notamment d'évaluer les

surfaces mises en contact lors de l'écoulement et les temps de contact associés à ces surfaces.

Pour appliquer le protocole établi précédemment aux matériaux routiers, certaines adaptations ont dû être effectuées. Il a ainsi été nécessaire de modifier la cellule elle-même. La porosité et la perméabilité des matériaux routiers sont très différentes de celles du grès de Fontainebleau. Un encapsulage de l'échantillon dans un tube acier a été réalisé pour éviter le collapse de la porosité de l'échantillon sous l'effet de la pression de confinement. Un dispositif d'injection de gaz inerte (Argon) a été conçu pour purger la porosité et éviter le contact entre le liquide percolat et le CO₂ présent dans l'air susceptible de fausser les analyses chimiques. Une nouvelle cellule de circulation a été usinée afin de réduire les volumes morts et rendre possible le traçage non réactif. L'utilisation de cette nouvelle cellule de circulation a nécessité une calibration.

Les essais de percolation sur matériaux routiers ont été réalisés à trois débits d'injection contrôlés. La variation du débit a permis de tester l'influence du temps de contact et des modifications hydrodynamiques sur le relargage des éléments. Les essais de percolation réalisés en dupliquant sur les formulations routières montrent une bonne reproductibilité. L'analyse chimique des percolats collectés lors des essais sur les formulations MCS font tout d'abord apparaître une chute de pH principalement en raison de la lixiviation progressive de la portlandite. La stabilisation du pH apparaît dès le dépassement d'un rapport L/S de 2. De nombreuses études ont mis en évidence le lien entre pH et solubilité des éléments traces. Ceci explique la diminution de concentration progressive de certains éléments (Si, Al, Zn, Pb, Cu, etc.) lors de la diminution de pH au début de chaque essai. D'autres éléments suivent des tendances contraires. Le recours à des outils de modélisation hydrodynamique est nécessaire pour interpréter les cinétiques et les quantités d'éléments relargués. Dans cette étude, nous n'avons donc cherché qu'à comparer des formulations et des conditions d'essais pour mettre en évidence des liens possibles. Ainsi, la comparaison des quantités relarguées en fonction du débit pour les formulations MCS-50 et NMCS-30 ont montré un effet de pessimum du débit d'injection. Il apparaît en effet que le relargage des éléments est plus important quand le débit est fixé à 0.1 mL/min. Ce pessimum n'apparaît que pour les formulations fortement chargées en STN. Les concentrations mesurées au débit de 0.1 mL/min sont supérieures (jusqu'à 100 fois supérieure), à celles mesurées pour des débits de 0.05 et 0.2 mL/min. Ainsi, la présence d'un effet pessimum indique que les résultats de l'essai sont fortement influencés par les conditions de réalisation de celui-ci et souligne la nécessité d'adopter un essai représentatif des conditions réelles d'utilisation du matériau. La comparaison de la part lixivable d'éléments traces pour des formulations avec et sans sédiments a mis en évidence l'efficacité de l'immobilisation des éléments traces dans les STN. Par comparaison, les métaux contenus dans le liant sont facilement mobilisables et comptent pour une large part des éléments polluants relargués lors d'un essai de percolation. La modélisation par le code de transport PhreeqC des courbes expérimentales de traçage a notamment mis en évidence les différences de comportement des matériaux en fonction de leur structure poreuse. Cette structure développe une surface spécifique mise en contact qui varie énormément d'une formulation à l'autre et des débits différents ne sollicitent pas ce réseau de la même manière. La variation de surface sollicitée par l'écoulement couplée à d'autres paramètres hydrodynamiques, tels que le volume poreux offerts ; les quantités d'éléments présents dans les matériaux ; le débit d'injection, etc. tendrait à prouver que c'est le couplage de tous ces paramètres qui gouverne le relargage. Un seul paramètre ne peut expliquer le comportement au relargage. Ainsi la modification d'un paramètre peut perturber considérablement l'essai. Une modélisation couplée géochimie-transport [VIGIER-GAILHANOU 2010] a été réalisée parallèlement pour le matériau NMCS-30 par le BRGM pour identifier les mécanismes influençant les cinétiques de relargage et évaluer les quantités relarguées. Les résultats montrent une bonne

concordance avec les résultats expérimentaux. Il reste à relier cette modélisation au comportement à long terme de la route.

La comparaison des résultats obtenus en laboratoire par l'essai de percolation et les essais normalisés de lixiviation montrent que le matériau contenant 30% de sédiments peut être qualifié d'inerte. Les analyses réalisées in situ sur la route Demoroute montrent une concordance satisfaisante avec l'essai de percolation sur monolithe. Il paraît donc raisonnable de conclure que le matériau NMCS ne présente pas de risque dans un scénario réel d'utilisation. Le ratio L/S obtenu in situ reste très faible, un temps de mesure plus important est donc nécessaire avant de pouvoir se prononcer sur la concordance des mesures in situ et des mesures en laboratoire sur le long terme. De nombreuses causes (comme l'apparition de fissures dans la route ou la carbonatation du matériau au contact du CO₂) sont susceptibles de modifier radicalement les conditions initiales.

Une caractérisation des matériaux sous forme monolithique par percolation est donc réalisable. Un protocole de traçage non réactif couplé à un logiciel de modélisation permet d'estimer les paramètres hydrodynamiques des matériaux même s'il reste encore du travail pour maîtriser complètement cet aspect. Même si le protocole d'essai de percolation ne représente pas exactement le comportement environnemental réel (in situ) de Demoroute, il s'agit d'un outil permettant de mieux comprendre les phénomènes mis en jeux et qui permettra une meilleure estimation du relargage réel. La disparité des comportements hydrodynamiques soulignés dans cette étude et leur influence sur le relargage montre la nécessité de prendre en compte cet aspect lors de la caractérisation des matériaux. L'existence de l'effet de pessimum du débit sur le relargage met également en évidence le fait qu'un essai réalisé dans des conditions éloignées des conditions réelles peut amener à faire de larges erreurs sur le comportement réel d'un matériau. Il serait intéressant de compléter cette étude en réalisant des essais de percolation sur des matériaux contenant des déchets pour lesquels nous disposerions d'un suivi du relargage sur le long terme. Ceci permettrait de valider la concordance des résultats in situ et en percolation et par ailleurs, de vérifier que ce protocole est applicable à des déchets de différentes natures. Enfin, la poursuite de la modélisation couplée géochimie-transport permettra de comprendre les phénomènes à l'origine de l'existence d'un débit pessimal.

Références bibliographiques

- [ACFCI 2008] Assemblée des Chambres Françaises de Commerce et d'Industrie (ACFCI), Classification des déchets, code de l'environnement, partie réglementaire, Pôle Environnement et Développement Durable, 1 juillet 2008.
- [AFNOR 1993] Norme française « Essais relatifs aux chaussées – Préparation des matériaux traités aux liants hydrauliques ou non traités – Parti 2 : fabrication des éprouvettes de sables ou de sols fins par compression statique », NF P98-230-2, Juillet 1993.
- [AFNOR 1995] Norme française « Détermination du caractère solide massif », XP X 31-212, Juillet 1995.
- [AFNOR 1996] Norme européenne, édition française « Essais pour déterminer les propriétés générales des granulats », NF EN 932-1, Décembre 1996.
- [AFNOR 1997] Norme française « Détermination du caractère solide massif granulaire », XP X 30-409, Août 1997.
- [AFNOR 2000-1] Norme française « Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification », X31-211, Avril 2000.
- [AFNOR 2000-2] Norme française « Essai de lixiviation d'un déchet solide massif granulaire », XP X 30-410, Avril 2000.
- [AFNOR 2002] Norme française « Guide d'orientation pour le choix d'un essai de lixiviation d'un déchet », XP X 30-417, Mai 2002.
- [AGOSTINI 2006] F. AGOSTINI, Inertage et valorisation des sédiments de dragage marins, Rapport de thèse, l'Ecole Centrale de Lille, soutenue le 19 Juin 2006.
- [ATTIA 2005] A.M. ATTIA, Effects of petrophysical rock properties on tortuosity factor, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 48, Issues 3-4, pp. 185-198, 2005.
- [BARNA 2000] R. BARNA, Z. RETHY, A. IMYIM, Y. PERRODIN, P. MOSZKOWICZ, L. TIRUTA-BARNA, Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part 1. Physico-chemical characterisation and modelling of the source term, Waste Management, 20, pp. 741-750, 2000.
- [BARNA 2004] R. BARNA, P. MOSZKOWICZ, C. GERVAIS, Leaching assessment of road materials containing primary lead and zinc slags, Waste Management, 24, pp. 945-955, 2004.
- [BARNA 2005] R. BARNA, Z. RETHY, L. TIRUTA-BARNA, Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part I. Influence of leaching conditions on the release amount, Journal of Environmental Management, 74, 141-151, 2005.
- [BARNA 2008] L.T. BARNA, Using PhreeqC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios, Journal of Hazardous Materials, 157, pp. 525-533, 2008.

- [BAUDRACCO 1978] J. BAUDRACCO, Contribution à l'étude de l'altérabilité des roches sous l'action des eaux naturelles, Rapport de thèse, Université PAUL SABATIER de Toulouse, le 25 Septembre 1978.
- [BEAR 1972] J. BEAR, Hydraulics of groundwater, New York: Mc Graw – Hill, 567p, series in Water Resources and Environmental Engineering, 1972.
- [BEAUCHAMP 2002] J. BEAUCHAMP, didacticiel de cours, « Qualité et gestion de l'eau », Université de Picardie, 2002.
- [BIGGAR 1976] J.W. BIGGAR, D.R. NIELSEN, Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil, Water Resour. Res., Vol 12, N°1, pp. 78-84, 1976.
- [BLANCHARD 2000] C. BLANCHARD, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Rapport de thèse, INSA Lyon, soutenue le 14 Mars 2000.
- [BOUCHELAGHEM 1995] A. BOUCHELAGHEM, M.C. MAGNIE, H. BILLARD, Traitement par stabilisation/solidification de résidus dangereux, Techniques, Sciences, Méthodes, N°5, pp. 407-412, 1995.
- [BOULAY 1999] C. BOULAY, F. L. MAOU, S. RENWEZ, Quelques pièges à éviter lors de la détermination de la résistance et du module en compression sur cylindres de béton, bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 220, pp. 63-74, Mars-Avril 1999.
- [BOUTOUIL 1998] M. BOUTOUIL, Traitement des vases de dragage par solidification/stabilisation à base de ciment et additifs, Rapport de thèse, Université du havre, soutenue le 19 Novembre 1998.
- [BRYANT 1990] W.R. BRYANT, F.R. RACK, Consolidation characteristics of Weddell Sea sediments: results of ODP Leg 113. In Barker, P.F., Kennett, J.P., et al., Proc. ODP, Science Results, 113: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 211-223, 1990.
- [BROSSEAUD] Y. BROSSEAUD, Structures des chaussées, diapositives de LCPC, lien internet :
http://ofrir.lcpc.fr/test/structures_chaussees_fichiers/frame.htm
- [BRUE 2009] F. BRUE, Rôles de la température et de la composition sur le couplage thermo-hydro-mécanique des bétons, Rapport de thèse, Ecole Centrale de Lille, le 09 Octobre 2009.
- [CAPMAS 1994] A. CAPMAS, F. SORRENTINO, Etude des mécanismes de solidification/stabilisation des déchets solides par liants hydrauliques. Cas des Refiom, Environnement et Technique, N°136, pp. 50-53, 1994.
- [CEN 1997] Comité européen de normalisation, « Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées », ENV 12920, Novembre 1997.

- [CEN 1999] Norme européenne « Basic Characterization Tests for Leaching Behaviour- draft European pre-standard N 148 », NNI, rapport CEN/TC292/WG6, April 1999, pp. 1-17.
- [CEN 2002-12457] Norme européenne « Lixiviation – Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues », EN 12457 1-4, Mai 2002.
- [CEN 2002-14405] Norme européenne « Essai de comportement à la lixiviation- Essai de percolation à écoulement ascendant », prEN 14405, Mai 2002.
- [CEN 2008] Prénorme européenne « Characterization of waste - Leaching behaviour test for basic characterisation - Dynamic monolithic leaching test with periodic leachant renewal under fixed test conditions », Draft, prEN 15863, Septembre 2008.
- [CHATEAU 2007] L. CHATEAU, Solidification/stabilisation des déchets dangereux – Procédés à base de liants minéraux, Etat de connaissance – Note de synthèse, ADEME, Octobre, 2007.
- [CHEN 2009] X.T. CHEN, Effet du chauffage sur le comportement mécanique et poro-mécanique de matériaux cimentaires - propriétés hydrauliques et changements morphologiques, Rapport de thèse, Ecole Centrale de Lille, le 06 Juillet 2009.
- [CNRS 2002] CNRS, INSERM, INRA, Ministère de l'éducation nationale, Gestion des déchets, Guide pour les établissements publics d'enseignement supérieur ou de recherche, Mai, 2002.
- [COATS 1964] K.H. COATS, B.D. SMITH, Dead-end pore volume and dispersion in porous media, Society of petroleum engineers journal, 4, pp. 73-84, 1964.
- [DAMIEN 2003] A. DAMIEN, Guide du traitement des déchets, 2ème édition, Industrie et Technologies, série : environnement, Edition DUNOD, Paris, ISBN 2 10 006974 8, 2002, 2003.
- [DANA 1999] E. DANA, F. SKOCZYLAS, Gas relative permeability and pore structure of sandstones, International Journal of Rock Mechanics and Mining Science, 36, pp. 613-625, 1999.
- [DE MARSILY 1981] G. DE MARSILY, Hydrogéologie quantitative, Paris : Masson, 215p, collection Sciences de la Terre, 1981.
- [DIJKSTRA 2006] J.J. DIJKSTRA, H.A. VAN DER SLOOT, R.N.J. COMANS, The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time, Applied Geochemistry, 21, pp. 335-351, 2006.
- [DULLIEN 1992] F.A.L. DULLIEN, Porous media, fluid transport and pore structure, 2nd edition, Academic Press, 1992.
- [DUPAIN 2000] R. DUPAIN, R. LANCHON, J.C. SAINT-ARROMAN, Granulats, Sols, Ciments et Bétons, Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire, 2^{ème} édition chez Casteilla, 2000.
- [FEVRIER 2001] L. FEVRIER, Transport d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate. Approche en colonnes de laboratoire, Rapport de thèse, INSA Lyon, soutenue le 20 Décembre 2001.

- [FLURY 1998] M. FLURY, M.V. YATES, W.A. JURY et D.L. ANDERSON, Chapter 5: Variability of solute transport in field lysimeters, American Chemical Society, pp. 65-75, 1998.
- [FONTOZZI-MERLE 2003] C. FONTOZZI-MERLE, Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert, Rapport de thèse, INSA Lyon, soutenue le 30 Septembre 2003.
- [GAUDET 1977] J.P. GAUDET, H. JEGAT, G. VACHAUD et P.J. WIERENGA, Solute transfer with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand, Soil. Sci. Soc. Am. J., Vol 41, N°4, pp. 665-671, 1977.
- [GAUDICHET 2005] E. GAUDICHET-MAURIN, Caractérisation et vieillissement d'une membrane d'ultrafiltration d'eau, Rapport de thèse, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, soutenue le 21 Octobre 2005.
- [GERVAIS 1999] C. GERVAIS, Evaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc, Rapport de thèse, INSA Lyon, soutenue le 12 Avril 1999.
- [GHOSH 1974] S.N. GHOSH, A.K. CHATTERJEE, Absorption and reflection infra-red spectra of major cement minerals, clinkers and cements, J. Mater. Sc. 9, pp. 1577-1584, 1974.
- [HUGHES 1995] T.L. HUGHES, C.M. METHVEN, T.G.J. JONES, A.E. PELHAM, P. FLETCHER, C. HALL, Determining Cement Composition by Fourier Transform infrared Spectroscopy, Advn Cem Bas. Mat. 2, pp 91-104, 1995.
- [IFAS 1998] Institut de France Académie des Sciences, Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion, rapport de l'Académie des Sciences N°42, Août 1998.
- [IEW 2007] Inter-Environnement Wallonie asbl - Fédération des associations d'environnement, La co-incinération des déchets en cimenteries, analyse critique d'inter Environnement Wallonie, Aout, 2007.
- [IMYIM 2000] A. IMYIM, Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques, Rapport de thèse, INSA Lyon, soutenue le 15 Décembre 2000.
- [JOCE 75/442/CEE] Directive 75/442/CEE du conseil, du 15 juillet 1975, Relative aux déchets, Journal officiel n° L 194 du 25/07/1975 p. 0039 – 0041.
- [JOCE 91/689/CEE] Directive 91/689/CEE du Conseil, du 12 décembre 1991, Relative aux déchets dangereux, Journal officiel n° L 377 du 31/12/1991 p. 0020 – 0027.
- [JO 2003] JO du 16 avril 2003, Arrêté du 30/12/02 relatif au stockage de déchets dangereux, Journal officiel du 16 avril 2003.
- [JOCE 2003/33/CE] Décision N°2003/33/CE du 19/12/02 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, Journal officiel du 16 janvier 2003.

- [JOCE 259/93] Règlement n° 259/93 du 01/02/93, Concernant la surveillance et le contrôle des transferts de déchets à l'entrée et à la sortie de communauté européen, Journal officiel N° L 30 du 6 février, 1993.
- [KLINKENBERG 1941] L.J. KLINKENBERG, The permeability of porous media to liquid and gas, American Petroleum Institute, Drilling and Production Practice, pp. 200-213, 1941.
- [J. LION 2004] J. LION, Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentations, étude in situ et modélisations, Rapport de thèse, ENSMP, le 20 décembre 2004.
- [M. LION 2004] M. LION, Influence de la température sur le comportement poromécanique ou hydraulique d'une roche carbonatée et d'un mortier. Etudes expérimentales, Rapport de thèse, USTL, le 02 Juillet 2004.
- [LASSIN 2002] A. LASSIN, F. BODENAN, P. PATRICE, P. BLANC, Essais de comportement des déchets à la lixiviation et modélisation des processus « hydro-physico-chimiques » associé. Etude bibliographique, BRGM, RP-51518-FR, Février 2002.
- [LI/GREGORY 1974] LI Y.H. and GREGORY S., Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, Geochim. Cosmochim. Acta 38, pp. 703-714, 1974.
- [Loi 75-633] Loi N°75-633 du 15 juillet 1975, Relative à l'élimination des déchets et la récupération des matériaux (JO du 16 Juillet 1975).
- [Loi 96-1236] Loi N°96-1236 du 30/12/96 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, JO du 1er Janvier 1997.
- [LOOSVELDT 2002] H. LOOSVELDT, Z. LAFHAJ, F. SKOCZYLAS, Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar, Cement and Concrete Research, 32, pp. 1357-1363, 2002,
- [MALVIYA 2006] R. MALVIYA, R. CHAUDHARY, Evaluation of leaching characteristics and environmental compatibility of solidified/stabilized industrial waste, J Mater Cycles Waste Manag, 8:78-87, 2006.
- [MEHU 1998] J. MEHU, Dangerosité ou impact des déchets : de la classification réglementaire à l'éco compatibilité, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Prospective Technological Studies. Numéro 22 spécial Déchets, Mars 1998. Lien internet : <http://ipts.jrc.ec.europa.eu/home/report/french/articles/vol22/WST4F226.htm>.
- [MIJNO 2004] V. MIJNO, L. J.J. CATALAN, F. MARTIN, J.C. BOLLINGER, Compositional changes in cement-stabilized waste during leach tests—comparison of SEM/EDX data with predictions from geochemical speciation modelling, Journal of Colloid and Interface Science, 280, p 465-477, 2004.
- [MIQUEL 2003] G. MIQUEL, Rapport de l'OPECST sur la qualité de l'eau et assainissement en France, Tome II – annexe, N°215, 2002-2003.

- [MOSZKOWICZ 2002] P. MOSZKOWICZ, Caractérisation de la mobilisation de polluants inorganiques présents dans les sols pollués 2ème phase, Synthèse de l'étude, LAEPSI INSA Lyon, Mars 2002.
- [NEVILLE 2000] A. M. NEVILLE, Propriétés des bétons. Editions Eyrolles, 2000, 824 p. ISBN 2-212-01320-5.
- [NEVILLE 2002] A. M. NEVILLE, Properties of concrete, fourth and final edition, Pearson Education Limited, 2002, 844 p. ISBN 978-0-582-23070-5.
- [NNI 2006] Netherlands Normalisation Institute (NNI), Leaching Test – Determination of the leaching of inorganic components from compacted granular materials, NEN 7347, July 2006.
- [NGUYEN 2008] T.B. NGUYEN, Valorisation des sédiments et de résidus de broyage automobile (RBA) traités par le procédé NOVOSOL® dans les matériaux routiers - étude de l'impact environnemental, Rapport de thèse, le 17 Juillet 2008.
- [PALLUD 2000] C. PALLUD, Etude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis à un apport de solutés: Application à l'ammonium et au 2,4-D, Rapport de thèse, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2000.
- [PARIS 2004] T. PARIS ANGUELA, Etude du transfert d'eau et de solutés dans un sol à nappe superficielle drainée artificiellement, Rapport de thèse, ENGREF, le 17 Décembre 2004.
- [PARKHURST 1999] D. L. PARKHURST, C. A. J. APPELO, User's guide to PhreeqC (Version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report 99-4259, U.S. Geological Survey, 312p, 1999.
- [PIANTONE 2006] P. PIANTONE, F. BODENAN, A. LASSIN, Projet NOVOSOL – Evaluation environnementale de sédiment phosphatés et calcinés, Rapport final, BRGM/RP-54845-FR, Juin 2006.
- [PIERSON 2004] P. PIERSON, D. CAZAUX, D. GUYONNET, Fonds d'installation de stockage de déchet, 5es Rencontres Géosynthétiques Francophones 2003 / 2004.
- [POON 1999] C. S. POON, Z. Q. CHEN, Comparison of the characteristics of flow-through and flow-around leaching tests of solidified heavy metal wastes, Chemosphere, Vol. 38, No. 3, pp. 663-680, 1999.
- [POON 2001] C.S. POON, Z.Q. CHEN, O.W.H. WAI, The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes, Journal of Hazardous Materials, B81, pp. 179-192, 2001.
- [PREDIRROUTE] PREDIRROUTE, Rapport finale, Société Bertin, réf : 04462-600-DE006 A.
- [RCRA 1992] Norme américaine, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Resource Conservation and Recovery Act (RCRA), 1992.

- [REMOND 1998] S. REMOND, Evolution de la microstructure des bétons contenant des déchets au cours de la lixiviation, Rapport de thèse, Ecole Normale Supérieure de Cachan, le 17 Novembre 1998.
- [ROUGELOT 2008] T. ROUGELOT, Etude expérimentale multi-échelles des couplages hydriques, mécaniques et chimiques dans les matériaux cimentaires, Rapport de thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, le 09 Décembre 2008.
- [ROUQUEROL] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL, J. ROUQUEROL, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Technique de l'ingénieur.
- [SAMARA 2007] M. SAMARA, Valorisation des sediments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite, Rapport de these, Ecole Centrale de Lille, le 04 Décembre 2007.
- [SCHNEIDER 2001] G. SCHNEIDER, Boues de curage des cours d'eau, le courrier de l'Environnement de l'INRA, 43, 146-147, <http://www.inra.fr/dpenv/curage.htm>.
- [SCORDIA 2008] P.Y. SCORDIA, Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers, Rapport de thèse, l'Ecole Centrale de Lille, le 16 Octobre 2008.
- [SEDRAN 2005] T. SEDRAN, Etude de graves hydrauliques incorporant des sédiments traités par le procédé NOVOSOL, Projet Demoroutes-NOVOSOL, Rapport final, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, le 02 Décembre 2005.
- [SEMAHA 2006] A. SEMAHA, Valorisation des sédiments de dragage : Applications dans le BTP, cas du barrage de Fergoug., Rapport de thèse, Université de Reims, le 11 Décembre 2006.
- [SEQ 2003] Systèmes d'évaluation de la qualité des eaux souterraines, SEQ-eaux souterraines, Rapport de présentation, version 0.1 – Aout 2003, Agence de l'eau.
- [SORINI] S.S. SORINI, Leaching tests: commonly used methods, examples of applications to coal combustion by-products, and needs for the next generation, Western Research Institute, Wyoming.
- [SPINELLI 2004] G.A. SPINELLI, E.R. GIAMBALVO, A.T. FISHER, Sediment permeability, distribution and influence on fluxes in oceanic basement, Hydrogeology of Oceanic Lithosphere, Cambridge University Press, 2004.
- [SZENKNECT 2003] S. SZENKNECT, Transfert de radioéléments en zone non-saturé, Etude expérimentale et modélisation appliqué au Site Pilote de Tchernobyl, Rapport de thèse, Université Joseph Fourier - GRENOBLE I, le 07 Octobre 2003.
- [TSENG 1998] D.H. TSENG, Solidification/stabilisation of hazardous sludges with Portland Cement, Journal of Chinese Institute of Engineers, Vol. 11, N°3, pp. 219-225.

- [TORRENTI 1999] J.M. TORRENTI, P. DANTEC, C. BOULAY, J.F. SEMLAT, Projet d'un processus pour la détermination du module de déformation longitudinale du béton, bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 220, pp. 79-81, Mars-Avril 1999.
- [TOUTLEMONDE 1999] F. TOUTLEMONDE, Quelques réflexions sur la détermination du module d'élasticité du béton, en vue de l'élaboration d'un mode opératoire LCP, bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 220, pp. 75-78, Mars-Avril 1999.
- [TOURNIER 2001] B. ROUSSET TOURNIER, Transferts par capillarité et évaporation dans des roches – rôle des structures de porosité, Rapport de thèse, Université Louis Pasteur, le 09 Juillet 2001.
- [TURNER 2005] W. TURNER, Solute transport in the unsaturated zone, Soil Protection and Groundwater Management, Study unite S2-5, Institut für Geoökologie, 2005.
- [VAN DER SLOOT 1996] H.A. VAN DER SLOOT, Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification, Waste Management, 16, 65-81, 1996.
- [VAN GENUCHTEN 1976] M.Th. VAN GENUCHTEN, P.J. WIERENGA, Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol 40, N°4, pp. 473-480, 1976.
- [VIGIER-GAILHANOU 2010] H. VIGIER GAILHANOU, A. LASSIN, F. BODENAN, Essais de percolation sous pression de matériaux témoins et de composites ciment-sédiment traité (Projet SEDIBET) : suivi analytique, modélisation hydrodynamique et géochimique - Rapport final. BRGM/RP-58596-FR, Mai 2010.
- [VIRLOGEUX 1986] M. VIRLOGEUX, M. ARNOULD, Granulats et bétons légers, Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées, ISBN 2-85978-086-6, 513 p, 1986.
- [YU 1999] P. YU, R.J. KIRKPATRICK, B. POE, P.F. MCMILLAN, X. CONG, Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy, J. Am. Ceram. Soc. 82, pp. 742-748, 1999.
- [YURTDAS 2003] I. YURTDAS, Couplage comportement mécanique et dessiccation des matériaux à matrice cimentaire: étude expérimentale sur mortiers, Rapport de thèse, Ecole Centrale de Lille, le 02 Octobre 2003.

Annexes

Annexe I. Liste de déchets de l'article de R. 541-8 (Classification des déchets)

CODE DE L'ENVIRONNEMENT

Partie réglementaire

LIVRE V

PRÉVENTION DES POLLUTIONS, DES RISQUES ET DES NUISANCES

TITRE IV

DÉCHETS

CHAPITRE Ier

Dispositions générales relatives à l'élimination des déchets

Section 1

Dispositions générales

Sous-section 2

Classification des déchets

Article R. 541-8

Liste de déchets

01. Déchets provenant de l'exploration et de l'exploitation des mines et des carrières ainsi que du traitement physique et chimique des minéraux.

02. Déchets provenant de l'agriculture, de l'horticulture, de l'aquaculture, de la sylviculture, de la chasse et de la pêche ainsi que de la préparation et de la transformation des aliments.

03. Déchets provenant de la transformation du bois et de la production de panneaux et de meubles, de pâte à papier, de papier et de carton.

04. Déchets provenant des industries du cuir, de la fourrure et du textile.

05. Déchets provenant du raffinage du pétrole, de la purification du gaz naturel et du traitement pyrolytique du charbon.

06. Déchets des procédés de la chimie minérale.

07. Déchets des procédés de la chimie organique.

08. Déchets provenant de la fabrication, de la formulation, de la distribution et de l'utilisation (FFDU) de produits de revêtement (peintures, vernis et émaux vitrifiés), mastics et encres d'impression.

09. Déchets provenant de l'industrie photographique.

10. Déchets provenant de procédés thermiques.
11. Déchets provenant du traitement chimique de surface et du revêtement des métaux et autres matériaux, et de l'hydrométallurgie des métaux non ferreux.
12. Déchets provenant de la mise en forme et du traitement physique et mécanique de surface des métaux et matières plastiques.
13. Huiles et combustibles liquides usagés (sauf huiles alimentaires et huiles figurant aux chapitres 05, 12 et 19).
14. Déchets de solvants organiques, d'agents réfrigérants et propulseurs (sauf chapitres 07 et 08).
15. Emballages et déchets d'emballages, absorbants, chiffons d'essuyage, matériaux filtrants et vêtements de protection non spécifiés ailleurs.
16. Déchets non décrits ailleurs dans la liste.
17. Déchets de construction et de démolition (y compris déblais provenant de sites contaminés).
18. Déchets provenant des soins médicaux ou vétérinaires et/ou de la recherche associée (sauf déchets de cuisine et de restauration ne provenant pas directement des soins médicaux).
19. Déchets provenant des installations de gestion des déchets, des stations d'épuration des eaux usées hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel.
20. Déchets municipaux (déchets ménagers et déchets assimilés provenant des commerces, des industries et des administrations) y compris les fractions collectées séparément.

Annexe II. Propriétés qui rendent les déchets dangereux

Directive 91/689/CEE du Conseil, du 12 décembre 1991, relative aux déchets dangereux

Journal officiel N°L 377 du 31/12/1991 p. 0020-0027

Edition spéciale finnoise : chapitre 15 tome 10 p. 0199

Edition spéciale suédoise : chapitre 15 tome 10 p. 0199

Annexe III. Propriétés qui rendent les déchets dangereux

H1 « Explosif » : substances et préparations pouvant exploser sous l'effet de la flamme ou qui sont plus sensibles aux chocs ou aux frottements que le dinitrobenzène.

H2 « Comburant » : substances et préparations qui, au contact d'autres substances, notamment de substances inflammables, présentent une réaction fortement exothermique.

H3-A « Facilement inflammable » : substances et préparations :

- à l'état liquide (y compris les liquides extrêmement inflammables), dont le point d'éclair est inférieur à 21 °C, ou

- pouvant s'échauffer au point de s'enflammer à l'air à température ambiante sans apport d'énergie ; ou

- à l'état solide, qui peuvent s'enflammer facilement par une brève action d'une source d'inflammation et qui continuent à brûler ou à se consumer après l'éloignement de la source d'inflammation ; ou

- à l'état gazeux, qui sont inflammables à l'air à une pression normale ; ou

- qui, au contact de l'eau ou de l'air humide, produisent des gaz facilement inflammables en quantités dangereuses.

H3-B « Inflammable » : substances et préparations liquides, dont le point d'éclair est égal ou supérieur à 21 °C et inférieur ou égal à 55 °C.

H4 « Irritant » : substances et préparations non corrosives qui, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau et les muqueuses, peuvent provoquer une réaction inflammatoire.

H5 « Nocif » : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques de gravité limitée.

H6 « Toxique » : substances et préparations (y compris les substances et préparations très toxiques) qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent entraîner des risques graves, aigus ou chroniques, voire la mort.

H7 « Cancérogène » : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire le cancer ou en augmenter la fréquence.

H8 « Corrosif » : substances et préparations qui, en contact avec des tissus vivants, peuvent exercer une action destructrice sur ces derniers.

H9 « Infectieux » : matières contenant des micro-organismes viables ou leurs toxines, dont on sait ou on a de bonnes raisons de croire qu'ils causent la maladie chez l'homme ou chez d'autres organismes vivants.

H10 « Toxique pour la reproduction » : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire ou augmenter la fréquence d'effets indésirables non héréditaires dans la progéniture ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives.

H11 « Mutagène » : substances et préparations qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.

H12 Substances et préparations qui, au contact de l'eau, de l'air ou d'un acide, dégagent un gaz toxique ou très toxique.

H13 Substances et préparations susceptibles, après élimination, de donner naissance, par quelque moyen que ce soit, à une autre substance, par exemple un produit de lixiviation, qui possède l'une des caractéristiques énumérées ci-avant.

H14 « Ecotoxique » : substances et préparations qui présentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement.

Annexe III. Valeurs seuils pour les différents paramètres de chaque altération pour l'usage production d'eau potable de SEQ-eaux souterraines


Système d'évaluation de la qualité des eaux souterraines

SEQ - Eaux Souterraines

L'usage production d'eau potable

Les paramètres en caractères gras, sauf précision complémentaire indiquée en remarque, sont impératifs pour qualifier l'altération.

Les paramètres en caractères normaux sont optionnels et participent, lorsqu'ils sont mesurés, à la qualification de cette altération.

Le motif  indique dans les tableaux ci-après que le paramètre ne décrit pas la (ou les) classe(s) d'aptitude à l'usage.

Altération Goûts et Odeurs

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Odeur	seuil à 25°C	1	3	20	
Saveur	seuil à 25°C	1	3	20	

Altération Matières organiques oxydables

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Oxydabilité au permanganate en milieu acide à chaud	mg/l O ₂	1	5	10	
Carbone organique dissous	mg/l C	3	6	12	

Altération fer et manganèse

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Fer	µg/l	50	200	10000	
Manganèse	µg/l	20	50	1000	

Altération Particules en suspension

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Turbidité	NTU	0.4	2	3750	
Matières en suspension	mg/l	2	5	5000	

Altération Coloration

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Couleur	mg/l Pt	1	15	200	

Altération Micro-organismes

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Escherichia coli	N/100 ml	0	20	20000	
Entérocoques ou Streptocoques fécaux	N/100 ml	0	20	10000	
Coliformes totaux	N/100 ml	0	50	50000	

La classe bleu claire traduit l'absence de micro-organismes par 100mL d'eau.

Altération Minéralisation et salinité

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Conductivité (1)	μS/cm à 20°C	≥ 180 et ≤ 400	> 400 et ≤ 2500	< 180 ou > 2500 et ≤ 4000	> 4000
Dureté	d°F	≥ 8 et ≤ 40		< 8 ou > 40	
pH		≥ 6.5 et ≤ 8.5	> 8.5 et ≤ 9.0	< 6.5 et ≥ 5.5 ou > 9.0 et ≤ 9.5	< 5.5 ou > 9.5
Résidu sec (1)	mg/l	≥ 140 et ≤ 300	> 300 et ≤ 2000	< 140 ou > 2000 et ≤ 3000	> 3000
Chlorures (2)	mg/l	25	200		> 200
Sulfates (2)	mg/l	25	250		> 250
Calcium	mg/l	≥ 32 et ≤ 160		< 32 ou > 160	
Fluorures	mg/l	≥ 0.7 et ≤ 1.5	< 0.7	> 1.5 et ≤ 10	> 10
Magnésium	mg/l	30	50	400	
Potassium	mg/l	10	12	70	
Sodium	mg/l	20	200		
TAC	d°F	≥ 8 et ≤ 40		< 8 ou > 40	

1) au moins l'un des deux paramètres doit être pris en compte.

2) au moins l'un des deux paramètres doit être pris en compte.

Altération Nitrates

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Nitrates	mg/l NO ₃	25	50	100	

Altération Matières azotées hors nitrates

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Ammonium	mg/l NH ₄	0.05	0.5	4	
Nitrites	mg/l NO ₂	0.05	0.1	0.7	

Altération Micropolluants minéraux

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Arsenic	µg/l	5	10	100	
Bore	µg/l	50	1000		
Cadmium	µg/l	1	5		
Chrome total	µg/l	25	50		
Cuivre	µg/l	100	200	4000	
Cyanures	µg/l	25	50		
Mercure	µg/l	0.5	1		
Nickel	µg/l	10	20	40	
Plomb	µg/l	5	10	50	
Sélénium	µg/l	5	10		
Zinc	µg/l	100	5000		
Aluminium	µg/l	50	200		
Antimoine	µg/l	2	5	10	
Argent	µg/l	5	10	200	
Baryum	µg/l	100	700		

Au moins quatre paramètres de l'altération « micropolluants minéraux » parmi ceux mentionnés en caractères gras devront être choisis pour pouvoir qualifier cette altération. Le choix pourra être effectué en fonction des problématiques locales.

Altération Pesticides

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Atrazine	µg/l	0.05	0.10	2	
Atrazine-déséthyl	µg/l	0.05	0.10	2	
Diuron	µg/l	0.05	0.10	2	
Isoproturon	µg/l	0.05	0.10	2	
Lindane	µg/l	0.05	0.10	2	
Simazine	µg/l	0.05	0.10	2	
Terbutylazine	µg/l	0.05	0.10	2	
Aldrine	µg/l	0.01	0.03	2	
Dieldrine	µg/l	0.01	0.03	2	
Heptachlore	µg/l	0.01	0.03	2	
Heptachlore-époxyde	µg/l	0.01	0.03	2	
Total Parathion ⁽¹⁾	µg/l	0.05	0.10	2	
Simazine-déséthyl	µg/l	0.05	0.10	2	
Pesticide (autre) par substance identifiée (2)	µg/l	0.05	0.10	2	
Pesticides (somme) ⁽³⁾	µg/l	0.10	0.50	5	

1) Total Parathion=somme des concentrations en parathion éthyl et en parathion méthyl.

2) A titre de référence : liste des pesticides à chercher préférentiellement dans les eaux souterraines d'après le protocole pour la mise en place du réseau national de connaissance des eaux souterraines :

Pesticides		Environnement	
		Rural	Urbain
Organochlorés	lindane, métolachlore, métazachlore.	x	
Triazines	atrazine, simazine, déséthylatrazine, déséthylsimazine, terbutylazine.	x	x
Urées substituées	diuron, isoproturon, chlortoluron.	x	x

3) Pesticide (somme)=somme de tous les pesticides particuliers individualisés, détectés et quantifiés.

Altération Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Benzo(a)pyrène	µg/l	0.005	0.01	0.2	
HAP somme (4)*	µg/l	0.05	0.1	1	

* HAP somme (4) = Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, somme des concentrations en benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène (mesure impérative de ces paramètres pour qualifier l'altération).

Altération Poly-Chloro-Biphényles

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
PCB somme (7)*	µg/l	0.2	0.5	5	

* PCB somme (7) = PolyChloroBiphényles, somme des concentrations des congénères 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180 (mesure impérative de ces paramètres pour qualifier l'altération).

Altération Micropolluants organiques (autres)

Paramètres	Unités	Bleu clair	Bleu foncé	Jaune	Rouge
Tétrachloréthylène	µg/l	5	10	200	
Trichloréthylène	µg/l	5	10	200	
Total tétrachloréthylène et trichloréthylène	µg/l	5	10	200	
Benzène	µg/l	0.5	1	10	
Chloroforme	µg/l	5	10	100	
Détergents anioniques	µg/l	100	200	500	
Dichloréthane-1,2	µg/l	1	3	60	
Hexachlorobenzène	µg/l	0.005	0.01	0.1	
Hydrocarbures dissous	µg/l	5	10	1000	
Indice phénol	µg/l	0.25	0.5	100	
Tétrachlorure de carbone	µg/l	1	2	20	
Trichloréthane-1,1,1	µg/l	100	200	500	
Total trihalométhanes*	µg/l	50	100	2000	

* Total trihalométhanes (THM) = somme des concentrations de chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et bromodichlorométhane.

Annexe IV. Distribution de tailles de pores des matériaux étudiés

(Mesures réalisés à l'Ecole des Mines de Douai)

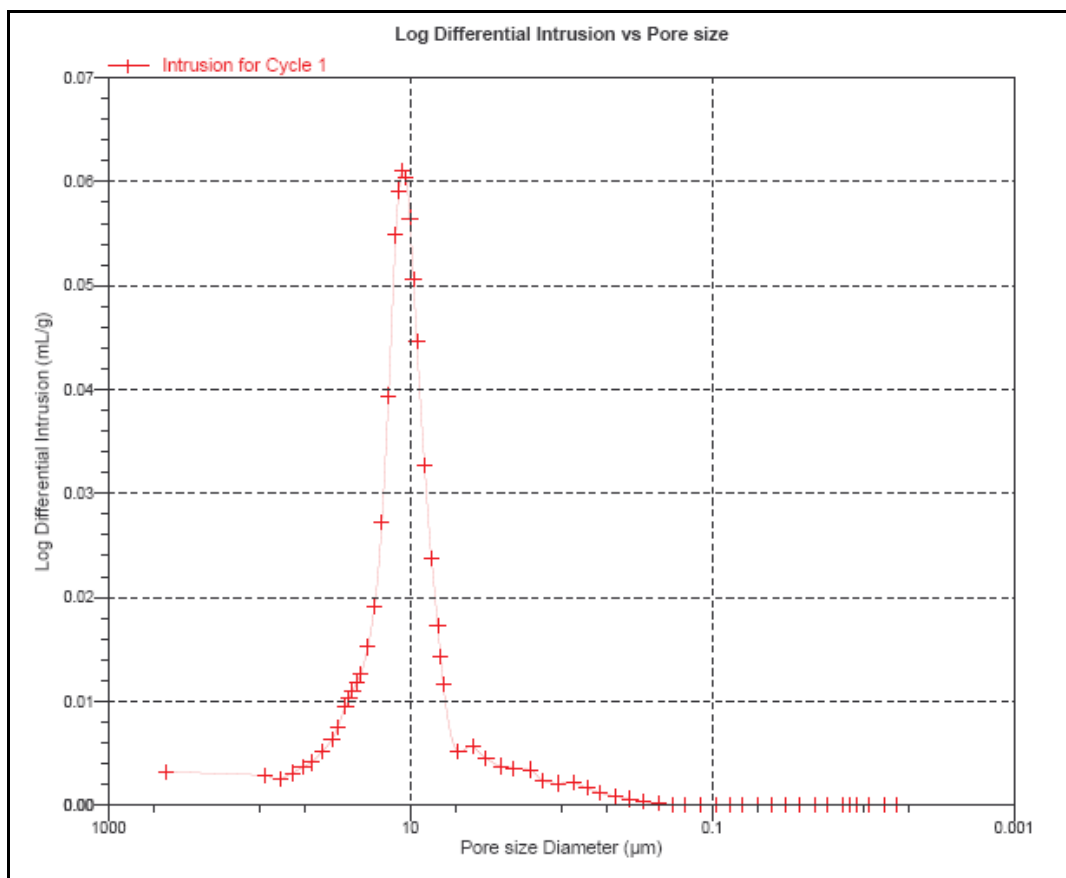


Figure IV-1. Distributions de taille de pores du grès de Fontainebleau

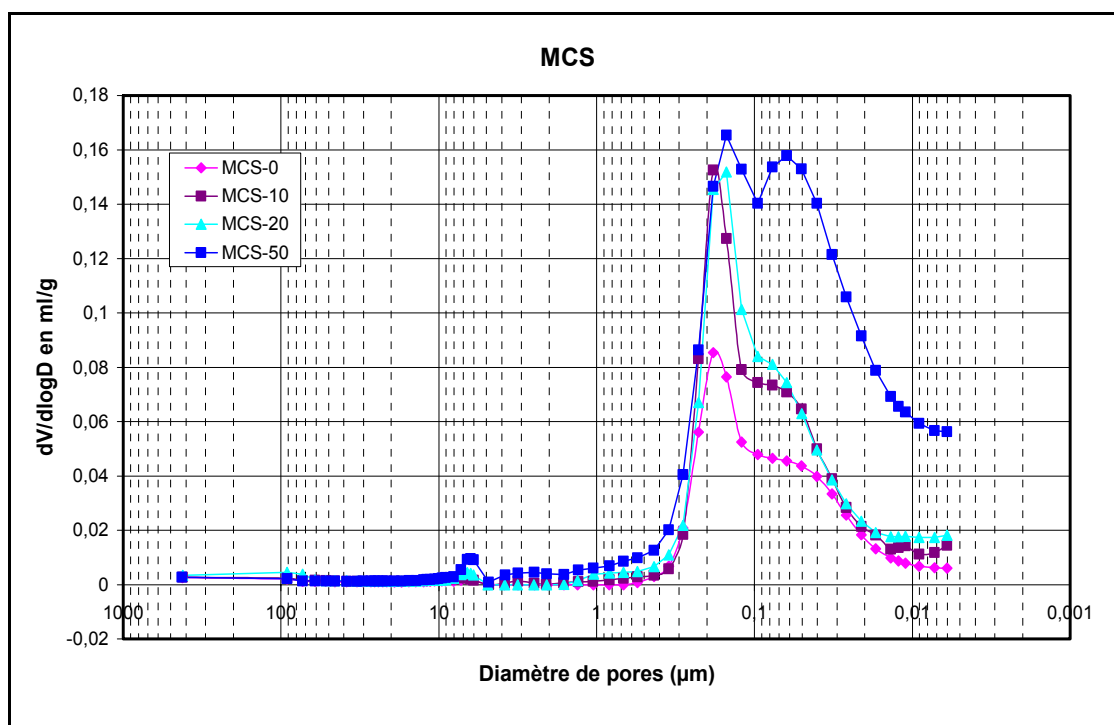


Figure IV-2. Distributions des tailles de pores de MCS

Annexe V. Fiche technique de ciment ROC SG/LG (fabriqué par l'entreprise Holcim) et de sable siliceux (fabriqué par la société SNL)

ROC LG

Liant Hydraulique Routier polyvalent pour le traitement des sols en place et des matériaux en centrale de malaxage.

Domaines d'utilisation

Graves et sables calcaires, siliceux ou silico-calcaires. Traitement en place de sols faiblement argileux.

Caractéristiques chimiques

Ce liant contient majoritairement du laitier de haut fourneau et un activant spécifique puissant.

Caractéristiques physiques

- Masse volumique : 3 t/m³
- Densité apparente : 1 t/m³

Souplesse d'utilisation

Délai de maniabilité : selon différentes études en laboratoire, ce délai est généralement supérieur à 8 heures à 20°C.

Granularité

- Refus 128 µm = 0 %
- Refus 90 µm ≤ 15 %



Dosages et recommandations

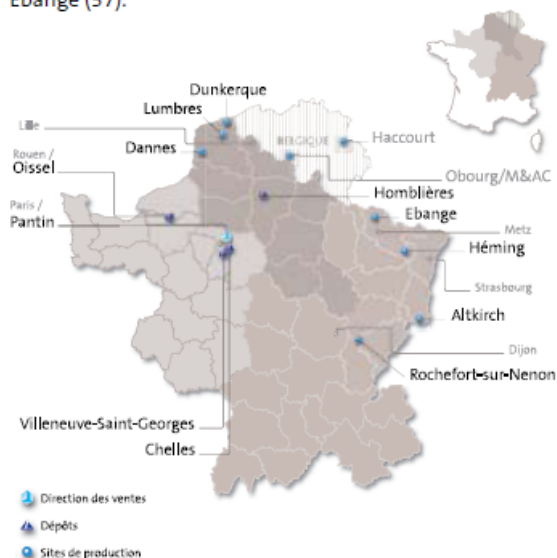
Pour les graves G3, un dosage entre 3 % et 4 % est en général utilisé. Pour les sables, le dosage se situe entre 4 % et 8 % suivant la nature de ces sables et la classe visée.

Contrôle qualité

Le liant ROC LG est soumis à un contrôle qualité rigoureux. Sa production fait l'objet d'un Plan d'Assurance Qualité. En outre, il est conforme à la norme NF P 15-108 qui sera prochainement remplacée par la norme européenne EN 13282 dont il reprend déjà la philosophie.

Lieu de production et de stockage

Ebange (57).



Performances mécaniques de graves et sables traités au ROC LG et exemple de structures de chaussées les intégrant

	Dosage ROC LG (%)	28 jours		360 jours		Classe mécanique selon la norme NF EN 14227-5
		R _t (MPa)	E (MPa)	R _t (MPa)	E (MPa)	
grave silico-calcaire (0/20)	3,5	1,0 à 1,2	20 à 25 000	1,2 à 1,6	25 à 30 000	T3 / T4
sable fin + correcteur	6	0,4 à 0,5	4 à 9 000	0,6 à 0,8	6 à 10 000	T3 / T4



Société Nouvelle du Littoral

SABLE NORMALISE CEN CERTIFIE
CONFORME EN 196-1

SABLE NORMALISE ISO
CONFORME ISO 679

Méthodes d'essais des ciments
Sable pour mesure des résistances mécaniques

1- CARACTERISTIQUES

Le sable normalisé CEN (sable normalisé ISO) est un sable naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est séché, criblé et préparé dans un atelier moderne offrant toutes garanties de qualité et de régularité.

Le sable est conditionné en sachets de polyéthylène contenant chacun $1\,350 \pm 5$ g.

Les livraisons se font à l'unité carton de 20 sachets pesant 27.5 kg et sur palette de 2 à 45 cartons, protégés par une housse en polyéthylène (transport routier) ou en carton renforcé (transport maritime).

2- CONTROLES

La composition granulométrique déterminée par tamisage est conforme aux exigences des normes EN 196-1 (§ 5) et ISO 679 : 2009 (§ 5).

Tamis ouverture des mailles (mm)	Refus cumulés (%)
0.08	99 ± 1
0.16	87 ± 5
0.50	67 ± 5
1.00	33 ± 5
1.60	7 ± 5
2.00	0

Ces analyses sont complétées par des contrôles de masse des sachets, des mesures du taux d'humidité et des contrôles de résistances mécaniques, selon les exigences des normes EN 196-1 (§ 11) et ISO 679 : 2009 (§ 11).

3- CONFORMITE

La conformité à la norme est contrôlée par le L.E.M.V.P. (Laboratoire d'Essais des Matériaux de la Ville de Paris), 4 Avenue du Colonel Henri Rol-Tanguy - 75014 PARIS

Le certificat de conformité à la norme Européenne est délivré par l'AFNOR (Association Française de Normalisation), 11 Rue Francis de Pressensé - 93571 La Plaine Saint Denis Cédex.



Siège Social & Usine : Z.A – BP 9 – 11370 LEUCATE (France)
Tél : 33 (0) 4 68 40 14 05 Fax : 33 (0) 4 68 40 92 72 • Internet : www.s-n-l.fr – e.mail : contact@s-n-l.fr

N° 3-11/09-F

Annexe VI. Exemple de calcul d'un traçage non réactif sur matériau monolithique

Echantillon : Grès de Fontainebleau N°6,

Traceur inerte : la solution de KBr à 2 mmol/L,

Débit d'injection : 0,1 mL/min.

Title Percolation ascendante dans grès de Fontainebleau GF N°6

#Débit 0,1 mL/min; date 05-06-09;

Taille de l'éponte diam 37,8mm longueur 70 mm

Définition d'une double porosité (porosité mobile et immobile)

Injection de KBr puis arrêt injection et injection d'eau pure

SELECTED_OUTPUT

```
-file      porexc1.xls
-selected_out true
-reset     true
-time      true
-pH        true
-totals    K      Br
```

USER_GRAPH

```
-headings  time K      Br
-chart_title "Perco ascendante D 0,1 mL/min"
-axis_scale x_axis 0 20 2
-axis_scale y_axis 0 1 0.2
-axis_titles "temps (heure)" "C/Co"
-initial_solutions false
-plot_concentration_vs time
-start
30 graph_x total_time/3600
40 graph_y tot ("K")/0.002
50 graph_y tot ("Br")/0.002
-end
```

Injection solution KBr à 0.002 mol/L

Solution 0 KBr

units mol/L

K 0.002

Br 0.002

#----- Définition double porosité -----

SOLUTION 1-20 solution initiale mobile eau déminéralisée

units mol/L

temp 25.0

-water

SAVE solution 1-20

END

SOLUTION 22-41 solution initiale immobile

units mol/L

temp 25.0

-water

SAVE solution 22-41

END

TRANSPORT

-cells 20

-lengths 0.005 # cell length 0.005 m, nombre de cellules 14; $14 \times 0.005 = 0.07$ m

-dispersivities 0.016

-shifts 204

-flow_direction forward

-time_step 149.8

-boundary_conditions flux flux

-diffusion_coefficient 0.6e-9

-stagnant 1 1.5e-6 0.0373 0.0072

1 couche stagnante alpha theta(m) theta(im)

-punch_cells 14 # only punch/graph cell 14; on choisit la 14 pour ne pas avoir d'effet de bord

-punch_frequency 1 # Punching/graphing is done after each shift.

END

Injection eau déminéralisée

Solution 0 pure water # toujours solution 0 sinon pas considérée pour le transport

END

TRANSPORT

-cells 20

-lengths 0.005 # cell length 0.005 m, nombre de cellules 14; $14 \times 0.005 = 0.07$ m

-dispersivities 0.016

-shifts 300

-flow_direction forward

-time_step 149.8

-boundary_conditions flux flux

-diffusion_coefficient 0.6e-9

-stagnant 1 1.5e-6 0.0373 0.0072

1 couche stagnante alpha theta(m) theta(im)

-punch_cells 14 # only punch/graph cell 14

-punch_frequency 1 # Punching/graphing is done after each shift.

end

Annexe VII. Analyses chimiques des éléments majeurs et de certains éléments traces relargués de 2 lots des matériaux routiers

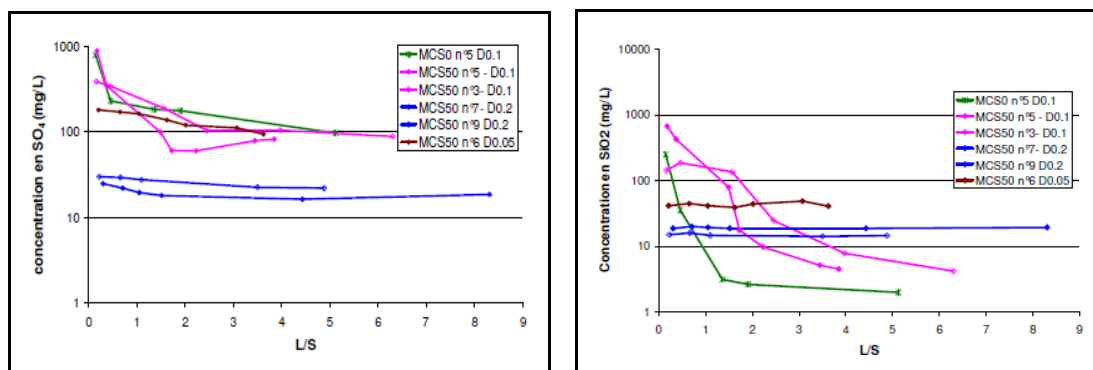


Figure VII-1. Evolution de concentration en SO_4 et en SiO_2 de MCS

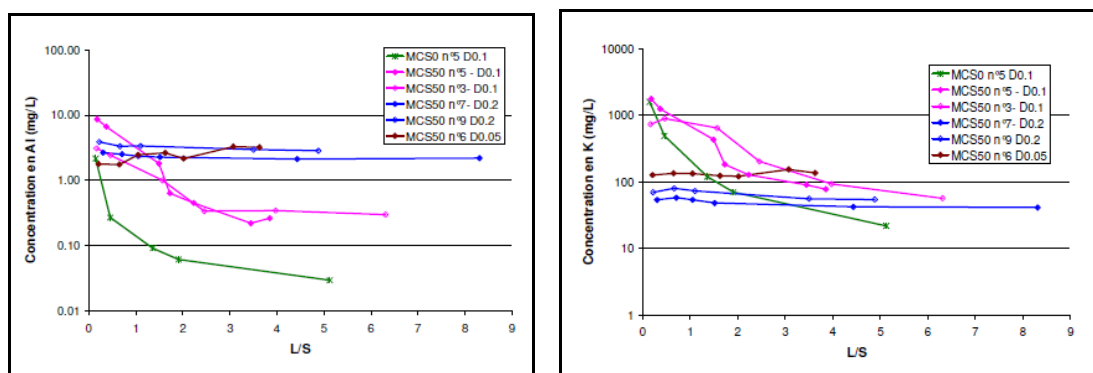


Figure VII-2. Evolution de concentration en aluminium et en potassium de MCS

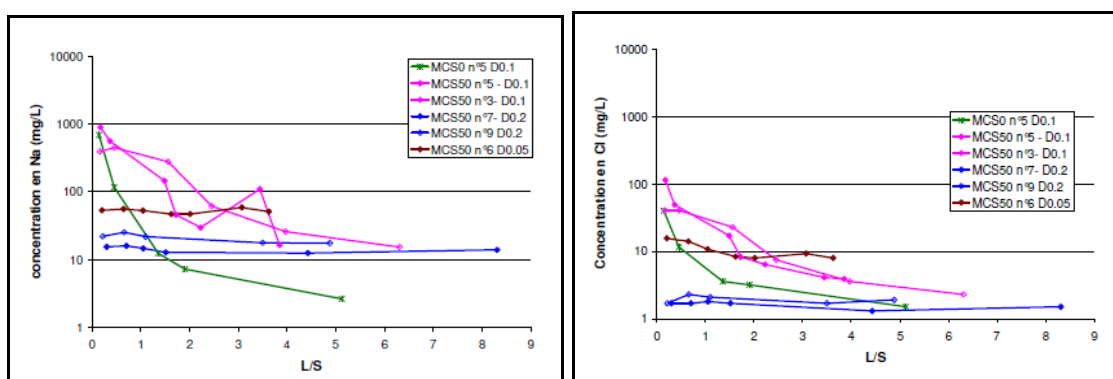


Figure VII-3. Evolution de concentration en sodium et en Chlore de MCS

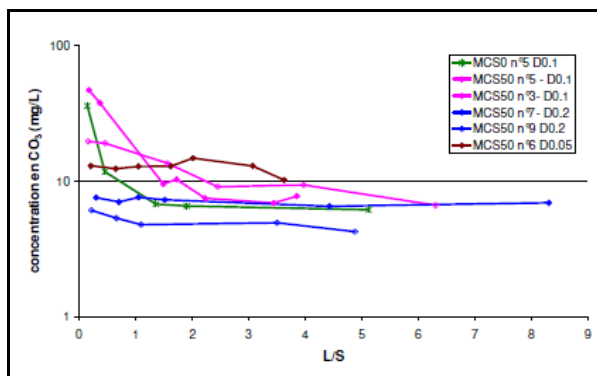


Figure VII-4. Evolution de concentration en CO_3 de MCS

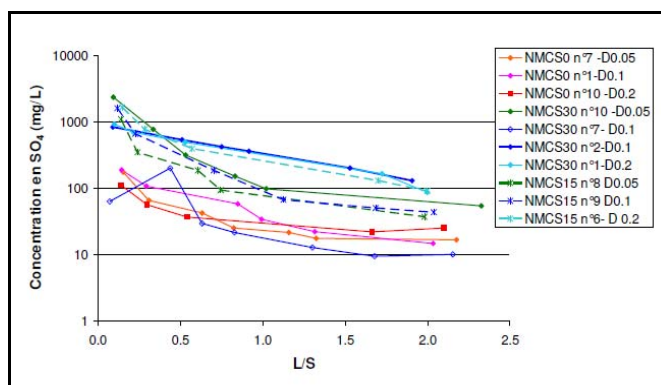
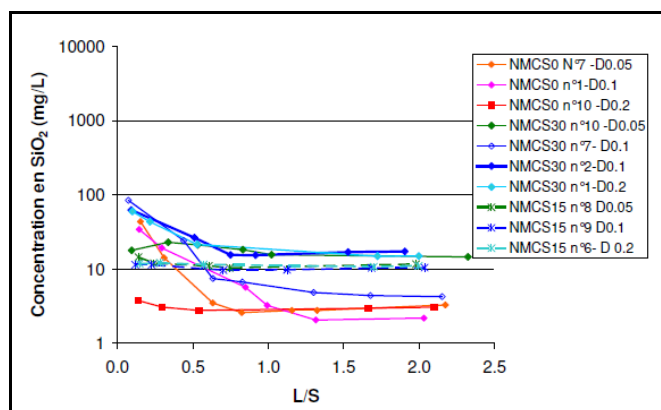
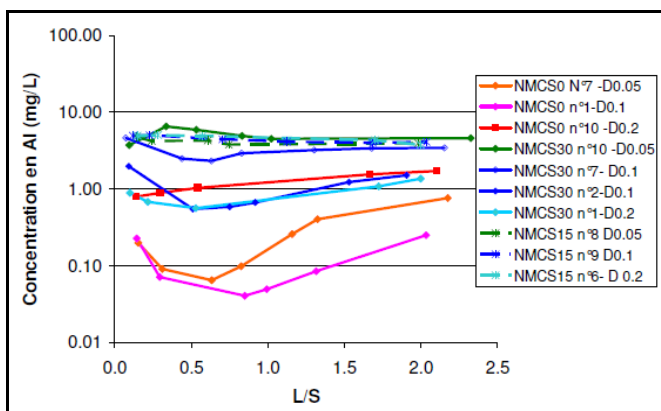
Figure VII-5. Evolution de concentration en SO_4 de NMCSFigure VII-6. Evolution de concentration en SiO_2 de NMCS

Figure VII-7. Evolution de concentration en aluminium de NMCS

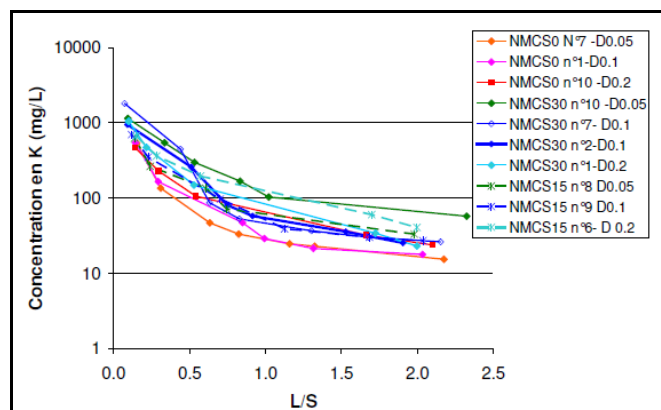


Figure VII-8. Evolution de concentration en potassium de NMCS

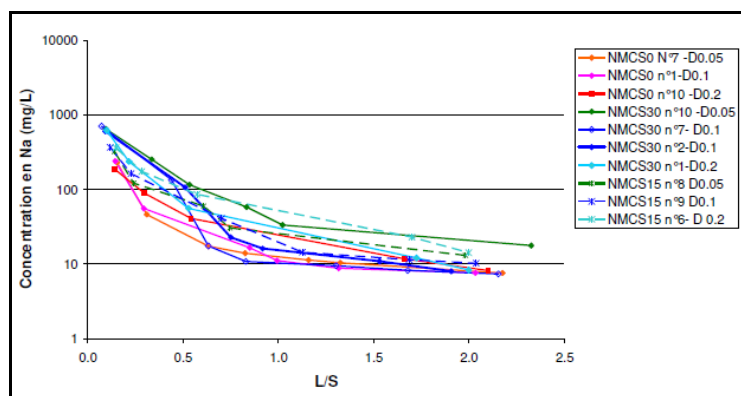


Figure VII-9. Evolution de concentration en sodium de NMCS

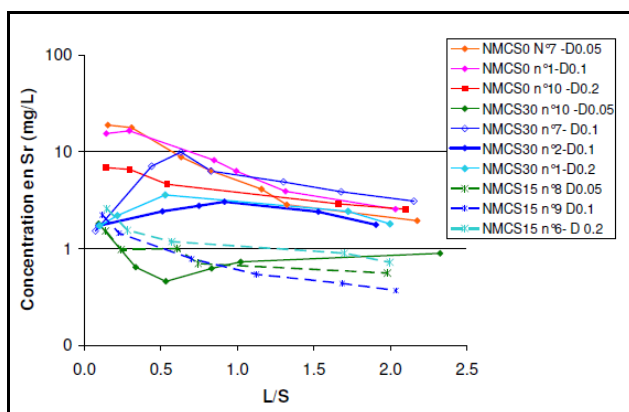


Figure VII-10. Evolution de concentration en strontium de NMCS

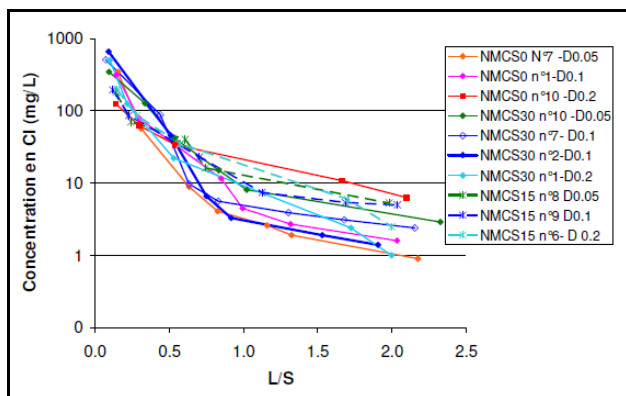
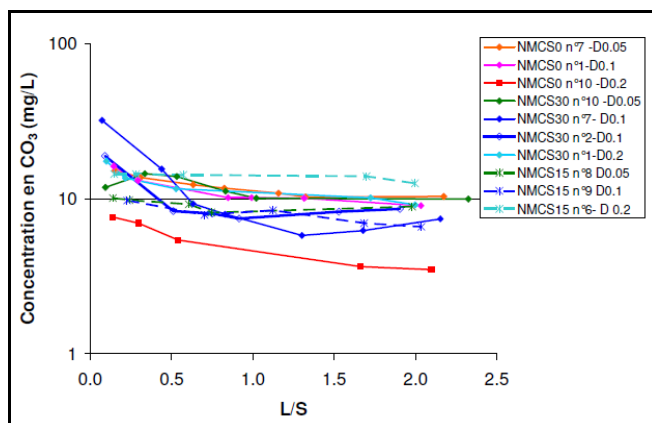


Figure VII-11. Evolution de concentration en Chlore de NMCS

Figure VII-12. Evolution de concentration en CO₃ de NMCS

Annexe VIII. Analyses des percolats issus de la Demo-route NOVOSOL

Prélèvements réalisés par le CETE de l'Est

Analyses réalisées par le CETE de l'Est et IRH environnement sauf analyses de l'échantillon du 21/10/2008 réalisées par Solvay

Paramètre	Unité	24/01/2006	20/02/2006	24/03/2006	27/04/2006	31/05/2006	01/08/2006	03/10/2006	01/12/2006	07/02/2007	21/10/2008	18/09/2009
Volume prélevé	l	1040	620	980	200	60	80	40	80	140		*
pH		7,5	8,5	10,5	9,5	8,6	9	8,5	8,6	8,5	8,3	8,2
Conductivité	mS/cm	5,49	3,8	4,7	5,3	4,4	3,5	0,43	5,3	4,1	1,9	1,2
DCO	mg O ₂ /l	278		30		64	49	19	86	33	15	
P ₂ O ₅	mg/l	0,46		0,14		0,58	0,74	0,35	0,98	0,23	2	
Cl	mg/l	1550	1030	1240	1340	1035	775	40	1162	946	128	425
F	mg/l	1,09		1,11		2,49	2,79	0,56	1,3	4,91	1,1	0,8
SO ₄	mg/l	780	320	262	280	281	202	23	564	447	97	0,34
CN	µg/l	< 5	26	264	166	6	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	25
Al	µg/l	< 10	110	245	377	28	133	76	42	20	42	< 10
As	µg/l	< 10	38	45	116	90	56	18	21	12	11	9
Ba	µg/l	162	68	40	27	42	37	24	160	126	51	76
Cd	µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	0,09	0,06
Cr total	µg/l	< 10	20	19	12	< 10	< 10	< 10	19	18	3,7	0,55
Cr VI	µg/l	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 3,7	< 0,55
Cu	µg/l	<10	22	41	52	21	19	10	14	10	7,1	6
Fe	µg/l	< 10	10	12	< 10	10	< 10	< 10	< 10	< 10	9	< 5
Hg	µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 1	< 1
Mo	µg/l	183	616	875	880	600	515	41	821	596	82	71
Ni	µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	1	1,5
Pb	µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	0,3	0,14
Sb	µg/l	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	11	< 10	< 10	< 10	1,5	1,4
Se	µg/l	11	15	23	23	29	16	< 10	30	21	6,3	1,7
Sn	µg/l	<10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	7,4	0,6
Zn	µg/l	44	43	37	<10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	1	11

COT		mg/l	100	31	29	27	95	19	8	21	11	8	
Hydrocarbures		mg/l	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	ND	
HAP	Somme des 16 HAP	µg/l	0,038	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,01	0,015	NC	NC	NC	ND	
PCB	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	µg/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,02	< 0,005	ND	
	1016, 1242, 1254, 1260	µg/l	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,5	< 0,5	ND	
BTEX	Benzène	µg/l	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	ND	
	Ethyl-benzène	µg/l	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	ND	
	Cumène (isopropylbenzène)	µg/l	< 1,1	< 1,1	< 1,1	< 1,1	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	ND	
	Toluène	µg/l	< 1,2	< 1,2	< 1,2	< 1,2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	ND	
	Styrène	µg/l	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	ND	
	Ortho+méta+para-xylène	µg/l	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0	ND	
Indice Phénol		mg/l	1,6	0,45	0,91	0,3	0,25	0,05	0,02	0,06	0,02	0,01	

Résumé

Afin de réaliser la caractérisation environnementale des déchets, valorisés ou non, les recommandations et normes en vigueur, s'appuient sur l'analyse de matériaux granulaires ou réduits en poudre pour évaluer leurs capacités à libérer une éventuelle pollution interne (métaux lourds, éléments organiques,...). La modification de caractéristiques du matériau telles que la porosité, la surface spécifique ou la perméabilité sont susceptibles de fausser le relargage d'éléments polluants. L'objectif principal de ce travail de thèse est de mettre au point une méthodologie de lixiviation sur matériau monolithique contenant du déchet traité afin d'évaluer l'influence des propriétés hydrodynamiques sur la capacité du relargage de polluants.

Le déchet utilisé dans cette étude est un sédiment de dragage chargé en métaux lourds et polluants organiques et traité par le procédé NOVOSOL[®] de la société Solvay qui a initié cette étude. Des formulations cimentaires de type mortier ou sous-couche routière incorporant des sédiments traités par le procédé NOVOSOL[®] (STN) ont été réalisées.

La caractérisation de ces matériaux a mis en évidence l'augmentation de la porosité, la diminution de la densité apparente et l'augmentation de la surface lors de l'ajout de STN. Les caractéristiques mécaniques sont proches de celles attendues pour des matériaux de type routier.

Une longue phase de mise au point sur un matériau de référence (grès de Fontainebleau) a permis de concevoir la cellule d'essai et le protocole permettant de tester des matériaux monolithiques en percolation à débit contrôlé. Un protocole de traçage couplé à une modélisation par un logiciel de transport a également été défini, permettant de déterminer les caractéristiques hydrodynamiques des matériaux en cours de percolation.

Des essais de percolation sur les matériaux cimentaires selon le protocole établi précédemment ont été réalisés à trois débits d'injection. Ils mettent en évidence le faible relargage des éléments traces contenus dans les STN comparés aux métaux apportés par le liant cimentaire. Ainsi, pour certains métaux, l'introduction de STN tend à diminuer les quantités relarguées, pour d'autres la teneur en polluant des percolats soit stable, soit en augmentation. Même si la complexité des phénomènes mis en jeu nous amène à considérer les données avec précaution, certains résultats tendent à montrer l'existence d'un lien entre surface de contact et relargage. La comparaison des résultats obtenus en laboratoire et des mesures réalisés in situ atteste de la représentativité du test mis au point.

Mots clés : déchet, caractérisation environnementale, percolation, sédiment, métaux lourds, matériau cimentaire.

Abstract

To achieve the environmental characterization of waste, treated or not, the recommendations and standards, generally recommend the sieving of granular material or the crushing of monolithic material to match a required granulometry to assess their capacities to release any possible pollution (heavy metals, organic elements...). The modification of material characteristics such as porosity, specific surface area and permeability are likely to distort the release of pollutants. The main objective of this thesis is to develop a methodology to test monolithic material containing treated waste by percolation to assess the influence of hydrodynamic properties on the ability of release of pollutants.

The waste used in this study is a dredged sediment containing a large amount of heavy metals and organic pollutants and treated by the process NOVOSOL[®] designed by the Solvay company who initiated this study. Various mortar-type and/or under-layer road-type materials have been designed incorporating sediment treated by the process NOVOSOL[®] (STN).

The characterization of these materials has highlighted the increase of porosity, the decrease of bulk density and the increase of specific area with the addition of STN. The mechanical properties are close to those expected for road type materials.

The use of a reference material (Fontainebleau sandstone) has allowed to design the test cell and the protocol for testing monolithic materials in percolation with a controlled rate of flow. A breakthrough protocol using an inert salt (KBr) coupled with a transport modelling software has also been defined, to determine the hydrodynamic characteristics of materials during the percolation.

Some percolation tests on cement materials according to the protocol established previously were performed out at three injection rates. They showed a weak release of trace elements contained in the STN compared to metals carried by the cement binder. Thus, for some metals, the introduction of STN tends to reduce the leached quantities, for others, the content of pollutant of leachates either stable or increasing. Despite the complexity of the involved phenomena, some results tend to prove the relation between specific area and heavy metals leaching. Comparison of laboratory results and measurements made in situ demonstrates the representativeness of the test developed.

Key words: waste, environmental characterisation, percolation, sediment, heavy metals, cement materials.