HAL
open science

Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration

Maozhe Chen

To cite this version:

Maozhe Chen. Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0046 . tel-00759490

HAL Id: tel-00759490

https://theses.hal.science/tel-00759490v1

Submitted on 30 Nov 2012

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

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

Numéro d'ordre : 2012ISAL0046 Année 2012

THÈSE

Faisabilité technique et environnementale de l'utilisation dans des matériaux de construction cimentaires de cendres d'incinération de boues de station d'épuration

Présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

Le grade de docteur

Formation doctorale : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain
École doctorale : École doctorale de Chimie de Lyon

Par

Maozhe Chen

Soutenue le 05 Juin 2012 devant la commission d'examen

Jury

Jacques Bourgois	Professeur ENSMSE, St Etienne	Rapporteur
Jianguo Liu	Professeur Tsinghua University, Beijing	Rapporteur
Khalil Hanna	Professeur ENSC de Rennes	Examinateur
Sylvie Baig	Ing. Degrémont	Membre invité
Denise Blanc	MCF INSA Lyon	Examinatrice
Rémy Gourdon	Professeur INSA Lyon	Co-directeur de thèse
Jacques Méhu	Professeur PAST INSA Lyon	Co-directeur de thèse

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Environnementale de l'INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** INSA de Lyon : R.Gourdon	**Jean Marc LANCELIN** Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	**Gérard SCORLETTI** Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** INSA de Lyon : H.Charles	**Gundrun BORNETTE** CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** Secrétariat : Safia AIT CHALAL INSA de Lyon : M. Lagarde	**Didier REVEL** Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28, Avenue Doyen Lépine - 69500 BRON Tél : 04 72 68 49 09 - Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES**	**Johannes KELLENDONK** Université Claude Bernard Lyon 1 LIRIS – INFOMATHS Bâtiment Nautibus 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43.19.05 - Fax : 04 72 43 13 10 infomaths@bat710.univ-lyon1.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON**	**Pr. Jean-Yves BUFFIERE** Secrétaire : Mériem LABOUNE INSA de Lyon École Doctorale Matériaux Mériem LABOUNE Bâtiment Antoine de Saint-Exupéry 25bis Avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Tel : 04 72 43 71 70 Fax : 04 72 43 72 37 ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE**	**Pr. Philippe BOISSE** Secrétaire : Mériem LABOUNE INSA de Lyon École Doctorale MEGA Mériem LABOUNE Bâtiment Antoine de Saint-Exupéry 25bis Avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Tel : 04 72 43 71 70 Fax : 04 72 43 72 37 mega@insa-lyon.fr Site web : http://www.ed-mega.com
ScSo	**ScSo*** Sec : Viviane POLSINELLI INSA de Lyon : J.Y Toussaint	**Lionel OBADIA** Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

**ScSo : Histoire, Geographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Résumé

Des quantités importantes de cendres (4,12 million kg en France en 2008) sont issues de l'incinération des boues de station d'épuration. La valorisation de ces cendres comme matière première secondaire pour l'élaboration de matériau dans le domaine du bâtiment et des travaux publics (BTP) a été étudiée dans cette thèse.

La caractérisation physique et chimique des cendres et l'étude de leur réactivité ont révélé un comportement intermédiaire entre le ciment et le sable, proche du comportement de matériaux pouzzolaniques. Les tests de lixiviation réalisés sur les cendres ont montré qu'à l'exception du Se et du Mo, les éléments présents dans les cendres sont solubilisés à des concentrations inférieures aux seuils définis règlementairement pour les déchets inertes ou non-dangereux. Les liens entre la solubilisation des éléments et la minéralogie des matériaux ont été étudiés à travers la modélisation géochimique réalisée sous PhreeqC.

L'influence du taux de substitution du ciment par les cendres sur les propriétés mécaniques des matériaux a également été étudiée. L'indice d'activité à 28 jours de la cendre est conforme à la spécification de la norme EN 450-1. La résistance du mortier diminue quand le taux de substitution augmente à cause de la faible teneur en CaO dans les cendres et de l'apport supplémentaire d'eau nécessaire. Pour le béton avec un taux de substitution de 10 %, la résistance est comparable à celle du béton témoin. L'essai de durabilité des matériaux cimentaires incorporant les cendres révèle une forte diminution de résistance mécanique sous l'effet de la sollicitation au gel/dégel.

Une évaluation environnementale de ces matériaux a été réalisée par l'essai de lixiviation à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote. Les quantités relarguées cumulées des éléments polluants et des anions sont inférieures aux seuils sans impact environnemental, acceptables en construction aux Pays-Bas et en France.

Mots Clés : cendres de boues d'épuration, matière première secondaire, lixiviation, résistance mécanique, modélisation, pilote, matériau de construction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Abstract

High quantity (4.12 million kg in France in 2008) of ashes produces from the incineration of sewage sludge. The reutilization of these ashes as secondary raw materials in the building and public works was studied.

A physical, chemical, mineral, and behavioral characterization showed that the sewage sludge ash have an intermediate behavior between the cement and sand, near the pozzolan. Most elements had lower release rates than limited value of inert waste or non-hazardous waste, with the exception of the leachable fraction of Se and Mo. A relationship between solubilization of elements and mineralogy of materials were studied by modeling for phase identification of the ashes.

A technique part was studied to evaluate the influence of the residue (sewage sludge ash) on the mechanical properties of materials. The activity index of the ash met the specification of EN450-1 in 28 days. The strength of the mortar decreased when the substitution increased due to the high amount of water added and the low CaO content in the ash. For concrete with a substitution of 10%, the compression strength was comparable to the blank sample, and was satisfactory to the threshold of construction projects. However, the durability test showed a strong decrease of mechanical strength for the concrete containing the ashes after a freeze/thaw.

An assessment of environmental impacts associates with the observation of the leaching behavior of these materials. The leaching test at laboratory scale and pilot scale were investigated. The cumulative leaching quantities of each pollutant and anions were below the threshold, without significant environmental impact, acceptable for the construction in Netherlands en in France.

Key words: Sewage sludge ashes, secondary raw material, leaching, mechanical strength, modeling, pilot

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Ce n'est pas qu'il est difficile de remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail, mais il faut avouer que les formules sont nombreuses et que le choix des bons mots a toujours été pour moi difficile, en raison d'une certaine sensibilité personnelle. Entre vifs, sincères, profonds et je passe les obscures subtilités de la langue française, le choix de la formule de remerciements est difficile.

Je commencerais alors classiquement mais sincèrement par remercier ceux qui ont accepté de juger ce travail, à savoir les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Je tiens tout d'abord à remercier M. Jacques Bourgois, Professeur ENSMSE (St Etienne), et Jianguo Liu, Professeur Tsinghua University (Beijing), d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes directeurs de recherche, Monsieur Remy GOURDON, Professeur à l'INSA de Lyon, Monsieur Jacques MÉHU, Professeur à l'INSA de Lyon, et Madame Denise BLANC, Maître de conférence à l'INSA de Lyon, qui sans leurs confiance, patience et générosité, cette thèse n'aurait vu le jour. La pleine confiance qu'ils m'ont accordée dès l'admission au programme, m'a permis d'établir un plan de thèse. De plus, les conseils que Denise m'a divulgué tout au long de la rédaction, ont toujours été clairs et succincts, me facilitant grandement la tâche et me permettant d'aboutir à la production de cette thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le financement du DEGREMONT, et la collaboration avec le CSTB, l'EEDEMS…, et le financement du CSC pendant 42 mois.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame Nathalie DUMONT, Monsieur David LEBOUIL, et Monsieur Hervé PERIER-CAMBY pour les centaines d'analyses au laboratoire.

Je remercie Monsieur Mathieu GAUTIER, Madame Hélène METIVIER,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Monsieur Vincent CHATAIN, et Monsieur Mostafa BENZAAZOUA pour leurs relectures et corrections de cette thèse.

Merci également à mes collègues au laboratoire.

Salut aux thésards en cours ou en finition et courage.

Mes remerciements vont aussi à mes amis dans la vie, sans qui, ce n'est pas facile de rester et d'étudier dans un pays étranger.

Je tiens à exprimer mon immense gratitude à mes parents, mon frère et l'ensemble des mes proches, pour leur soutien permanent et leur encouragements tout au long de ces années, sans lesquels je n'aurais jamais mené à bien ce travail.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sommaire

Résumé ..... **I**

Abstract ..... **II**

Remerciements ..... **III**

Sommaire ..... **V**

Liste des figures ..... **XIII**

Liste de tableaux ..... **XVII**

Abréviations ..... **XIX**

Notation cimentaire ..... **XXI**

Glossaire ..... **XXIII**

1 Introduction **1**

2 Revue bibliographique **5**

2.1 Présentation des cendres de boues d'épuration 6

2.1.1 Origine des boues d'épuration 6

2.1.2 Production et caractérisation des cendres de boues d'épuration 7

1) Incinération des boues d'épuration 7

✧ Avantages de l'incinération 7

✧ Inconvénients de l'incinération 8

2) Production des cendres de boues d'épuration 8

3) Quantité de cendres de boues d'épuration produites 10

4) Caractéristiques des cendres d'incinération de boues d'épuration 12

✧ Caractéristiques chimiques 12

✧ Paramètres de dangers sanitaires et environnementaux liés aux caractéristiques intrinsèques des cendres 13

2.1.3 Statut des cendres de boues d'épuration en tant que déchets 14

2.2 Les filières de gestion des cendres de boues 16

2.2.1 Les différentes filières de valorisation des cendres 17

1) Valorisation des cendres pour leur teneur en phosphore 17

✧ Utilisation des phosphates des cendres en tant qu'engrais 17

✧ Production d'acide phosphorique 18

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2) Utilisation en tant que matériau de recouvrement ou de revêtement dans les centres de stockage 19

3) Utilisations des cendres en tant que produits ou additifs de traitement 19

✧ Stabilisation de sol de fondation 19

✧ Utilisation dans le domaine du traitement des effluents liquides 20

4) Valorisation des cendres en tant que matières premières secondaires 20

✧ Valorisation des cendres dans les produits céramiques 21

✧ Valorisation des cendres comme filler minéral dans les revêtements bitumineux . 22

✧ Valorisation des cendres en granulats de faible densité 23

✧ Fabrication de matériaux légers à base de cendres 24

2.2.2 Valorisation des cendres dans le domaine de la construction 25

1) Influence de différents paramètres sur l'incorporation des cendres dans des produits de construction 26

✧ Forme des particules 26

✧ Granulométrie des cendres 27

✧ Activité pouzzolanique des cendres 27

✧ Teneur en soufre des cendres 27

✧ Évolution avec le temps d'hydratation 28

✧ Influence des éléments traces 28

2) Réutilisation des cendres dans des produits de types « béton » 29

2.3 Le béton 30

2.3.1 Les constituants du béton 30

2.3.2 Classes d'exposition des bétons 34

2.3.3 Classes de consistance du béton frais 36

2.3.4 Classes de résistance à la compression des bétons durcis 37

2.3.5 Influence des composants du béton sur ses propriétés 38

2.3.6 Les matériaux pouzzolaniques 40

2.4 Principes et méthodes de l'évaluation environnementale 43

2.4.1 Cadre général : Norme ENV 12-920 43

2.4.2 Les différents tests de lixiviation 45

1) Test d'extraction sans renouvellement du lixiviant 46

✧ Essais d'extraction agitée 46

✧ Essais d'extraction non-agitée 46

✧ Essais d'extraction chimique séquentielle 47

✧ Essais d'accumulation de concentration 47

2) Test dynamique avec renouvellement de lixiviant 47

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

✧ Essais avec renouvellement périodique du lixiviant 48
✧ Essais de lixiviation avec renouvellement continu du lixiviant 48
✧ Essais de percolation 49
✧ Tests de Soxhlet 50

2.5 Revue de littérature sur la modélisation des processus de lixiviation 53
2.5.1 Généralités sur la modélisation et les modèles 53
2.5.2 Vue holistique des modèles géochimiques 55
2.5.3 Typologie des modèles géochimiques 55
1) Modèles de spéciation-solubilité 56
2) Modèles de réaction 57
3) Modèles de bilan massique inverse 57
4) Modèles couplés réaction/transport 58

2.6 Bilan et objectifs de nos recherches 58

3 Matériels et méthodes 61

3.1 Les cendres d'incinération de boue 63

3.2 Caractérisation des cendres 64
3.2.1 Caractérisation physique 64
1) Taux d'humidité 64
2) Masse volumique et porosité 64
3) Granulométrie 65
3.2.2 Caractérisation chimique 66
1) Contenu total 66
✧ ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) 66
✧ CI (Chromatographie Ionique) 67
2) Fluorescence des rayons X (FRX) 67
3) Matière organique 68
3.2.3 Caractérisation minéralogique 69
3.2.4 Caractérisation du comportement au contact de phases aqueuses 69
1) Disponibilité des polluants en fonction du pH - CNA (Capacité de Neutralisation Acide) 69
2) Mobilisation des polluants par lixiviation 70

3.3 Evaluation technique de l'utilisation des cendres de boue dans des produits de construction 70
3.3.1 Formulation et fabrication des matériaux 71

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

1) Éprouvettes de mortiers 71
2) Éprouvettes de bétons 73
3.3.2 Essais de résistances mécaniques 76
1) Résistance en flexion 76
2) Résistance à la compression 77
✧ Résistance à la compression des éprouvettes de mortier 4×4×16 cm^3 77
✧ Résistance à la compression des éprouvettes de béton cylindriques 11×22 78
3) Récapitulatif des essais réalisés 79
3.3.3 Essais de durabilité – test de résistance au gel/dégel 79
3.4 Évaluation environnementale de l'utilisation des cendres d'incinération de boue dans des produits de construction 80
3.4.1 Lixiviations à l'échelle du laboratoire 81
1) CNA des matériaux de construction 81
2) Lixiviation sur monolithes 81
3.4.2 Essai de lixiviation à l'échelle pilote 82
1) Fabrication d'un mur pilote 82
2) Mise en œuvre de l'essai de lixiviation à l'échelle pilote 83
3.5 Modélisation du comportement à la lixiviation 86
3.5.1 Modélisation géochimique sous PhreeqC 86
3.5.2 Méthode utilisée pour la modélisation du comportement à la lixiviation des matériaux 88
1) Base de données 88
2) Détermination de l'assemblage minéral 88
3) Hypothèses de modélisation 90
4) Structure du modèle sous PhreeqC 90
3.6 Récapitulatifs des paramètres analysés 91
4 Caractérisation approfondie des cendres d'incinération de boues de STEP utilisées 95
4.1 Caractérisation physique 96
4.1.1 Taux d'humidité 96
4.1.2 Masse volumique et porosité 96
4.1.3 Granulométrie 97
4.2 Caractérisation chimique des cendres 99
4.2.1 Contenu total en éléments – dissolution à l'eau régale 99
4.2.2 Contenus en éléments des cendres mesurés par fluorescence des rayons

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

X (FRX) 102
4.2.3 Matière organique 104

4.3 Caractérisation minérale 105

4.4 Caractérisation comportementale 107

4.4.1 Disponibilité des polluants par lixiviation 107
4.4.2 Disponibilité des polluants en fonction du pH - ANC (Capacité de neutralisation acide) 110
1) Capacité de neutralisation acide 110
2) Solubilisation des éléments dépendant du pH 111
✧ Les éléments non disponibles 111
✧ Les éléments solubles en milieu basique 112
✧ Les éléments solubles en milieu acide 114
✧ Les éléments solubles sur toute la gamme de pH 116
✧ Les anions 119

4.5 Modélisation du comportement à la lixiviation – identification de l'assemblage minéral des cendres 120

4.5.1 Identification de l'assemblage minéral représentant les cendres 121
4.5.2 Simulation du test ANC à partir de l'assemblage minéral identifié 125

4.6 Synthèse des résultats de caractérisations des cendres de boues d'épuration . 128

5 Évaluation technique des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction 131

5.1 Détermination de l'indice d'activité de la cendre 132

5.2 Détermination du taux de substitution optimal du ciment par les cendres 133

5.3 Utilisation des cendres dans des produits de construction 136

5.3.1 Béton prêt à l'emploi 137
1) Résistance à la compression 137
2) Essais de durabilité au gel/dégel 139
5.3.2 Bloc-Béton 140

5.4 Synthèse des résultats d'évaluation technique de la valorisation des cendres dans des produits de construction 141

6 Évaluation environnementale des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction 143

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

6.1 Essais sur éprouvettes de béton prêt à l'emploi à l'échelle du laboratoire.....144

6.1.1 Caractérisation des matériaux de type BPE 144

1) Caractérisation minéralogique.....144

2) Caractérisation indirecte des BPE-CLF - test ANC 147

3) Modélisation du comportement chimique de BPE-CLF – identification de l'assemblage minéral.....149

6.1.2 Lixiviation sur monolithe NF EN 15863 153

1) pH et conductivité 154

2) Lixiviations des éléments.....155

✧ Éléments non relargués 155

✧ Éléments mobilisés 155

6.1.3 Interprétation des résultats de lixiviation – Quantités cumulées relarguées – comparaison aux valeurs seuils du guide SETRA.....164

6.2 Essais sur éprouvettes de bloc béton à l'échelle du laboratoire 167

6.2.1 Lixiviation sur monolithe NF EN 15863 168

1) pH et conductivité 168

2) Lixiviation des éléments.....169

✧ Éléments non relargués 169

✧ Éléments relargués 169

6.2.2 Interprétation des résultats de lixiviation – Quantités cumulées relarguées – comparaison aux valeurs seuils du guide SETRA.....174

6.3 Évaluation environnementale à l'échelle pilote 176

6.3.1 Suivi physico-chimique 177

1) Volumes cumulés.....177

2) Évolution du pH des eaux de ruissellement et de fondation.....178

3) Évolution de la conductivité.....179

6.3.2 Lixiviation des éléments 180

6.3.3 Concentrations relarguées cumulées.....186

7 Conclusions et perspectives.....189

Références bibliographiques.....196

Annexes.....i

Annexe 1 : Les différents types de ciment (extrait de la norme NF EN 197-1, article 6, tableau 1) iii

Annexe 2 : Résultats de l'ANC des cendres (14429) (mg·kg^{-1}).....v

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 3 : Résultats de la lixiviation des cendres (NF EN 12457) (mg·L^{-1}) vi

Annexe 4 : Code PhreeqC pour la simulation du test ANC des cendres vii

Annexe 5 : Code PhreeqC pour la simulation du test ANC du béton contenant les cendres x

Annexe 6 : Résultats de l'ANC de béton contenant les cendres (mg·L^{-1}).....xii

Annexe 7 : Résultats des tests des résistances des mortiers xiii

Annexe 8 : Résultats de la lixiviation des bétons prêts à l'emploi et bloc de béton (mg·L^{-1}).....xiv

Annexe 9 : Résultats de la lixiviation des murs pilotes.....xvi

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Liste des figures

Figure 2.1 Schéma général de production des cendres de boues d'épuration dans un incinérateur. 9
Figure 2.2 Répartition du devenir des boues d'épuration en France en 2008 [Eurostat, 2011 b-e ;]. 10
Figure 2.3 Quantités de boues d'épuration produites en 2004 (boues séchées). 11
Figure 2.4 Pourcentages de boues traitées en France (toutes filières confondues) et pourcentages de boues traitées par incinération en France. 11
Figure 2.5 Quantités estimées des cendres de boues issues de l'incinération de boues en France. 12
Figure 3.1 Les trois volets de caractérisation développés pour l'évaluation du scénario de valorisation considéré. 62
Figure 3.2 Aspect des cendres d'incinération de boues utilisées. 63
Figure 3.3 Mesure de la résistance à la flexion pour des éprouvettes. 76
Figure 3.4 Mesure de la résistance à la compression 77
Figure 3.5 Essais de résistance mécanique en compression sur une éprouvette de béton [CSTB, 2010]. 78
Figure 3.6 Schéma de l'essai de lixiviation dynamique sur une éprouvette de béton. 82
Figure 3.7 Schéma du mur pilote incorporant des cendres. 83
Figure 3.8 Système de fondation du mur pilote. 84
Figure 3.9 Système d'arrosage dynamique du mur pilote. 85
Figure 4.1 Granulométrie d'échantillon de cendre de boue d'épuration. 97
Figure 4.2 Diagramme ternaire de Keil-Rankin CaO+MgO - SiO_2 - Al_2O_3+Fe_2O_3. 104
Figure 4.3 ACD et ATG pour cendres de boues d'épuration 105
Figure 4.4 Spectre de DRX de la cendre de boue d'épuration. 106
Figure 4.5 Concentrations dans l'éluat et les contenus totaux des éléments dans les cendres. 108

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 4.6 Comparaison des concentrations relarguées lors de l'essai de lixiviation et des seuils relatifs à la mise en décharge. 109
Figure 4.7 Capacité de neutralisation acide et basique. 110
Figure 4.8 Solubilisation de l'Al, du Cr et du V en fonction du pH. 112
Figure 4.9 Solubilisation du B, du Cu et du Zn en fonction du pH. 115
Figure 4.10 Solubilisation du Se, du Sr et du Mo en fonction du pH 116
Figure 4.11 Solubilisation des sulfates et des chlorures en fonction du pH. 119
Figure 4.12 Concentrations expérimentale et simulée des éléments en fonction du pH pour les cendres de lit fluidisé. 127
Figure 4.13 Présence des principales phases minérales contenant du calcium en fonction du pH. 128
Figure 5.1 Éprouvettes de mortiers – taux de substitution 0 % (éprouvette témoin) et 30 %. 133
Figure 5.2 Résistances à la flexion de mortiers à différents taux de substitution du ciment par les cendres. 134
Figure 5.3 Résistances à la compression de mortiers à différents taux de substitution du ciment par les cendres. 134
Figure 5.4 Éprouvette de béton – formulation BPE-T. 137
Figure 5.5 Résistances à la compression des bétons prêts à l'emploi 137
Figure 5.6 Résistances des bétons sans vieillissement et avec vieillissement. 139
Figure 5.7 Résistances à la compression des blocs bétons 141
Figure 6.1 Diffraction des Rayons X du béton prêt à l'emploi-Témoin (BPE-T). 145
Figure 6.2 Diffraction des Rayons X du béton prêt à l'emploi contenant les cendres (BPE-CLF). 145
Figure 6.3 Capacité de neutralisation acide du béton contenant les cendres (BPE-CLF). 147
Figure 6.4 Évolution de la concentration de différents éléments en fonction du pH pour le BPE-CLF. 148
Figure 6.5 Courbes de solubilisation expérimentale et simulée pour le BPE-CLF. .. 153
Figure 6.6 1 Évolutions du pH et de la conductivité des éluats lors de l'essai de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

lixiviation sur monolithes des BPE-T et BPE-CLF. 154
Figure 6.7 Concentrations relarguées de l'Al, du Ca et du Fe au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF. 156
Figure 6.8 Concentrations relarguées du K, du Sr et du Si au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF. 158
Figure 6.9 Concentrations relarguées du Mg et du S au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF.....158
Figure 6.10 Concentrations relarguées du Cr et du Zn au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF.....159
Figure 6.11 Concentrations relarguées du Cr et du Zn au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF – représentation en échelle log-log. 161
Figure 6.12 Concentrations relarguées des sulfates et des chlorures au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF. 162
Figure 6.13 Concentrations relarguées des sulfates et des chlorures au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF – représentation en échelle log-log.....163
Figure 6.14 Quantités relarguées cumulées des différents éléments lors de l'essai de lixiviation sur monolithe des formulations de type BPE à L/S = 10 l/kg. 167
Figure 6.15 Évolutions du pH et de la conductivité des différents éluats lors de l'essai des lixiviations sur monolithe pour les blocs de béton 168
Figure 6.16 Évolution des concentrations en différents éléments lors de la lixiviation sur monolithes des matériaux BB-T et BB-CLF. 170
Figure 6.17 Évolution des concentrations en sulfates et en chlorures lors de la lixiviation sur monolithes des matériaux BB-T et BB-CLF. 171
Figure 6.18 Évolution des concentrations en chrome et en zinc lors de la lixiviation sur monolithes des matériaux BB-T et BB-CLF. 172
Figure 6.19 Concentrations relarguées du Cr et du Zn au cours de l'essai de lixiviation des BB-T et BB-CLF – représentation en échelle log-log. 173
Figure 6.20 Concentrations relarguées des sulfates et des chlorures au cours de l'essai de lixiviation des BB-T et BB-CLF – représentation en échelle log-log.....173
Figure 6.21 Quantités relarguées cumulées des différents éléments lors de l'essai de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

lixiviation sur monolithe des formulations de type BB à L/S = 10 l/kg. 175
Figure 6.22 Photo du mur pilote et système de lixiviation. 177
Figure 6.23 Évolution des volumes cumulés des eaux de fondation et de ruissellement collectées. 178
Figure 6.24 Évolution du pH des eaux de fondation et de ruissellement collectées..178
Figure 6.25 Évolution de la conductivité des eaux de fondation et de ruissellement collectées. 179
Figure 6.26 Évolution des concentrations du Ca, du Mg, du Sr, du Si, du K, du S, des ions SO_4^{2-} et Cl^- dans les eaux de fondation et de ruissellement pour les murs pilote T et C. 182
Figure 6.27 Evolution des concentrations du Cu, du Zn, de l'Al, du Cr et du Mo dans les eaux de fondation et de ruissellement pour les murs pilote T et C. 183
Figure 6.28 Comparaison de l'évolution des concentrations en Al et en Zn dans les eaux de fondation et de ruissellement pour le mur pilote C. 186

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Liste de tableaux

Tableau 2.1 Seuils « préparation » de l'annexe II de la directive 91/689/CEE pour différents éléments. 15
Tableau 2.2 Réactions d'hydratation du ciment. 31
Tableau 2.3 Classes d'exposition des bétons selon la norme NF EN 206-1. 35
Tableau 2.4 Classes de consistance des bétons. 37
Tableau 2.5 Classes de résistance à la compression pour les bétons. 38
Tableau 2.6 Les différents tests de lixiviations. 50
Tableau 3.1 Formulations des différentes éprouvettes de mortiers utilisées pour la détermination du taux de substitution optimal. 72
Tableau 3.2 Formulations des éprouvettes de mortiers utilisées pour la détermination de l'indice d'activité. 73
Tableau 3.3 Formulations des différentes éprouvettes de béton (en $kg \cdot m^{-3}$). 74
Tableau 3.4 Essais mécaniques réalisés dans le cadre de l'étude. 79
Tableau 3.5 Intervalles de temps applicables au prélèvement des éluats. 82
Tableau 3.6 Définition des mots-clés de PhreeqC utilisés dans cette étude. 90
Tableau 3.7 Récapitulatif des paramètres analysés. 91
Tableau 4.1 Masse volumique réelle et apparente des différents matériaux utilisés dans cette étude. 96
Tableau 4.2 Contenu total en éléments dans la cendre. 100
Tableau 4.3 Résultats de FRX. 102
Tableau 4.4 Phases cristallisées dans les cendres analysées par DRX. 106
Tableau 4.5 Spéciation du molybdène en solution en fonction du pH et de son activité. 118
Tableau 4.6 Réactions et constantes d'équilibres utilisées pour les calculs géochimiques. 121
Tableau 4.7 Assemblage minéral représentatif des cendres 123

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 5.1 Indice d'activité des cendres à 28 jours et à 90 jours de cure. 132

Tableau 6.1 Assemblage minéral représentatif du BPE-CLF 150

Tableau 6.2 Quantités cumulées relarguées pour les différents éléments au cours de la lixiviation des éprouvettes de type BPE-T et BPE-CLF. 165

Tableau 6.3 Quantités cumulées relarguées pour les différents éléments au cours de la lixiviation des éprouvettes de type BB-T et BB-CLF. 174

Tableau 6.4 Quantités cumulées relarguées pour les différents éléments au cours de la lixiviation des murs pilotes. 187

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Abréviations

ACD	Analyse calorimétrique différentielle
ACI	American Concrete Institute
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AFNOR	Association Française de Normalisation
ANC	Capacité de Neutralisation Acide
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Analyse thermogravimétrique
BB	Bloc Béton
BPE	Béton prêt à l'emploi
BS	British Standard
BTP	Bâtiments et Travaux Publiques
CBR	California Bearing Ratio
CCAA	Cement concrete and Aggregates Australia
CEN	Comité Européen de Normalisation
CEE	Communauté Économique Européenne
CFB	Circulating Fluidized Bed
CI	Chromatographie Ionique
CNS	Chinese national standard
CLF (ou C)	Cendre de lit fluidisé
CPZ	Ciment pouzzolanique
CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
DM	Dry matter (matière sèche)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer
EN	European normalization
ENTPE	Ecole Nationale des Travaux Publiques de l'Etat

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

EP TOX	Extraction Procedure Toxicity Test
FRX	Fluorescence des rayons X
ICP-AES	Inductived Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
ISO	Organisation internationale de normalisation
ISSA	Incinerator sewage sludge ash
L/S	Rapport Liquide/Solide en $L.kg^{-1}$
LCAI	Laboratoire de Chimie Analytique Industrielle
LD	Limite de Détection
LGCIE	Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale
Llnl	Lawrence Livermore National Laboratory
MSW	Municipal Solid Waste
NEN	Nederlands Normalisatie-instituut
NF	Norme francaise
PIDS	Polarization Intensity Differential Scattering
RASH2	Rhône Alpes - Shanghai
RPT	Résidus de Procédé Thermique
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
STEP	Station d'épration
T	Témoin
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TLM	Test de Lixiviation sur Monolithe
WET	Waste Extraction Test
WILT	Waste interface leach test

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Notation cimentaire

Notation utilisée pour définir la composition des phases minérales courantes dans les ciments anhydres et hydratés.

C représente CaO, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$, $H=H_2O$, et $\overline{S}=SO_4^{2-}$

À titre d'exemple :

C-S-H	Silicate de Calcium Hydraté
AFm/AFt	Familles d'Aluminates et de Ferrites de calcium

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Glossaire

Activité pouzzolanique : Une réaction pouzzolanique est une réaction caractérisée par une attaque lente de la silice et de l'alumine amorphes des pouzzolanes par l'hydroxyde de calcium (portlandite).

AFm : Phase aluminate ferrite monosubstituée : **AFt** : Phase aluminate ferrite trisubstituée.

Amorphe (phase) : Une phase minérale est dite amorphe lorsque sa structure microscopique n'est pas organisée de manière régulière, contrairement à celle des phases cristallisées.

California Bearing Ratio : Test de pénétration pour l'évaluation de la résistance mécanique des sous-couches routières et de la couche de base, décrites dans les normes de l'ASTM.

Ciment Portland : Liants hydrauliques composés principalement de silicates de calcium hydrauliques qui font prise et durcissent en vertu d'une réaction chimique à l'eau appelée hydratation.

Eau régale : Mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentrés (2 ou 3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 d'acide nitrique).

Élément : Forme élémentaire indivisible dont la combinaison linéaire permet de représenter l'ensemble des systèmes chimiques.

Espèce : Combinaison linéaire d'éléments correspondant aux différentes formes (solide, soluté, gaz…) sous lesquelles chaque élément peut se trouver dans un système chimique.

Essai Marshall (EN 12697-34) : L'essai Marshall consiste en la fabrication

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

d'éprouvettes de mélanges hydrocarbonées par compacteur à impact selon un processus déterminé. Les éprouvettes sont ensuite soumises à un test de compression suivant une génératrice dans des conditions définies.

Impact (environnemental) : Modification de l'environnement, négative ou bénéfique, résultant totalement ou partiellement des activités, produits ou services d'un système donné.

Indice d'activité : L'indice d'activité consiste à comparer la résistance d'un mortier témoin à un mortier incorporant des cendres à hauteur de 25 % (taux de substitution du ciment par les cendres).

Indice de saturation : L'indice de saturation d'un minéral représente l'écart entre la concentration mesurée et la concentration à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, lorsque l'indice de saturation est proche de 0, cela signifie qu'il est en équilibre avec le lixiviat.

Lixiviation : Solubilisation des éléments contenus dans un solide lors de sa mise en contact avec un solvant (ici, l'eau).

Modélisation : Description d'un phénomène, d'un processus ou d'un système, en vue d'en étudier le fonctionnement par simulation.

Monolithe : Matrice solide constituée d'un seul bloc.

Particules des minéraux actives (silice actif, etc) : Granulats qui réagissent avec les composés basiques du ciment. Cette réaction existe généralement pour les bétons durs, caractéristiques néfastes.

Pouzzolanes : Produits regroupant des produits naturels ou industriels qui ne sont pratiquement constitués que de silice vitreuse.

Résistance mécanique : Une discipline particulière de la mécanique des milieux continus permettant le calcul des contraintes et déformations dans les structures des différents matériaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Scénario : Description d'un ensemble de conditions (géométrique, géotechnique, climatique, hydrique…) normales et exceptionnelles pertinentes pour une situation particulière d'élimination ou d'utilisation des déchets (EN 12920).

Ténacité : Capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure ; cela s'oppose à la fragilité. L'essai mécanique de ténacité consiste à solliciter une éprouvette pré-entaillée sur laquelle on amorce une fissure, par fatigue.

Valorisation : Action qui, comme le réemploi ou le recyclage, vise à obtenir des matières premières, des matériaux ou de l'énergie à partir de déchets.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

1 Introduction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

1 Introduction

De plus en plus de pays industrialisés mettent en œuvre des approches alternatives à la mise en décharge des boues. Une technique alternative est l'incinération de celles-ci boues. Cette incinération peut être réalisée dans un four en lit fluidisé. Les cendres alors obtenues constituent un sous-produit pulvérulent présentant un certain nombre de caractéristiques qui les rendent valorisables. Une voie possible de valorisation est leur utilisation en tant que matières premières secondaires dans le domaine de la construction et des travaux publics, domaine par ailleurs très grand consommateur de matériaux.

Dans ce cadre, un programme de recherche appelé « RASH2 », à savoir Rhône-Alpes – Shangai 2ème partie) a été mis en place. Ce programme a réuni plusieurs partenaires, à savoir la Société DEGREMONT, la région Rhône-Alpes et la ville de Shanghai. Du point de vue académique, les partenaires étaient l'ENTPE et le Laboratoire de Génie civil et Ingénierie environnementale de l'INSA de LYON. L'objectif global du programme était l'optimisation de la gestion des déchets solides produits sur un territoire urbain et industriel comme nouvelles sources de matières premières secondaires et d'énergie. Ce programme devait être appliqué aux territoires de la ville de Shanghai et de la région Rhône-Alpes.

Dans le cadre de ce programme, la présente étude a porté uniquement sur l'application en Région Rhône-Alpes. Le déchet étudié est constitué par des cendres d'incinération en lit fluidisé de boues d'une station d'épuration Rhône-Alpine qui ne traite que des effluents urbains. L'utilisation de ce déchet en tant que matières premières secondaires dans le domaine de la construction a été explorée. Les cendres issues de cette STEP sont des matériaux présentant des propriétés hydrauliques et ne contenant pas de fortes concentrations en métaux lourds. Ainsi, le scénario envisagé est l'incorporation de ces cendres en tant que liant de substitution dans un béton prêt à l'emploi ou un bloc de béton.

L'objectif principal de nos recherches est de déterminer si ces cendres sont utilisables dans les scénarios envisagés dans des conditions de respect des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

spécifications techniques et de l'environnement. Les travaux ont été divisés en trois volets principaux :

- Tout d'abord, une caractérisation des cendres a permis de vérifier que ce déchet répondait bien aux différents critères d'usage de la profession (cahier des charges).

- Dans un deuxième temps, une évaluation technique a été mise en œuvre. Pour cela, les caractéristiques mécaniques des matériaux incorporant des cendres ont été mesurées.

- Enfin, une évaluation environnementale sur les matériaux à travers notamment, l'étude de la lixiviation des métaux, a été conduite à différentes échelles (laboratoire et pilote).

Le manuscrit est divisé en 5 parties.

Une revue bibliographique (**chapitre 2**) qui comprend une présentation générale des cendres issues de l'incinération de boues de station d'épuration ainsi que les filières de gestion envisageables pour ces cendres de boues. Les généralités concernant la chimie et les caractéristiques techniques des bétons sont présentées. Les différentes méthodes d'évaluation environnementale sont ensuite rapidement présentées. Les différentes étapes de la méthode retenue, l'EN 12920, sont détaillées. Afin de réaliser toutes les étapes de cette méthode, la modélisation du scénario doit être réalisée. C'est pourquoi, une présentation des modèles a également été proposée.

Le **chapitre 3** présente le matériel et les méthodes utilisés dans cette étude. Cette partie décrit les méthodes utilisées pour la caractérisation des cendres, les essais réalisés pour la détermination de la meilleure formulation, ainsi que pour l'étude de la faisabilité technique des scénarios envisagés. Enfin, les essais réalisés pour caractériser les matériaux obtenus et mesurer leurs éventuels impacts sur l'environnement sont décrits.

Le **chapitre 4** répond au premier objectif de l'étude, à savoir la caractérisation des cendres. C'est pourquoi, dans ce chapitre, sont présentés les résultats obtenus lors

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

des analyses physico-chimique, minérale et comportementale des cendres.

Dans le **chapitre 5**, les résultats des essais réalisés pour confirmer la formulation des matériaux incorporant des cendres, ainsi que les essais permettant de confirmer la faisabilité technique du scénario sont présentés.

Enfin, le **chapitre 6** répond au troisième objectif de l'étude. Il présente les résultats obtenus lors de l'évaluation environnementale. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'impact éventuel sur l'environnement des matériaux incorporant les matières premières secondaires (les cendres). Des essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote ont été réalisés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2 Revue bibliographique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.1 Présentation des cendres de boues d'épuration

2.1.1 Origine des boues d'épuration

Les quatre grandes familles d'eaux usées sont les suivantes [Degrémont, 1989] :

- Les eaux domestiques : elles comprennent les eaux usées ménagères (lavabos, douches, lavage du linge, de la vaisselle, des sols,..), et les eaux-vannes (toilettes).
- Les eaux du service public : elles sont utilisées pour le lavage des rues et des caniveaux ;
- Les eaux industrielles : leur débit et leur nature varient avec l'activité et l'équipement de chaque établissement ; elles reçoivent un prétraitement sur le site industriel si elles contiennent des matières polluantes particulières et peuvent ensuite éventuellement rejoindre la station d'épuration ;

De plus, si le réseau d'assainissement est unitaire, la station reçoit également :

- Les eaux pluviales : elles ruissellent sur les chaussées et se chargent des impuretés atmosphériques, de sable, de terre, d'hydrocarbures, de déjections animales, de résidus divers.

En station d'épuration, les traitements biologiques des eaux usées, conduisent à la multiplication de microorganismes qui se développent en consommant la charge organique. Le traitement produit une eau épurée de sa charge carbonée, et des boues riches en microorganismes collectées par sédimentation de l'effluent traité. Ces boues dites biologiques peuvent être pour partie recyclées dans le bassin d'aération (système à boues activées), le reste éventuellement mélangé avec les boues primaires collectées par sédimentation des eaux usées brutes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.1.2 Production et caractérisation des cendres de boues d'épuration

1) Incinération des boues d'épuration

Plusieurs filières peuvent être envisagées pour la gestion des boues d'épuration, telles que l'épandage après chaulage, le stockage en centre d'enfouissement technique, la digestion anaérobie, le compostage, l'incinération..

L'incinération correspond à un traitement thermique à haute température en présence d'un excès d'air [Sabbas et al, 2003]. La technologie en lit fluidisé est utilisée pour optimiser l'incinération des boues d'épuration. Les résidus solides générés sont les cendres d'incinération et les résidus d'épuration des fumées.

✧ **Avantages de l'incinération**

- Réduction du volume des boues

Le volume des boues peut être réduit jusqu'à 90 % et la réduction massique est d'environ 60 % [Bridgewater et Lidgren, 1981]. En effet, au cours de la combustion, non seulement l'eau est évaporée, mais la quasi-totalité de la matière organique est brûlée. Ainsi, les matières résiduelles sont essentiellement minérales et doivent être gérées à l'issue de l'incinération. Les principaux avantages sont la réduction d'espace de stockage nécessaire, des économies de transport, *etc*.

- Réduction des nuisances

L'incinération étant un processus très oxydatif, les émissions potentielles d'odeurs sont moindres que, par exemple, dans les filières de dépôt en centre de stockage direct sans prétraitement préalable ou les filières de traitement biologique. De plus, l'incinération permet de réduire, voire de supprimer la production de lixiviats par rapport à la filière de stockage.

- Désinfection

L'incinération détruit les parasites et les microorganismes éventuellement

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

pathogènes présents dans les boues de station d'épuration.

✧ **Inconvénients de l'incinération**

- Génération de sous-produits

En revanche, l'incinération génère des effluents gazeux qui doivent être épurés avant rejet, ainsi que des résidus solides minéraux

- Coûts et investissements

Bien que l'incinération soit largement mise en œuvre, elle est aussi très controversée [Kopel, 1993]. L'inconvénient principal est d'être le coût de cette filière (sauf dans le cas où une récupération d'énergie est mise en œuvre). Par ailleurs, ce n'est pas une méthode d'élimination totale des déchets avec la cendre résiduelle qui doit être gérée.

2) Production des cendres de boues d'épuration

La cendre de boues d'épuration est un sous-produit de la combustion des boues déshydratées dans un incinérateur [Saikia et al, 2006; Van de Velden et al, 2008]. Le schéma de principe général de production des cendres est représenté Figure 2.1 :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

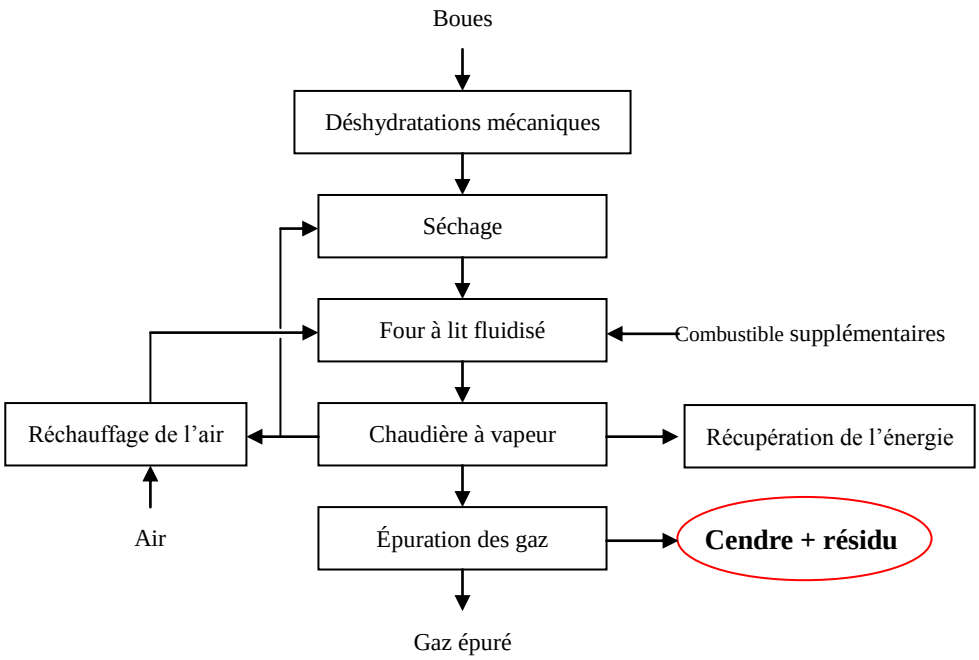


Figure 2.1 Schéma général de production des cendres de boues d'épuration dans un incinérateur.

Dans une première étape, les boues d'épuration sont déshydratées mécaniquement, par exemple par centrifugation ou filtration (filtre-presse, ou filtre-presse à bande). Ceci permet d'atteindre une teneur en eau de l'ordre de 70 à 85 % de la masse brute [Nakamura et al, 2002].

En effet, l'efficacité de l'incinération dépend du pouvoir calorifique des boues, lui-même fonction de leur teneur en eau. Généralement, la teneur en eau de la boue déshydratée mécaniquement est trop élevée pour que l'incinération soit réalisable directement. Ainsi, quelques mesures ou précautions doivent être prises. Il s'agit du préchauffage de l'air de combustion, de l'ajout de combustible d'appoint (par exemple fuel, gaz, charbon, combustibles secondaires, biomasse) et/ou du séchage thermique partiel de la boue.

Les boues sont incinérées à une température de l'ordre de 900 °C. En aval de la chaudière à vapeur qui permet la récupération d'énergie, les gaz de combustion sont refroidis et traités. La vapeur produite dans la chaudière peut être utilisée pour la

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

production d'électricité, le chauffage des locaux de la station d'épuration, pour le séchage thermique des boues avant leur entrée dans le four et / ou pour préchauffer l'air de combustion.

Les gaz de combustion refroidis dans la chaudière à vapeur sont traités avant leur rejet dans l'atmosphère.

Ainsi, deux résidus solides principaux sont produits au cours de l'incinération des boues : les cendres d'incinération qui sont récupérées sous le four et les résidus d'épuration des fumées d'incinération issues du traitement des gaz. Ces deux résidus doivent subir des post-traitements permettant leur stockage ultime ou éventuellement leur valorisation.

La répartition du devenir des cendres de boues d'épuration en France en 2008 est montrée dans la Figure 2.2.

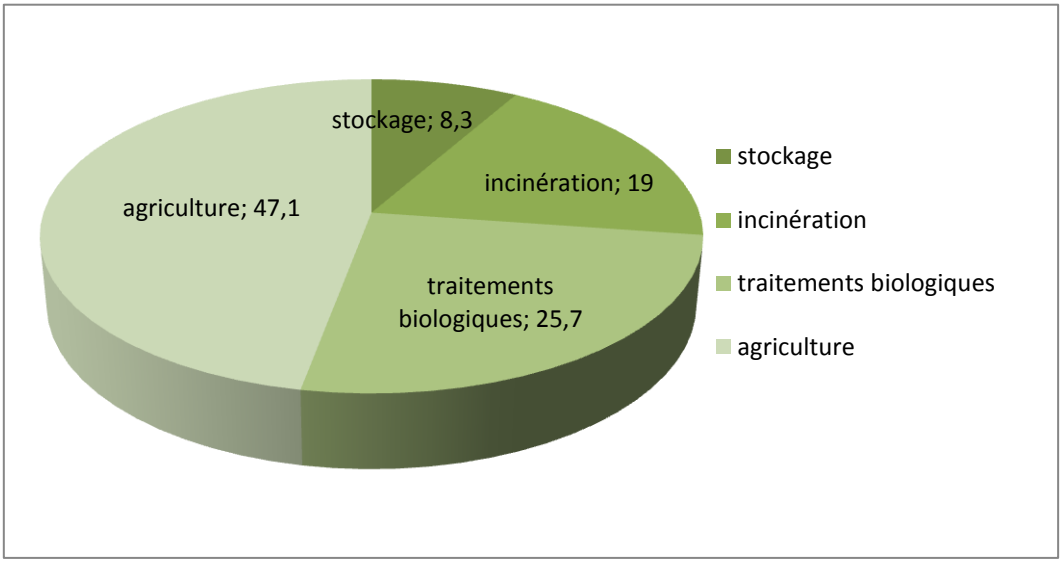


Figure 2.2 Répartition du devenir des boues d'épuration en France en 2008 [Eurostat, 2011 b-e ;].

3) Quantité de cendres de boues d'épuration produites

L'augmentation des volumes d'eaux usées traitées en station d'épuration et la généralisation de systèmes poussés d'épuration des fumées ont augmenté les quantités de cendres produites par l'incinération des boues.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les quantités de boues produites en France et en Chine sont indiquées Figure 2.3 [Eurostat, 2011a; ADEME, 2007], tandis que la Figure 2.4 montre le pourcentage de boues d'épuration traitées (toutes filières confondues) et parmi cela, la part qui est traitée en incinération en France [Eurostat, 2011 a-f].

Soulignons qu'en Chine, l'incinération des boues n'est réalisée que depuis 2009. Actuellement, il y a moins de dix incinérateurs pour les boues sur tout le territoire chinois, donc il n'y a pas de données sur le pourcentage d'incinération de boues d'épuration.

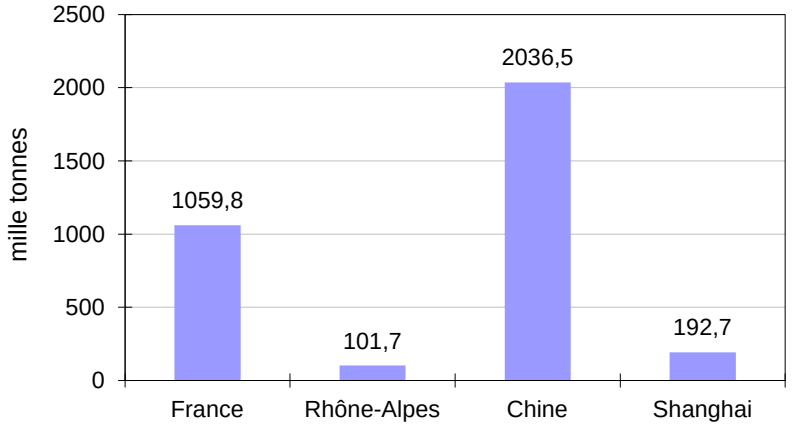


Figure 2.3 Quantités de boues d'épuration produites en 2004 (boues séchées).

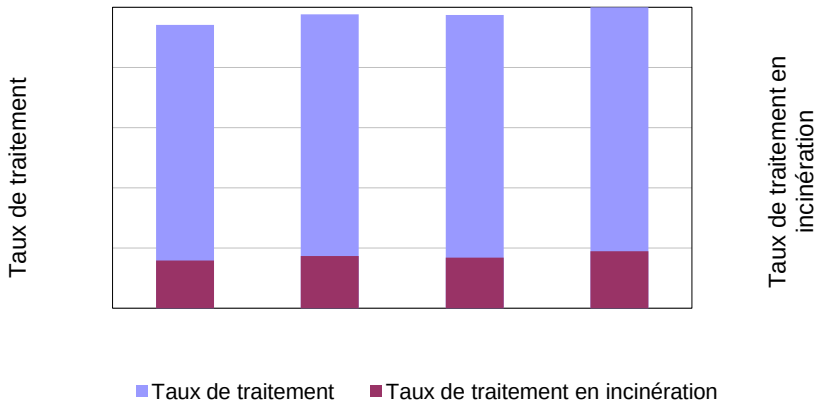


Figure 2.4 Pourcentages de boues traitées en France (toutes filières confondues) et pourcentages de boues traitées par incinération en France.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les quantités de cendres volantes générées au cours de l'incinération des boues sont de l'ordre de 2 à 3 % en masse de la quantité de boues introduites dans l'incinérateur [Rand et al, 2000]. La Figure 2.5 représente les quantités de cendres générées en France. Les quantités sont estimées en partant de l'hypothèse basse, à savoir 2% de la masse sèche de boues incinérées.

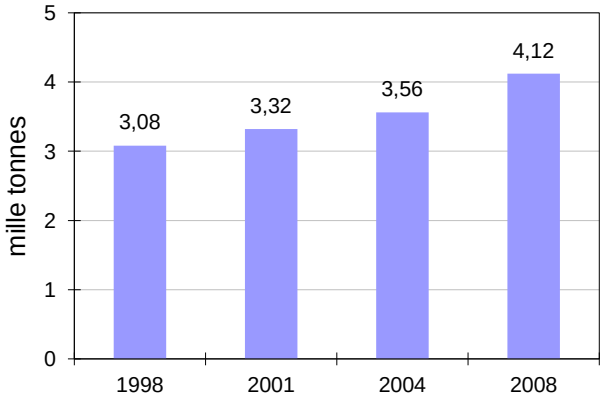


Figure 2.5 Quantités estimées des cendres de boues issues de l'incinération de boues en France.

4) Caractéristiques des cendres d'incinération de boues d'épuration

✧ Caractéristiques chimiques

De par leur mode de production, les cendres d'incinération ont une teneur en matière organique et une humidité très faibles, voire nulles. Elles sont principalement composées de silice, de fer, de calcium, d'alumine, d'oxyde de magnésium, et de pentoxyde de phosphore [Lin et al, 2005; Merino et al, 2005; Corella et Toledo, 2000; Monzó et al, 2003]. Comme noté précédemment, compte-tenu de la variété des eaux usées traitées et donc de la variété des boues incinérées, la composition de la cendre peut varier significativement. Elle dépend, notamment, en grande partie des additifs introduits lors du conditionnement des boues (opération qui précède la déshydratation et qui consiste à déstabiliser la suspension colloïdale afin d'en augmenter le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

rendement) [Helena Lopes et al, 2003].

Les concentrations en métaux traces dans les cendres de boues sont généralement plus élevées que celles des granulats naturels utilisés classiquement dans les formulations de béton. Dans les cendres issues de l'incinération des boues d'épuration, de l'arsenic, du chrome et du sélénium peuvent être présents et avoir un impact négatif sur l'environnement [Ozaki et al, 1997; Prokisch et al, 1999]. Ceci entraine une certaine réticence à valoriser ce matériau comme matière première secondaire. Cependant des études récentes mettant en œuvre des tests de lixiviation en batch montrent que ces concentrations en métaux traces dans les cendres ne sont pas excessives et leur présence n'est pas mesurable dans les lixiviats issus des tests [Metropolitan Waste Control Commission, 1990; Braun Intertec Environmental, 1991; Braun Intertec Environmental, 1992].

Les cendres issues de l'incinération des boues en lit fluidisé sont un matériau pulvérulent de type limon/sable fluide [Dunster, 2007]. Il a été montré [Dunster, 2007] qu'elles participent chimiquement lorsqu'elles sont incorporées dans le processus de cuisson de briques et qu'elles ont des propriétés pouzzolaniques (dues à la présence de silice réactive) qui les rendent potentiellement utiles dans les produits de béton manufacturés .

✧ **Paramètres de dangers sanitaires et environnementaux liés aux caractéristiques intrinsèques des cendres**

En raison de leurs caractéristiques physico-chimiques intrinsèques, les cendres issues de l'incinération des boues d'épuration peuvent présenter un danger pour les cibles environnementales ou la santé humaine, selon les paramètres suivants :

- Présence de particules fines : Le caractère pulvérulent des cendres d'incinération de boues d'épuration peut permettre la pénétration des particules les plus fines par les voies respiratoires de l'homme et des animaux, et leur contact avec les yeux et la peau. La présence dans les cendres de certains polluants (métaux lourds) peut alors présenter une toxicité aiguë ou

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

chronique [Cho et al, 1994; Persson et al, 1988].

- Présence de métaux lourds : En contact avec l'eau, certains métaux lourds peuvent être lixiviés (notamment en cas de pluies acides), et être transportés jusqu'aux eaux souterraines ou de surface. Ils peuvent ensuite être éventuellement intégrés dans les chaînes alimentaires et présenter un danger pour les écosystèmes.

2.1.3 Statut des cendres de boues d'épuration en tant que déchets

Les cendres d'incinération de boues de STEP sont classées dans la liste européenne des déchets comme « cendres volantes d'incinération provenant des installations de gestion de déchets » sous les références 19 01 13* ou 19 01 14, selon leur concentration en substances dangereuses. Il s'agit donc d'une entrée miroir de la liste européenne des déchets à laquelle l'attribution d'un éventuel caractère dangereux dépend des 15 critères de la directive 91/689/CEE.

Dans ce contexte, l'éventuelle dangerosité des cendres de boues de STEP dépend essentiellement de leur teneur en métaux lourds au regard des limites en substances dangereuses réglementées d'une part, et d'autre part de l'écotoxicité globale des cendres (critère H14 de la Directive 91/689/CEE).

En ce qui concerne les substances dangereuses contenant des métaux lourds, les contenus totaux en métaux lourds correspondants aux seuils « préparations » de l'annexe II de la directive 91/689/CE. Ceux-ci tiennent compte des spéciations des substances dangereuses contenant ces métaux lourds. Ils sont reportés dans le Tableau 2.1.

Les seuils proposés sont les plus faibles, c'est à dire qu'ils prennent en compte la substance la plus pénalisante. La directive 91/689 considère donc qu'en dessous des concentrations suivantes (exprimées en gramme de métal par kilogramme de déchet), les déchets peuvent être considérés comme non dangereux au titre des critères H 4

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

(Irritant), H 5 (Nocif), H 6 (Toxique), H 7 (Cancérogène), H 8 (corrosif), H 10 (Tératogène) et H 11 (Mutagène).

Tableau 2.1 Seuils « préparation » de l'annexe II de la directive 91/689/CEE pour différents éléments.

Élément	*Sels de métaux lourd les plus pénalisants*	*Formule chimique*	*Concentration seuil*
Sb	Trioxyde de diantimoine	Sb_2O_3	8,4 g Sb kg^{-1}
As	Arséniate de plomb anhydre	$PbHAsO_4$	0,22 g As kg^{-1}
Cd	Sulfate de Cd hydraté	$3CdSO_4$, $8H_2O$	0,15 g Cd kg^{-1}
Cr	Chromate de Na hydraté	Na_2CrO_4, $10H_2O$	0,15 g Cr kg^{-1}
Cu	Arsénite de cuivre	$CuAsHO_3$	0,34 g Cu kg^{-1}
Sn	Chlorure d'étain hydraté	$SnCl_2$, $2H_2O$	5,26 g Sn kg^{-1}
Hg	Nitrate mercurique	$Hg\ (NO_3)_2$	0,62 g Hg kg^{-1}
Ni	Sulfate de nickel hydraté	$NiSO_4$, $6H_2O$	0,22 g Ni kg^{-1}
Pb	Arséniate de plomb anhydre	$PbHAsO_4$	0,84 g Pb kg^{-1}
Se	Séléniate de sodium	Na_2SeO_4	12,55 g Se kg^{-1}
Te	Tellure	Pas d'informations	-
Tl	Sulfate de thallium	Tl_2SO_4	0,81 g Tl kg^{-1}

Toutefois, des valeurs supérieures à ces seuils ne signifient pas forcément que les déchets soient dangereux, la forme chimique des métaux présents dans les déchets n'étant pas forcément la forme la plus toxique telle que pris en compte dans le tableau ci-dessus.

Dans la plupart des cas, les teneurs en métaux sont inférieures à ces seuils et les cendres ne peuvent donc pas, a priori, être considérées comme dangereuses sur la base de ces critères.

En ce qui concerne le critère H14, il n'y a pas de méthodologie officiellement reconnue par le Ministère. Mais, là encore, certaines études disponibles font

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

apparaître une faible écotoxicité des cendres [Travar et al, 2009; Cenni et al, 2001; Cyr et al, 2007].

Malgré cela, il est actuellement assez difficile d'obtenir officiellement un classement général des cendres en « déchets non dangereux » sur la base de cette approche.

Ainsi la classification des cendres peut être différente selon le lieu géographique. Pour cette raison, les cendres d'incinération de boues de STEP peuvent localement, d'une région à l'autre, être considérées comme dangereuses et donc relever de la mise en décharge de classe I (cas de la Région parisienne), ou non dangereuse, et donc relever de la mise en décharge de classe II ou de la valorisation, comme c'est le cas pour la Région Rhône Alpes.

Un des objectifs de ces travaux de recherche est justement de tester la dangerosité des cendres et d'étudier leur éventuelle compatibilité avec la valorisation en construction.

2.2 Les filières de gestion des cendres de boues

Actuellement, la plus grande partie des cendres de boues produite est stockée en décharge de classe I ou II [Reijnders, 2005] (*cf.* paragraphe précédent). Mais, du fait de l'augmentation constante de cendres produites, et du manque de place en centre d'enfouissement, le stockage apparaît de plus en plus comme une filière de gestion non satisfaisante. D'autre part, la valorisation des cendres en épandage agricole n'apparait souvent pas comme une filière de gestion acceptable, compte-tenu de la concentration en polluants, et notamment en métaux lourds, dans les cendres. Plusieurs pays ont, dans ce contexte, prévu la stabilisation des cendres avant leur mise en décharge, afin d'immobiliser les éléments polluants [Reijnders, 2005].

De plus en plus, il apparaît inéluctable que les différentes techniques et possibilités de valorisation des cendres soient développées. Jusqu'à présent, les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

différentes techniques de valorisation ont été plus ou moins largement étudiées selon le coût qu'elles représentent, tout en tenant compte du contexte réglementaire. Dans cette partie, les options de valorisation ou traitement disponibles pour les cendres seront décrites et analysées de façon plus systématique.

2.2.1 Les différentes filières de valorisation des cendres

Les filières de valorisation présentées ici ont en commun l'utilisation des cendres en tant que matériau secondaire. Elles peuvent être classées en plusieurs groupes, selon la propriété physique, chimique ou minérale recherchée. On peut distinguer les différentes voies de valorisation présentées ci-dessous.

1) Valorisation des cendres pour leur teneur en phosphore

Les cendres issues de l'incinération des boues d'épuration sont riches en phosphore. En effet, la teneur de cet élément dans les cendres est comprise entre 4 % et 9 % [Franz, 2008]. Le phosphore vient de la chaine d'alimentation de l'Homme et de la chaine de traitement des eaux usées : engrais – aliments – Homme – eaux usées – boues - cendres [Takaoka et al, 2010]. La valorisation du phosphore dans les cendres peut être réalisée de deux façons différentes :

✧ **Utilisation des phosphates des cendres en tant qu'engrais**

Différentes études proposent l'utilisation des phosphates contenus dans les cendres en tant qu'engrais [Franz, 2008; Mattenberger et al, 2008; Mattenberger et al, 2010]. L'extraction des phosphates est alors préconisée, tout en assurant des teneurs en métaux lourds dans l'engrais compatibles avec cette forme de valorisation.

Deux procédés différents ont été décrits dans la littérature. Le premier procédé est un traitement en trois étapes [Franz, 2008]. Dans une première étape, les phosphates

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

sont extraits des cendres de boues d'épuration grâce à une lixiviation à l'acide sulfurique (pH de la solution inférieur à 2). Ensuite, les métaux lourds dissous sont extraits de la solution de lixiviation avec un échange d'ions utilisant des résines de chélation et précipités avec des sulfures. Enfin, dans une troisième étape, les phosphates sont précipités avec de l'eau de chaux sous forme de phosphates de calcium, qui sont après essorés, séchés et broyés pour obtenir un engrais en poudre. Le deuxième procédé décrit est composé également de trois étapes [Mattenberger, 2010]. D'abord, les cendres sont mélangées avec des additifs appropriés contenant du chlore, qui permet de transformer les phases porteuses de métaux lourds en composés volatils. Les mélanges sont ensuite agglomérés sous forme de granulés. Enfin, ce mélange de granulés subit un traitement thermo-chimique dans un four rotatif.

✧ **Production d'acide phosphorique**

Le phosphore contenu dans les cendres de boues d'épuration peut aussi être utilisé pour obtenir une solution d'acide phosphorique de qualité technique à partir d'une procédure de lavage à l'acide sulfurique. Les facteurs d'influence sur le taux d'extraction du phosphore sont le temps de réaction, la concentration en acide sulfurique, le ratio liquide / solide et la source de la cendre de boue.

Donatello et al. [2010] ont déterminé les conditions optimales pour cette transformation. La quantité d'acide sulfurique doit être au moins stœchiométrique, le temps de réaction de 120 min et le rapport liquide / solide de 20. Dans ces conditions, les taux de récupération du phosphore sont compris entre 72 et 91 %. Pour obtenir une solution en H_3PO_4 concentrée à 80 %, ce qui satisfait les spécifications techniques, la solution de lavage est filtrée, puis purifiée par le passage sur une colonne échangeuse de cations pour fortement réduire le niveau des cations de zinc, de calcium, de magnésium, d'aluminium et de fer.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2) Utilisation en tant que matériau de recouvrement ou de revêtement dans les centres de stockage

Les matériaux de revêtement ou de recouvrement d'une décharge sont utilisés pour limiter les transferts liquides (lixiviat) et gazeux (biogaz) à partir d'un centre de stockage. Les matériaux utilisés classiquement sont les argiles, sensibles à la dessiccation. La formation de fissures est donc possible, ce qui peut se traduire par l'apparition de voies d'écoulement. Dans la bibliographie, des auteurs [Okoli et Balafoutas, 1998] ont montré les avantages liés à l'utilisation des cendres en tant que matériaux de recouvrement des centres de stockage. En effet, les cendres compactées en une masse dense peuvent être considérées comme agent possible d'étanchéité de la décharge.

3) Utilisations des cendres en tant que produits ou additifs de traitement

✧ **Stabilisation de sol de fondation**

Kézdi [1979] a constaté que le mélange de ciment avec du sol provoque des réactions d'hydratation, qui contribuent à diminuer le pH, la quantité d'ions calcium et la quantité de portlandite $Ca(OH)_2$ du mélange. Ainsi, ces réactions peuvent être définies comme des réactions pouzzolaniques. Dans leurs travaux, l'indice de plasticité du sol traité diminuait avec l'augmentation de la quantité de ciment ajoutée ou du temps de réaction. En outre, le temps de durcissement du ciment affectait la résistance à la compression simple du sol traité. Il a été montré qu'il était le principal facteur dans le développement de la résistance à la compression du sol stabilisé. En général, la cohésion et la résistance au cisaillement du sol ainsi stabilisé peuvent être améliorées en augmentant la quantité de ciment ajoutée. Plusieurs études [Misra, 1998; Zhu et al, 2004; Davraz et Gunduz, 2005; Turanli et al, 2004; Chen et Lin, 2009(a)] ont montré que les cendres volantes de charbon peuvent être utilisées avec le ciment en tant que matériaux pouzzolaniques. Ces cendres peuvent, en effet, réagir avec la chaux pour former des silicates de calcium hydratés ou des silicates d'aluminium hydratés pendant le processus d'hydratation [Misra, 1998].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les cendres issues de l'incinération des boues d'épuration présentent également un caractère pouzzolanique [Zhu et al, 2004; Davraz et Gunduz, 2005; Turanli et al, 2004]. Ainsi, les cendres de boues d'épuration et la chaux hydratée peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés et la résistance du sol de fondation cohésif souple [Chen et Lin, 2009(a)]. Dans ce cadre, il est recommandé par Chen et Lin [2009(a)] de les utiliser en mélange avec du ciment selon un ratio fixe de 4:1 pour cendres : ciment. La résistance à la compression non confinée des éprouvettes de sol avec l'ajout de cendres/ciment est d'environ 3 à 7 fois supérieure à celle du sol non traité. En outre, le gonflement est également réduit dans une fourchette de 10 à 60 %. L'ajout d'un mélange cendres/ciment améliore la valeur du California Bearing Ratio (CBR) [ASTM D1883–87 Specification], qui est alors jusqu'à 30 fois supérieur à celle du sol non traité.

✧ **Utilisation dans le domaine du traitement des effluents liquides**

En plus de leur richesse en silicium et en aluminium, les cendres de boues d'épuration offrent des caractéristiques intéressantes en termes de surface spécifique et d'échange ionique [Pan et Tseng, 2001]. Ainsi, il a été montré qu'elles ont la capacité à éliminer les métaux lourds, et notamment le cuivre des eaux usées [Pan et al, 2003a]. Les principaux mécanismes d'élimination du cuivre par les cendres de boues d'épuration sont l'attraction électrostatique, la formation de surface complexe à la surface d'échange et l'échange de cations. En outre, la précipitation de l'hydroxyde de cuivre offre une possibilité d'élimination supplémentaire. Celle-ci a lieu si le dosage des cendres de boues d'épuration et le pH d'équilibre des eaux usées sont à un niveau élevé (30 à 40 $g.L^{-1}$ et plus de 6,2, respectivement) [Pan et al, 2003a].

4) Valorisation des cendres en tant que matières premières secondaires

Ces filières ont fait l'objet d'études focalisées sur les aspects techniques. Dans tous les cas, la faisabilité technique a été démontrée [Cyr et al, 2007]. Par contre, dans

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

la plupart des cas, aucune évaluation environnementale n'a été mise en œuvre. Cette étape serait indispensable avant tout développement à l'échelle industrielle.

Compte-tenu du fait que l'incorporation des cendres dans des matériaux de construction est le principal objectif de cette thèse, ces cas d'application sont présentés à part dans le paragraphe suivant, même si cette voie de valorisation correspond bien à une valorisation des cendres en tant que matières premières secondaires.

✧ **Valorisation des cendres dans les produits céramiques**

La céramique peut être produite à partir des cendres de boue seules ou en mélange avec des additifs (kaolin, montmorillonite, illites, poudre de verre plat) auxquelles on applique un traitement thermique [Merino et al, 2007]. La fabrication des produits céramiques comprend les procédures suivantes : (1) le dosage et mélange dans les conditions sèches ou humides ; (2) le moulage dans un moule lubrifié avec du stéarate de zinc en poudre ; (3) le séchage lent et graduel des éprouvettes et (4) le traitement thermique des éprouvettes dans le nickel indépendant. Le traitement thermique (à l'exception des cas de fusion ou de déformation) augmente la densité et la résistance à la compression des éprouvettes et réduit l'absorption de l'eau. La densification est également révélée par l'évolution de la diminution du volume et de la perte de masse.

Dans la fabrication des produits céramiques contenant les cendres de boue d'épuration, la procédure la plus importante est le traitement thermique. Les cendres contiennent environ 10 % de CaO, ce qui contribue à l'obtention des phases cristallines désirées suite du traitement thermique. C'est l'anorthite et le diopside (de formule chimique $CaAl_2(SiO_4)_2$ et $CaMgSi_2O_6$ respectivement) qui sont connus pour fournir une grande résistance mécanique et une ténacité. La condition optimale pour obtenir une bonne nucléation de ces phases cristallines est un chauffage à 760 °C pendant 1 heure. Puis, la cristallisation de l'échantillon nucléé dans la région de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

1050-1200 °C conduit à la formation de l'anorthite et du diopside. [Park et al, 2003].

✧ **Valorisation des cendres comme filler minéral dans les revêtements bitumineux**

Une étude a montré que les cendres de boues d'épuration peuvent être utilisées en tant que filler minéral dans le pavage bitumineux [Sayed et al, 1995].

Pour satisfaire les spécifications d'usage normalisées, les paramètres d'évaluation des bétons bitumineux sont la densité de mélange compacté, le pourcentage de vides d'air dans le mélange, le pourcentage de vides dans les agrégats minéraux, le pourcentage de vides remplis de bitume, la stabilité Marshall (kN) et le débit Marshall (mm) [Kandhal et al, 1996]. Avec la teneur en bitume optimale (5 %) [Sayed et al, 1995], ces paramètres satisfont la norme d'utilisation (sur la stabilité, le débit, les vides dans le mélange, les vides dans le granulat, les vides dans le bitumineux) de Bahrain. Il a aussi été rapporté que les cendres de boues d'épuration répondent de manière satisfaisante aux tests de stabilité Marshall à des températures élevées de 70 °C et 80 °C respectivement, suggérant la possibilité de les utiliser comme filler dans des environnements chauds.

✧ **Fabrication de tuiles et de briques**

Chen et Lin [2009(b)] ont montré que les cendres issues d'incinération des boues d'épuration peuvent être ajoutées à l'argile pour fabriquer des tuiles et/ou briques. Dans le procédé de fabrication, un des paramètres important est la température atteinte au cours du traitement thermique. En effet, quand la température de frittage passe de 1050 °C à 1100 °C, la densité apparente et la quantité de quartz diminuent, ce qui n'est pas souhaitable pour la bonne qualité du produit fini. Dans ce contexte, il a été rapporté qu'un taux de remplacement d'argile par les cendres de 20 % permet de satisfaire les exigences de la norme nationale chinoise (CNS) pour les briques secondaires.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Toutefois, il faut noter que le remplacement des cendres augmente l'absorption de l'eau des tuiles, la susceptibilité à l'abrasion et la porosité. Afin de pallier ces inconvénients, des études [Lin et al, 2008] proposent d'appliquer des glaçages contenant des colorants différents aux tuiles incorporant des cendres pour améliorer leur résistance à la flexion, leur résistance à l'abrasion et leur résistance à l'attaque d'acide-alcali. En raison de la différence entre les espèces chimiques les composant, il a été montré que les tuiles avec colorant rouge (Fe_2O_3) présentent les performances les plus stables, suivie par les bleues ($CoCO_3$), les jaunes (V_2O_6) et les violettes (MnO_2).

D'autres études [Chen et Lin, 2009(b)] mentionnent l'incorporation de nano-SiO_2 en tant qu'additif dans les tuiles incorporant des cendres. L'addition de nano-SiO_2 semble avoir des effets positifs sur la résistance à la flexion. Cette amélioration est une fonction du pourcentage de remplacement des cendres et de la température du four de frittage. Avec l'ajout de nano-SiO_2 il a été montré que lorsque la température du four de frittage augmente de 1000 °C à 1100 °C, la résistance à la flexion augmente. L'ajout de nano-SiO_2 a également donné lieu à une meilleure résistance à l'abrasion des tuiles, dans le cas où le taux de remplacement est inférieur à 30 %.

✧ **Valorisation des cendres en granulats de faible densité**

La production de granulats légers représente une filière de valorisation particulièrement intéressante pour les cendres. En effet, les granulats de faible densité ont pour certaines applications plus de valeur que des agrégats de densité normale [Owens et Newman, 1999]. Les granulats naturels ont généralement des densités de particules comprises entre 2,4 et 2,8 g/cm^{-3}, tandis que les densités de granulats légers sont comprises entre 0,8 et 2,0 g/cm^{-3}. Les granulats légers sont, par conséquent, utilisés pour produire du béton léger et d'autres produits de construction légère. Ils sont également utilisés dans d'autres applications tels que le remplissage géotechniques légers, les produits d'isolation, l'ingénierie des sols, l'hydro-culture, le drainage et les filtres. La faible densité offre également des avantages supplémentaires

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

tels qu'une meilleure isolation thermique et une bonne inertie thermique.

Certains travaux [Cheeseman et Virdi, 2005; Bhatty et Reid, 1989] indiquent la possibilité d'utiliser les cendres de boues d'épuration pour la fabrication de granulats de faible densité, en utilisant un traitement relativement simple et un frittage à basse température.

La procédure présentée pour la fabrication des produits légers contenant les cendres consiste à mélanger les cendres avec un liant argileux, puis à former des pellets sphériques ou en plaques, et enfin de les fritter dans un four tubulaire rotatif à des températures comprises entre 1020 °C et 1080 °C. Cette méthode permet de fabriquer des produits légers qui sont ensuite classés pour une utilisation en tant que granulats selon les propriétés des bétons avec les granulats légers (ASTM C330, USA). Les études rapportent que les granulats fabriqués à partir des cendres présentent une densité inférieure à celle d'un agrégat léger disponible dans le commerce. De même, l'absorption d'eau des agrégats contenant des cendres est plus faible. Toutefois, ces agrégats présentent une résistance à la compression comparable à celle des agrégats usuels. Les phases cristallines majeures identifiées dans ces agrégats sont le quartz (SiO_2), le whitlockite ($Ca_3(PO_4)_2$), un phosphate de calcium et magnésium ($Ca_7Mg_2P_6O_{24}$) et l'hématite (Fe_2O_3) [Cheeseman et Virdi, 2005].

✧ **Fabrication de matériaux légers à base de cendres**

Les cendres de boues d'épuration peuvent être utilisées dans des matériaux d'isolation thermique. En effet, elles présentent une structure poreuse et des particules irrégulières, ce qui permet d'obtenir des matériaux à faible conductivité thermique. À la température ambiante dans l'air, la conduction thermique des matériaux légers incorporant les cendres se réalise par voies solide et gazeuse. La conduction thermique radiative et la convection naturelle sont ignorées. Par conséquent, leur structure poreuse amène les réactions expansives, et donc de minuscules pores sont produits lors de l'hydratation. Les éprouvettes réalisées ainsi ont montré une meilleure

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

propriété d'isolation [Wang et al, 2005a].

Si le volume des pores augmente, la conductivité thermique diminue. Un rapport élevé d'eau / ciment et une quantité supérieure de poudre d'aluminium peuvent conduire à la formation de pores ouverts et connectant dans l'intérieur de matériaux légers de cendres. Ces pores peuvent nuire à la résistance à la compression et aux propriétés d'isolation thermique [Wang et al, 2005a]. Pour améliorer les caractéristiques de légèreté et la résistance à la compression, il est préférable de contrôler le ratio eau / solide que de contrôler la quantité de poudre d'aluminium ajoutée [Wang et al, 2005b].

Wang et al. [2005b] ont montré que si la teneur en ciment est inférieure 15 % dans le mélange ciment + cendres, alors la résistance à la compression ne satisfait pas la norme CNS 13480. La proportion suggérée de matériaux légers de cendres de boue d'épuration est de 70 à 80 % de cendres, avec un rapport d'eau / solides de 0,5 à 0,7 %, et 0,1 à 0,2 % de poudre d'aluminium [Wang et al, 2005b].

2.2.2 Valorisation des cendres dans le domaine de la construction

Plusieurs résidus de combustion tels que les cendres de balles de riz [Mehta, 1977; Mehta et Pirtz, 1978] et les cendres de déchets solides municipaux [Gress et al, 1991; Ali et Chang, 1993; Van der Sloot et al, 2001; Nishida et al, 2001] ont été utilisés avec succès dans le domaine de la construction. L'incorporation de cendres de boues d'épuration en remplacement du ciment ou du sable dans les matériaux cimentaires est également signalé dans quelques études récentes [Cyr et al, 2007 ; Monzó et al, 1996; Monzó et al, 2003; Monzó et al, 1999; Monzó et al, 1997; Pan et al, 2003b; Garcés et al, 2008; Wiebusch et al, 1998].

Il est communément admis que d'un point de vue économique et technique, les matériaux de substitution tels que les cendres volantes de charbon et les fumées de silice peuvent être utilisés comme substituts du ciment traditionnel et/ou des granulats

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

dans les formulations de béton.

1) Influence de différents paramètres sur l'incorporation des cendres dans des produits de construction

✧ Forme des particules

Une des particularités commune aux cendres de charbon et aux cendres de boues est la forme non sphérique de leurs particules. Ceci a une influence négative sur la « maniabilité » ou la « viscosité » des mortiers contenant des cendres, et notamment des cendres de boues d'épuration. En effet, il n'y a pas « d'effet lubrifiant » sur le mélange, et les cendres absorbent plus d'eau que le ciment [Monzó et al, 1996; Cyr et al, 2007]. Pour pallier ce problème et obtenir une maniabilité équivalente à celle d'un mélange sans cendres, on pourrait naturellement augmenter la quantité d'eau. Toutefois, l'augmentation de ratio eau/ciment n'est pas sans conséquence sur les propriétés mécaniques des matériaux obtenus après hydratation [Kosmatka, 2003]. C'est pourquoi, l'utilisation d'un superplastifiant est préconisée. Celui-ci va améliorer la maniabilité des mortiers, tout en maintenant une quantité d'eau à utiliser suffisamment faible pour obtenir des matériaux présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

L'étude de l'influence liée à la présence des cendres de boues d'épuration dans les formulations de mortier, à savoir l'influence des cendres sur les procédés d'hydratation du ciment peut être, dans un premier temps, effectuée par la mesure des propriétés mécaniques des matériaux obtenus. Il a été reporté que pour une substitution partielle (15 % ou 30 % en masse) de ciment par des cendres de boues d'épuration, la résistance à la flexion et la résistance à la compression ne sont que peu affectées lorsque les superplastifiants sont présents [Monzó et al, 2003; Garcés et al, 2008].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

✧ **Granulométrie des cendres**

La granulométrie des cendres a également une influence sur la maniabilité déjà évoquée des mortiers. En effet, celle-ci diminue lorsque la finesse des cendres augmente. La finesse des cendres est un paramètre important pour le développement de la résistance mécanique des mortiers : les fractions les plus grossières rendent les plus faibles valeurs de résistance [Monzó et al, 2003]. Le broyage mécanique peut diminuer la granulométrie, tandis que l'activité pouzzolanique des cendres change peu en fonction de leur surface spécifique. Ce broyage ne modifie pas les constituants cristallins et la densité. L'indice d'activité des éprouvettes avec les cendres augmente d'environ 5 % lorsque la finesse augmente de telle sorte que la surface spécifique augmente de 100 m^2/kg [Pan et al, 2003b].

✧ **Activité pouzzolanique des cendres**

Les cendres de boues d'épuration présentent des teneurs relativement faibles en SiO_2 et Al_2O_3, les deux oxydes responsables de l'activité pouzzolanique dans les matériaux cimentaires. Par ailleurs, une fraction de ces oxydes est cristallisée, et ils n'interviennent donc pas dans l'activité pouzzolanique. Ceci limite ainsi l'activité pouzzolanique des cendres par rapport à d'autres adjuvants minéraux classiques dont la fraction cristalline est moins importante. On peut considérer que dans la littérature [Cyr et al, 2007], la cendre est à environ 40 % amorphe et qu'il y a déjà eu une consommation notable de $Ca(OH)_2$ (CH), qui a fourni une activité légère mais significative à long terme.

✧ **Teneur en soufre des cendres**

Fréquemment, les cendres de boues d'épuration sont riches en soufre (SO_3 > 10 % de la masse sèche). Le phénomène lié à la dégradation du béton par une attaque sulfatique doit donc être pris en compte [Monzó et al, 1999]. Le gonflement, qui est susceptible d'abaisser la résistance mécanique des mortiers, doit être vérifié. Les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

processus de dégradation du ciment ont ainsi été observés lorsque les agrégats ont été contaminés par le gypse ou lorsque les granulats contenant les sulfures ont été utilisés dans le béton [Monzó et al, 1999].

Au contraire une intéressante corrélation a été mise en évidence entre le taux de remplacement du ciment par les cendres et la teneur en C_3A dans le ciment qui peut aboutir à la formation de phases cimentaire de types AFm et AFt (*cf.* partie suivante sur la chimie du ciment).

Le soufre diminue donc la résistance. Par contre si la teneur en C_3A augmente, la résistance augmente. Ainsi avec l'augmentation du remplacement du ciment par les cendres, les effets s'annulent. Monzó et al. [1999] ont donc montré que la teneur en soufre dans les cendres de boues d'épuration n'a pas une influence décisive sur les résistances mécaniques.

✧ **Évolution avec le temps d'hydratation**

Au cours de l'hydratation, une fraction de la cendre (fraction amorphe) est rapidement solubilisée (les sulfates, l'aluminium et la silice amorphe) et peut ensuite réagir rapidement avec la chaux. Il semble que la présence des cendres augmente dans un premier temps la cinétique de l'hydratation du ciment [Monzó et al, 1999]. Après un long temps d'hydratation (ou durcissement), la formation différée d'ettringite ou la formation de thaumasite (où les agrégats fins de carbonates sont utilisées) a été observée, réduisant la résistance des mortiers [Monzó et al, 1999].

✧ **Influence des éléments traces**

Comme vu précédemment, les cendres des boues d'épuration contiennent des éléments traces qui sont des métaux lourds pour la plupart. Les plus présents sont le zinc, le chrome et le cuivre, à des concentrations supérieures à 2 g par kg de résidus [Cyr et al, 2007]. La présence de métaux lourds dans les cendres a deux principales conséquences : l'une sur les propriétés mécaniques des matériaux cimentaires, et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'autre sur l'environnement. Les métaux lourds affectent probablement l'hydratation du ciment et donc le temps de prise des mortiers et la résistance des matériaux. Le caractère de danger vis-à-vis des cibles environnementales peut être évalué par des tests de lixiviation. Cyr et al. [2007] ont montré que le comportement à la lixiviation des mortiers contenant les cendres est comparable à celui du mortier de référence sans résidu, avec des concentrations en éléments traces dans les lixiviats du même ordre de grandeur.

2) Réutilisation des cendres dans des produits de types « béton »

La valorisation des déchets dans le domaine de la construction permet, en général, de les gérer à moindre coût. Ensuite, si le domaine de valorisation est choisi de manière pertinente, des améliorations peuvent être apportées aux matériaux de construction conventionnels.

Dans la littérature, aucun domaine où les bétons incorporant des cendres de boues sont utilisés en pratique n'est décrit. Les classes d'exposition des bétons incorporant des cendres sont très certainement les mêmes que celles des bétons classiques, si tant est que les formulations répondent bien aux exigences en termes de classes de résistance, durabilité ou consistance.

Pour envisager la valorisation de cendres de boues dans le domaine de la construction et incorporées dans du béton, deux questions se posent :

1. Les cendres répondent-elles bien aux exigences de performance du matériau ?

2. Quels sont les impacts de l'utilisation de ces cendres sur l'environnement ?

Pour répondre à ces deux questions, il semble primordial de connaître le « système béton » d'une part, et de maitriser les démarches d'évaluation environnementale d'autre part. C'est pourquoi les deux parties suivantes ont pour objectifs de présenter le « système béton », puis les méthodes d'évaluation environnementale.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.3 Le béton

2.3.1 Les constituants du béton

Le béton est un matériau de construction composite fabriqué à partir de granulats naturels (sable, gravillons) ou artificiels (granulats légers) agglomérés par un liant. Le liant peut être qualifié d'hydraulique, lorsque sa prise se fait par hydratation. Ce liant est couramment appelé ciment. C'est, en effet, le liant utilisé le plus souvent. Lorsque les granulats utilisés avec le liant hydraulique se réduisent à des sables, on parle alors de mortier.

1) Le ciment

Les réactions qui se passent dès le début du gâchage et se poursuivent dans le temps sont extrêmement complexes. Le Ciment Portland qui est le type de ciment le plus couramment utilisé dans le monde, contient quatre constituants principaux : le silicate tricalcique $3CaO.SiO_2$, (appelé aussi selon la notation cimentaire, C_3S) ; le silicate bicalcique $2CaO.SiO_2$ (C_2S) ; l'aluminate tricalcique $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A) et l'aluminoferrite tétracalcique $4CaO.Al_2O_3.FeO_3$ (C_4AF) [NF EN 197-1]. Ces constituants anhydres donnent naissance, en présence d'eau, à des silicates et des aluminates de calcium hydratés ainsi que de la chaux hydratée (portlandite) formant un gel microcristallin, à l'origine du phénomène de prise. C'est le développement et la multiplication de ces microcristaux dans le temps qui expliquent l'augmentation des résistances mécaniques.

Les réactions d'hydratation du ciment sont présentées dans le Tableau 2.2 [Shen, 1991].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 2.2 Réactions d'hydratation du ciment.

Ciment	*Réactions d'hydratation**
C_3S	$C_3S+nH=C\text{-}S\text{-}H+(3\text{-}x)CH$ ◆ Quand [C]=0,112-1,12 g/l, C-S-H=(0,8-1,5)C·S·(0,5-2,5)H ◆ Quand [C]>1,12 g/l, C-S-H=(1,5-2,0)C·S·(1-4)H
C_2S	$C_2S+mH=C\text{-}S\text{-}H+(2\text{-}x)CH$ ◆ Vitesse d'hydratation de C_2S=1/20 de la vitesse d'hydratation de C_3S
C_3A	◆ $2C_3A+27H=C_4AH_{19}+C_2H_8$ (quand taux d'humidité < 85 %, $C_4AH_{19}\rightarrow C_4AH_{13}$) ◆ Quand CaO est saturé, $C_3A+CH+12H=C_4AH_{13}$ ◆ Quand $CaSO_4$ est présent, $C_4AH_{13}+3C\overline{S}H_2+14H=C_6A\overline{S}_3H_{32}$(Ettingite)+CH. L'aluminium dans l'ettringite peut être substitué par du fer, devenant le sulfate d'aluminium et fer (AFt). L'ettringite est insoluble à pH basique et forment une couche dense de protection, réduisant ainsi le taux d'hydratation. ◆ Quand il y a plus de $CaSO_4$, $C_3A\cdot 3C\overline{S}\cdot H_{32}+2C_4AH_{13}=3(C_6A\overline{S}_3H_{32})$(AFm)+2CH+20H
C_4AF	Similaire à C_3A

$C\overline{S}H_2$/ C_3A	3.0	1.0-3.0	1.0	<1.0	0
Hydratation	AFt	AFt+AFm	AFm	$C_3A(C\overline{S}\cdot CH)H_{12}$	C_3AH_6

*Les réactions sont présentées en notation cimentaire, à savoir :
C=CaO, S=SiO_2, A=Al_2O_3, $\overline{S}=SO_4^{2-}$, H=H_2O, F=Fe_2O_3.

Les ciments courants sont subdivisés en cinq types selon leur composition : CEM I (Ciment Portland), CEM II (Ciment Portland composé), CEM III (Ciment de haut fourneau), CEM IV (Ciment pouzzolanique), et CEM V (Ciment composé). Les différents ciments et leur composition sont présentés en Annexe 1 [NF EN 197-1].

Le CEM I contient au moins 95 % de clinker et au plus 5 % de constituants secondaires. Les CEM I conviennent pour le béton armé ou le béton précontraint où une résistance élevée est recherchée. Le CEM II A ou B contient au moins 65 % de clinker et au plus 35 % d'autres constituants. Les CEM II sont bien adaptés pour les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

travaux massifs. Le CEM III A ou B contient entre 36 et 80 % de laitier de haut-fourneau et 20 à 64 % de clinker. Le CEM III C contient au moins 81 % de laitier et 5 à 19 % de clinker. Le CEM IV A ou B est un ciment de type pouzzolanique. Avant l'introduction de la NF EN 197-1, il était connu sous l'appellation CPZ. Ce type de ciment n'est pas fabriqué en France. Le CEM V A ou B contient de 20 à 64 % de clinker, de 18 à 50 % de cendres volantes et de 18 à 50 % de laitier de haut-fourneau. Les CEM III et CEM V qui comportent du laitier de haut-fourneau sont bien adaptés aux travaux hydrauliques souterrains, aux fondations et aux travaux en milieu agressif dans des conditions de fortes concentrations de chlorure, d'ions sulfates, ou des conditions acides par exemple. Leur utilisation permet de réduire considérablement les émissions de CO_2 grâce à la substitution du clinker par d'autres constituants.

Les ciments sont répartis en trois classes de résistance, 32,5 - 42,5 et 52,5, définies par la valeur minimale de la résistance normale du ciment à 28 jours en MPa [NF EN 197-1].

2) Les Granulats

Les granulats sont constitués d'un ensemble de grains minéraux qui selon leur granulométrie (comprise entre 0 et 125 mm) se situent dans l'une des 7 familles suivantes : fillers ; sablons ; sables ; graves ; gravillons ; ballast ; enrochements.

Les granulats sont désignés par le couple d/D avec d : granulométrie inférieure du granulat, D : granulométrie supérieure du granulat [NF EN 12620, XP P 18-545].

Les granulats utilisés pour la confection des bétons sont :

- Les fillers (D<2 mm avec au moins 85 % de passant à 1,25 mm et 70 % de passant à 0,063 mm) ;
- Les sables (d=0 et D≤4 mm) ;
- Les gravillons (d≥2 mm et D≤63 mm) ;

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Les graves (D≥6.3 mm).

3) Les adjuvants

Ainsi que le définit la norme NF EN 934-2, un adjuvant est un produit dont l'incorporation à faible dose (inférieure à 5 % de la masse de ciment) aux bétons, mortiers ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque les modifications recherchées de telle ou telle de leurs propriétés : ouvrabilité, propriété mécanique, *etc.*, à l'état frais ou durci.

La norme NF EN 934-2 classe les adjuvants pour bétons, mortiers et coulis, suivant leur fonction principale. On peut distinguer trois grandes catégories d'adjuvants :

- Ceux qui modifient l'ouvrabilité du béton : plastifiants - réducteurs d'eau, superplastifiants (anciennement appelés fluidifiants) ;
- Ceux qui modifient la prise et le durcissement : accélérateurs de prise, accélérateurs de durcissement, retardateurs de prise ;
- Ceux qui modifient certaines propriétés particulières : entraîneurs d'air, générateurs de gaz, hydrofuges de masse.

Pour ce qui concerne les adjuvants modifiant l'ouvrabilité du béton, ces adjuvants modifient le comportement rhéologique des bétons, mortiers et coulis à l'état frais, avant le début de la prise. Ils abaissent le seuil de cisaillement de la pâte et en modifient la viscosité. La frontière entre les différents types d'adjuvants de cette famille n'est pas toujours très nette, les effets recherchés sont très proches. Ils comprennent les plastifiants réducteurs d'eau et les superplastifiants. Ceux-ci sont détaillés plus longuement parce qu'ils seront utilisés dans cette étude.

Les plastifiants réducteurs d'eau [NF EN 934-2] ont pour fonction principale de conduire, à même ouvrabilité, à une augmentation des résistances mécaniques tout en réduisant la teneur en eau d'un béton, d'un mortier ou d'un coulis. Ils sont à base de lignosulfonates, de sels d'acides organiques, de mélamine sulfonate, de naphtalène

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

sulfonate et dérivés de mélamine ou naphtalène. La diminution de la teneur en eau — de 10 à 35 l/m^3 de béton — entraîne une augmentation de sa compacité, par conséquent de sa durabilité. Cette amélioration des caractéristiques résulte de la diminution des vides dus à l'excès d'eau. Ces adjuvants trouvent leur emploi dans l'industrie du béton préfabriqué, qui exige des bétons fermes, pouvant être démoulés rapidement, dans les grands ouvrages de génie civil nécessitant des résistances élevées, ainsi que pour le bétonnage avec coffrages glissants.

Les superplastifiants [NF EN 934-2] sont en général des produits de synthèse organique. Les plus utilisés sont les dérivés de mélamines ou de naphtalène. Ils peuvent être aussi fabriqués à partir de sous-produits de l'industrie du bois purifiés et traités (lignosulfonates). Sur le béton frais, on constate une augmentation considérable de l'ouvrabilité pour une même teneur en eau. Ces effets ont une durée fonction de la température, de la teneur en eau et du dosage en ciment. Il n'y a ni ségrégation, ni ressuage si des précautions sont prises à la mise en œuvre ; la cohésion du béton reste très bonne. Les superplastifiants sont particulièrement utiles pour la réalisation des fondations, dallages, radiers, sols industriels, etc., et pratiquement indispensables pour la confection des bétons de hautes performances. Ils sont couramment utilisés dans le béton prêt à l'emploi, surtout lorsqu'il est pompé.

Pour ce qui concerne les adjuvants qui modifient la prise et le durcissement, ce sont des produits chimiques, qui modifient les solubilités des différents constituants des ciments et surtout leur vitesse de dissolution. Ils comprennent les accélérateurs de prise et de durcissement, et les retardateurs de prise.

Enfin, on trouve des adjuvants qui modifient certaines propriétés particulières. Il s'agit des adjuvants entraîneurs d'air, les hydrofuges de masse, et les rétenteurs d'eau.

2.3.2 Classes d'exposition des bétons

La norme NF EN 206-1 définit des classes d'exposition en fonction des actions

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

dues à l'environnement auxquelles les bétons de l'ouvrage ou de la partie de l'ouvrage vont être soumis pendant leur durée de service. Elle définit dix-huit sous-classes d'exposition regroupées en six classes par risque de corrosion, d'attaques ou d'agressions dépendant des actions et conditions environnementales auxquelles le béton de l'ouvrage, ou de la partie de l'ouvrage, est soumis. A chacune des classes correspondent des spécifications sur la composition des bétons, sous forme d'exigences minimales à respecter.

Le Tableau 2.3 présente les classes d'exposition des bétons selon la norme NF EN 206-1.

Tableau 2.3 Classes d'exposition des bétons selon la norme NF EN 206-1.

Classe d'exposition		*Description de l'environnement*
XO		Aucun risque de corrosion ou d'attaque
XC		Corrosion induite par carbonatation
	XC1	Sec ou humide en permanence
	XC2	Humide, rarement sec
	XC3	Humidité modérée
	XC4	Alternance d'humidité et de séchage
XD		Corrosion induite par les chlorures ayant une origine autre que marine
	XD1	Humidité modérée
	XD2	Humide, rarement sec
	XD3	Alternance d'humidité et de séchage
XS		Corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer
	XS1	Exposé à l'air véhiculant du sel marin, mais pas en contact direct avec l'eau de mer
	XS2	Immergé en permanence
	XS3	Zone de marnage, zone soumise à des projections ou à des embruns
XF		Attaque gel/dégel avec ou sans agent de déverglaçage
	XF1	Saturation modérée en eau sans agent de déverglaçage
	XF2	Saturation modérée en eau avec agent de déverglaçage
	XF3	Forte saturation en eau sans agent de déverglaçage
	XF4	Forte saturation en eau avec agent de déverglaçage
XA		Attaques chimique
	XA1	Environnement à faible agressivité chimique
	XA2	Environnement d'agressivité chimique
	XA3	Environnement à forte agressivité chimique

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

La combinaison des classes d'exposition permet de définir avec précision l'environnement de chaque partie d'ouvrage. Chaque sous classe fait l'objet d'une description des conditions environnementales.

2.3.3 Classes de consistance du béton frais

La consistance ou l'ouvrabilité d'un béton est un facteur important. Elle conditionne la facilité de mise en place du béton dans le coffrage et influe sur le dosage en ciment et en eau dans le béton. Plus la quantité d'eau est grande, plus l'ouvrabilité du béton sera élevée. Lorsque le rapport eau/ciment du béton est à déterminer, il doit être calculé sur la base de la teneur ciment déterminée et de la teneur en eau efficace. Toutefois, aucune valeur individuelle du rapport eau/ciment ne doit dépasser la valeur de 0,6 [Jennings et Thomas, 2007], sous peine de diminuer les propriétés mécaniques du matériau après durcissement. Le choix de la consistance est donc un équilibre entre les propriétés mécaniques attendues pour le béton et l'ouvrabilité requise pour la mise en œuvre de ce dernier. C'est pourquoi, si on souhaite augmenter l'ouvrabilité du béton sans toutefois diminuer les propriétés mécaniques, il est possible d'utiliser des adjuvants.

L'observation visuelle de la consistance du béton permet de définir cinq classes de consistance qui sont désignées comme suit :

- S1 : Ferme ;
- S2 : Plastique ;
- S3 : Très plastique ;
- S4 : Fluide ;
- S5 : Béton auto-plaçant.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette approche peut être plus précise en quantifiant l'ouvrabilité. Pour cela il faut élaborer une échelle qui permette selon la valeur mesurée sur cette échelle de connaître avec une précision suffisante l'ouvrabilité requise pour la mise en œuvre du béton. Cette échelle de valeur a été arbitrairement élaborée par la mesure au cône d'Abrams. Cet essai de mesure est normalisé [NF P 18-451]. Globalement, il s'agit de former un cône de béton dans un moule. Au démoulage du cône, le béton frais s'affaisse. L'importance de cet affaissement dépend de la consistance du béton ainsi que de la façon dont a été mise en place le béton dans le moule. La mise en place du béton est normalisée de façon à être constante. Ainsi l'importance de l'affaissement dépend uniquement de la consistance du béton. La mesure en cm de la hauteur d'affaissement est donc liée à la consistance du béton. La valeur d'affaissement au cône d'Abrams est notée A, avec une échelle en cm. L'observation visuelle de la consistance peut être précisée par des valeurs intermédiaires.

La norme NF EN 206-1 définit pour les bétons à teneur en eau courante cinq classes de consistance répertoriées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 Classes de consistance des bétons.

Classe	***S1***	***S2***	***S3***	***S4***	***S5***
Affaissement	De 0 à 4 cm	De 5 à 9 cm	De 10 à 15 cm	De 16 à 21 cm	≥22 cm
Observation	Ferme	Plastique	Très plastique	Fluide	Béton auto-plaçant

2.3.4 Classes de résistance à la compression des bétons durcis

La résistance des bétons durcis à 28 jours peut être mesurée sur des éprouvettes cylindriques ou cubiques, et peut être définie par l'une des deux valeurs suivantes.

- Fck-cyl : résistance caractéristique (fractile 5 %) en compression du béton déterminée par essais sur éprouvettes cylindriques (trois dimensions sont utilisées : Φ=150 mm/H=300 mm, Φ=160 mm/H=320 mm, Φ=110

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

mm/H=220 mm) ;

- Fck-cube : résistance caractéristique (fractile 5 %) en compression du béton déterminée par essais sur éprouvettes cubiques (côté : 100 ou 150 mm).

Tableau 2.5 Classes de résistance à la compression pour les bétons.

Classe	*fck-cyl (en N/mm^2)*	*fck-cube (en N/mm^2)*
C 8/10	8	10
C 12/15	12	15
C 16/20	16	20
C 20/25	20	25
C 25/30	25	30
C 30/37	30	37
C 35/45	35	45
C 40/50	40	50
C 45/55	45	55
C 50/60	50	60
C 55/67	55	67
C 60/75	60	75
C 70/85	70	85
C 80/95	80	95
C 90/105	90	105
C 100/115	100	115

2.3.5 Influence des composants du béton sur ses propriétés

En présence d'eau, certains composants peuvent réagir chimiquement, ce qui est susceptible d'induire des changements dans les propriétés physiques et mécaniques du béton.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Teneur en alcalins

La teneur en ions alcalins est un facteur d'influence important [Tao, 2010]. Des tétraèdres de silicium-oxygène composent la structure du réseau de silice. Les ions alcalins peuvent réagir avec la silice active pour former un gel de silice ou de silicate : SiO_2(active)＋2mNaOH(KOH) → $mNa_2O(K_2O)\cdot SiO_2\cdot nH_2O$.

Quand la teneur en alcalins dans le ciment est supérieure à 0,6 %, ces réactions peuvent induire des phénomènes d'expansion.

Par ailleurs, en présence d'alcalins, la dolomite se décompose suivant l'équation suivante :

$CaCO_3\cdot MgCO_3+2NaOH=CaCO_3+Mg(OH)_2+Na_2CO_3$.

La réaction produit du $Mg(OH)_2$ expansif. Ensuite, en présence de $Ca(OH)_2$, la réaction de carbonatation suivante sera possible :

$Na_2CO_3+Ca(OH)_2=CaCO_3+2NaOH$.

Des cycles répétés de ces réactions peuvent causer de graves préjudices. Ces réactions sont favorisées en milieu alcalin : plus la valeur du pH est élevée, plus la quantité de $Mg(OH)_2$ formée sera grande et plus l'expansion sera importante. Lorsque la valeur de pH est inférieure à 12, les réactions ne se produisent pas significativement.

- Granulats actifs

La taille des particules et la concentration de granulat actif ont un impact important sur l'expansion. L'ajout de poudre de silice fine au mélange permet la réduction ou l'élimination de la dilatation due à la réaction alcali-granulat décrite précédemment. Si le mélange contient moins de particules de minéraux actifs, l'ajout de granulat réactif accélère l'expansion. Par contre, au-delà d'un certain seuil, l'ajout de granulat réactif peut diminuer l'expansion. C'est ainsi que l'ajout de poudre de silice actif, de pouzzolane ou de cendres volantes de charbon peut limiter l'expansion [Tao, 2010].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

- Sulfates

Les sulfates de Na ou K peuvent réagir avec l'hydroxyde de calcium et générer du sulfate de calcium, lequel par réaction avec l'aluminate de calcium peut générer de l'éttringite [Basista, 2008]. Avec la présence d'éttringite expansible, le volume solide augmente, produisant des contraintes mécaniques pouvant induire des fissures qui causeront des dommages. Par exemple avec le sulfate de sodium, les équations suivantes peuvent intervenir :

$$Ca(OH)_2+Na_2SO_4+2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O+2NaOH$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3+3(CaSO_4 \cdot 2H_2O)+26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

Généralement, le taux d'érosion est accéléré avec l'augmentation de la concentration des ions sulfates [Cohen, 1991]. Celle-ci doit être inférieure à 0,1 % pour le béton non armé. Pour les sables, la teneur en sulfates doit être inférieure à 0,2 % conformément à la norme NF EN 196-2. Pour des concentrations plus élevées, au-delà de 0,5 à 1 % environ, l'érosion continue d'augmenter mais de manière moindre [Tao, 2010]. Le taux d'érosion du béton dépend aussi de la disponibilité des sulfates.

2.3.6 Les matériaux pouzzolaniques

Une pouzzolane est un matériau siliceux ou aluminosiliceux qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation du ciment Portland pour former des silicates de calcium hydratés et autres composés cimentaires. Les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau réduits en poudre, les fumées de silice et les pouzzolanes naturelles, telles que les schistes calcinés, les argiles calcinées ou les métakaolins, sont des matériaux qui, lorsqu'ils sont utilisés avec le Ciment Portland ou les ciments mélangés (Annexe 1), contribuent aux propriétés du béton durci du fait de leur activité hydraulique ou pouzzolanique ou les deux [Kosmatka et al, 2003]. Les pouzzolanes et les scories entrent généralement dans la catégorie des matériaux cimentaires

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

supplémentaires ou adjuvants minéraux [Kosmatka et al, 2003].

Les cendres volantes de charbon sont des sous-produits de la combustion du charbon pulvérisé dans les usines de production d'énergie électrique. Elles sont largement utilisées dans le béton. Elles contiennent principalement de la silice, de l'alumine, du fer et du calcium. Les autres constituants présents sont le magnésium, le soufre, le sodium, le potassium et le carbone. Les composés cristallins sont présents en petites quantités. La densité relative spécifique des cendres volantes de charbon est généralement comprise entre 1,9 et 2,8 et la couleur est généralement grise ou beige.

Les cendres volantes de classe F et classe C d'ASTM C 618 (AASHTO M 295) sont couramment utilisés comme adjuvants pouzzolaniques pour le béton général [Kosmatka et al, 2003]. Les matériaux de catégorie F sont généralement des cendres volantes à teneurs faibles en calcium (moins de 10 % de CaO) avec un contenu en carbone généralement inférieur à 5 %. Les matériaux de classe C sont souvent des cendres volantes à haute teneur en calcium (10 à 30 % de CaO) avec un contenu en carbone inférieur à 2 %. Beaucoup de cendres de classe C, lorsqu'elles sont mélangées à de l'eau, vont s'hydrater et durcir en moins de 45 minutes. Les cendres volantes sont utilisées dans environ 50 % du béton prêt à l'emploi. Les cendres volantes de classe F sont souvent utilisées à des dosages variant de 15 à 25 % en masse de matériaux cimentaire complet, et les cendres volantes de classe C sont utilisées à des dosages compris entre 15 et 40 % en masse de matériaux cimentaire [ACI Committee 232, 1996]. La formulation varie avec la réactivité des cendres et les effets souhaités sur le béton. Les cendres d'incinération de boue d'épuration, qui sont l'objet de notre étude, ont une composition relativement similaire à celle des cendres volantes de charbon. Elles peuvent être classifiées selon leur contenu en calcium soit en classe C, soit en classe F.

Les laitiers de haut fourneau granulés, aussi appelés ciments de laitiers, sont fabriqués à partir de laitier de haut fourneau de fer. Ils correspondent à un ciment hydraulique non métallique contenant essentiellement des silicates et des aluminosilicates de calcium développés dans un état fondu simultanément avec le fer

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

dans un haut fourneau. Lorsque les laitiers de haut fourneau granulés sont utilisés dans le béton général en Amérique du nord, ils constituent généralement entre 30 et 45 % de la matière cimentaire dans le mélange. Pour certains bétons de laitier, ce dernier représente 70 % ou plus du contenu [Kosmatka et al, 2003] (CEM III *cf.* Annexe 1).

La fumée de silice, appelée aussi microsilice ou fumée de silice condensée, est un sous-produit qui est utilisé comme une pouzzolane. Ce sous-produit est le résultat de la réduction du quartz de haute pureté avec le charbon dans un four à arc électrique dans la fabrication du silicium ou d'alliage de ferrosilicium. La fumée de silice condensée est essentiellement composée de dioxyde de silicium (généralement plus de 85 %) non cristallisé (amorphe). Le dioxyde de silicium est extrêmement fin avec des particules de moins de 1 μm de diamètre (diamètre moyen d'environ 0,1 μm), soit environ 100 fois plus petites que les particules de ciment moyen. La fumée de silice est commercialisée sous forme de poudre, ou plus généralement à l'état liquide. La fumée de silice est utilisée à raison de 5 à 10 % en masse de la matière totale cimentaire [Kosmatka et al, 2003]. Elle est utilisée dans les applications où un haut degré d'imperméabilité est nécessaire et en béton de haute résistance.

Les pouzzolanes naturelles ont été utilisées pendant des siècles. Le terme "pouzzolane" provient d'une cendre volcanique exploité à Pouzzoles, village situé près de Naples, en Italie, suite à l'éruption du Vésuve en 79 après JC. Cependant, l'utilisation de cendres volcaniques et d'argile calcinée remonte à 2000 avant JC et plus tôt dans d'autres cultures. Beaucoup de constructions en béton pouzzolanique romaines, grecques, indiennes et égyptiennes peuvent encore être vues aujourd'hui, attestant de la durabilité de ces matériaux. L'expérience nord-américaine avec des pouzzolanes naturelles remonte aux projets de travaux publics au début du 20ème siècle, comme les barrages, où les pouzzolanes naturelles ont été utilisées pour contrôler l'élévation de la température de béton de masse et fournir des matériaux cimentaires. En plus de contrôler l'échauffement, les pouzzolanes naturelles ont été utilisées pour améliorer la résistance aux attaques des sulfates, et sont parmi les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

premiers matériaux à atténuer la réaction alcali-silice. Les pouzzolanes naturelles les plus couramment utilisées aujourd'hui sont les matériaux traités thermiquement dans un four, puis broyés en fine poudre. Elles comprennent des argiles calcinées, des schistes calcinés et des métakaolins. Elles peuvent être utilisées en remplacement partiel du ciment, généralement en gamme de 15 à 35 % [Kosmatka et al, 2003], pour améliorer la résistance aux attaques des sulfates, contrôler la réactivité d'alcali-silice et réduire la perméabilité.

Il y a des similitudes entre tous ces matériaux : pour la plupart, ce sont des sous-produits d'autres procédés industriels. Leur utilisation est donc judicieuse est souhaitable non seulement du point de vue environnementale (valorisation de sous-produits et conservation de l'énergie), mais aussi pour les bénéfices techniques qu'ils apportent au béton. Ces matériaux peuvent être utilisés en complément ou en remplacement partiel du ciment dans le béton, selon les propriétés des matériaux et l'effet désiré sur le béton.

2.4 Principes et méthodes de l'évaluation environnementale

2.4.1 Cadre général : Norme ENV 12-920

La valorisation de sous-produits dans le domaine de la construction doit nécessairement passer par l'évaluation des impacts environnementaux des ouvrages incluant ces résidus. Cette évaluation permet de s'assurer de l'écocompatibilité de ce mode de gestion vis-à-vis de l'environnement. L'écocompatibilité est définie comme une situation où les flux de polluants émis par les déchets, placés dans un certain contexte physique, hydrogéologique et biologique sont compatibles avec les flux de polluants acceptables par les milieux récepteurs du site concerné [Chahidi Elouazzani, 2005].

Pour envisager la valorisation d'un déchet dans un scénario impliquant un contact avec un lixiviant, il faut étudier au préalable son comportement dans des conditions

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

relatives à ce scénario.

Un outil d'évaluation environnementale a été proposé par la norme européenne EN 12920 (Caractérisation des déchets-Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées) [EN 12920] dont le but est de déterminer le comportement à la lixiviation du déchet dans des conditions spécifiées pour pouvoir prédire son comportement à long terme. Cette norme définit une méthodologie qui vise à garantir la prise en compte des propriétés spécifiques du déchet et des conditions du scénario [Imyim, 2000].

Elle se décompose en plusieurs étapes [EN 12920; Crest, 2007; Peyronnard, 2008].

1. Définition du problème et de la solution recherchée. Cette étape introduit le type de scénario de valorisation envisagé, le type de déchet utilisé et la problématique abordée.

2. Description du scénario. Cette étape consiste à décrire les conditions (mécaniques et géotechniques, hydrogéologiques et climatiques, biologiques…) normales et exceptionnelles susceptibles d'influencer le relargage du déchet.

3. Description du déchet/matériau. Cette étape consiste à décrire les propriétés actuelles (initiales) du déchet : la nature et l'origine, la composition chimique, les propriétés physiques, chimiques et géotechniques, la minéralogie…Cette description est renseignée grâce aux données de la bibliographie et aux résultats d'essais de caractérisation intrinsèques.

4. Détermination de l'influence de facteurs sur le comportement à la lixiviation. Cette étape consiste à identifier les facteurs et paramètres (chimiques, physiques, biologiques, hydrauliques, mécaniques et biologiques) influençant le comportement du déchet dans le scénario considéré et à déterminer les caractéristiques de cette influence. Les grandeurs étudiées doivent être choisies de manière pertinente par rapport à l'échelle de temps considérée. Leur influence est identifiée et caractérisée par des essais paramétriques appropriés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

5. Modélisation prédictive du comportement à la lixiviation pendant la période spécifiée. Cette étape consiste à élaborer puis appliquer un modèle comportemental à partir d'une hiérarchie logique des paramètres influents identifiés à l'étape 4 et des résultats des essais de caractérisation intrinsèque. Ce modèle doit permettre de simuler et prévoir le comportement du déchet pendant la période de temps spécifiée dans le scénario. La complexité du modèle dépend des objectifs fixés dans la première étape.

6. Validation du modèle comportemental. Cette étape est particulièrement importante pour s'assurer de la fiabilité des décisions. Cette validation peut être menée par l'une (ou plusieurs) des procédures suivantes : vérification de la cohérence entre les essais paramétriques et l'essai intégral de simulation, vérification *in situ* du comportement prévu par la simulation, ou, enfin, comparaison avec des analogues naturels/géologiques.

7. Conclusion. Il s'agit de répondre à la question posée à l'étape 1, à partir de l'ensemble des résultats précédents et en évaluant leur niveau de confiance. S'il s'avère impossible d'y répondre par manque d'informations, une réitération de la méthodologie est préconisée.

2.4.2 Les différents tests de lixiviation

Lorsque les résidus solides sont arrosés par ou immergés dans de l'eau, les composants polluants peuvent être transférés dans la solution aqueuse.

Plusieurs protocoles de tests de lixiviation existent pour comprendre, définir et tenter de prédire le comportement à court et à long terme des déchets. Ces méthodes peuvent être divisées en deux groupes : les tests d'extraction, sans renouvellement du lixiviant, et les tests dynamiques pour lesquels il y a renouvellement du lixiviant [Hartwell et Calovini, 1999].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

1) Test d'extraction sans renouvellement du lixiviant

Les tests d'extractions peuvent être séparés en 4 familles selon le protocole mis en place.

✧ Essais d'extraction agitée

Dans ces essais, les conditions sont réunies pour atteindre l'état d'équilibre le plus rapidement possible. Ils permettent de mesurer alors les propriétés chimiques d'un système déchet - lixiviant.

Parmi ces essais, les protocoles suivant peuvent être cités :

- TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Procédure de lixiviation pour la détermination des caractéristiques de toxicité) (USA),
- EP TOX (Extraction Procedure Toxicity Test, Essais de toxicité-Procédure d'extraction) (USA),
- WET (Waste Extraction Test, Essais d'extraction des déchets) (California de l'USA),
- SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure, Procédure de lixiviation par précipitation synthétique) (USA),
- CEN/TC 292 (Characterization of waste, Caractérisation des déchets) (Europe) qui comprend le CEN/TS 14429 (Essais de comportement à la lixiviation-Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base), CEN/TS 14997 (Essais de comportement à la lixiviation-Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH) et le NF EN 12457 (Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues), *etc*.

✧ Essais d'extraction non-agitée

Ces essais ont pour objectif l'étude des mécanismes cinétiquement limitants. L'intégrité physique de la matrice est conservée et affecte la cinétique de lixiviation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Parmi ces essais, certains font l'objet de normes : le MCC-1 (Static leach test, Lixiviation statique) (Canada), et le MCC-2 (High temperature static leach test, Lixiviation statique à haute température) (Canada), *etc*.

✧ **Essais d'extraction chimique séquentielle**

Ces essais sont composés d'une succession de tests d'extraction agitée. Ils permettent d'étudier l'épuisement dans le temps des espèces solubilisables.

Parmi ces essais, certains font l'objet de normes : le D5284-93 (Sequential batch extraction of waste with acidic extraction fluid, Extraction batch séquentielle des déchets avec le fluide d'extraction acide) (USA).

✧ **Essais d'accumulation de concentration**

Dans ces essais, des aliquotes de déchets sont successivement mis en contact avec un même lixiviat pour modéliser un volume élémentaire de l'eau qui coule à travers un grand corps de déchets.

Parmi ces essais, seuls certains font l'objet de normes :

- l'extraction chimique séquentielle (Sequential chemical extraction), qui est utilisée en recherche
- la procédure C de la norme de lixiviation (Standard leach test, Procedure C) (Wisconsin de l'USA), *etc*.

2) Test dynamique avec renouvellement de lixiviant

Cette catégorie de tests comprend tous les essais dans lesquels les lixiviants sont renouvelés continuellement ou de manière intermittente pour maintenir un gradient de concentration pour la lixiviation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

✧ **Essais avec renouvellement périodique du lixiviant**

Ces essais sont effectués en utilisant un échantillon de déchets monolithiques, granulaires ou broyés, mis en contact avec des batch successifs de lixiviants frais.

Parmi ces essais, certains font l'objet de normes :

- la norme 1320 de l'US EPA (Multiple extraction procedure, Procédure d'extraction multiple),
- le MWEP (Monofill Waste Extraction Procedures, Procédures d'extraction des déchets décharge spécialisée) (USA),
- le test de disponibilité NEN 7341 (NEN 7341 Availability test) (Pays-Bas),
- le test de batch en série NEN 7349 (NEN 7349 Serial batch test) (Pays-Bas),
- le test de batchs gradés en série (Armée américaine),
- le NF EN 15863 (Essais de lixiviation dynamique des monolithes avec rénovation périodique du lixiviant, dans des conditions d'essai fixes) (Europe),
- la lixiviation granulaire compacté (Pays-Bas),
- le Test de conformité monolithique (Europe),
- le Test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques (France), *etc*.

✧ **Essais de lixiviation avec renouvellement continu du lixiviant**

Un échantillon de déchets est placé dans un récipient de lixiviation dans lequel la circulation du lixiviant frais autour des déchets fournit le gradient de concentration pour maintenir la lixiviation.

Ce type de protocole est souvent utilisé pour les éprouvettes monolithiques. Parmi ces essais, certains font l'objet de normes :

- l'essai ISO Lixiviation 6961 (ISO Leach test 6961),

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

- ANSI/ANS 16-1 (Measurement of the leachability of low-level radioactive wastes by a short term test procedure, Mesure de la lixiviation des déchets de faible activité radioactive par une procédure de test à court terme) (Illinois de l'USA),
- le NEN 7345 (Monolithic diffusion test, Test de diffusion monolithique) (Pays-Bas),
- l'ASTM C1220-92 (Static leaching of monolithic waste forms for disposal of radioactive wastes, Lixiviation statique des formes de déchets monolithique pour la disposition des déchets radioactifs) (USA),
- le NF EN 15864 (Essais de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement continu du lixiviant, dans des conditions pertinentes pour des scénarios spécifiés) (Europe), *etc*.

✧ **Essais de percolation**

Dans ces essais, un récipient ouvert est rempli avec un solide poreux, le lixiviant traverse le récipient. L'effluent est échantillonné périodiquement et analysé. Parmi ces essais, certains font l'objet de normes :

- le WILT (Waste interface leach test, Lixiviation d'interface de déchets) (Canada),
- le NVN 7344 (Leaching tests-Determination of the leaching of PAH, PCB, and EOX from granular materials with the column test, Test de lixiviation-Détermination de la lixiviation des PAH, PCB et EOX dans la poudre et des matériaux granulaires avec le test de la colonne) (Pays-Bas),
- l'ASTM D4874-95 (Column test, Test de la colonne) (USA),
- le CEN/TS 14405 (Leaching behaviour tests-Up-flow percolation test (under specified conditions), Essai de comportement à la lixiviation-Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées))

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

(Europe), *etc*.

✧ **Tests de Soxhlet**

Dans ces tests, l'échantillon de déchets est en contact permanent avec le lixiviant.. Un soxhlet (ou plutôt extracteur de Soxhlet) est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique. Elle permet d'extraire en continue, par un solvant, une espèce chimique contenue dans un solide.

Parmi ces essais, certains font l'objet de normes : le MCC-5s (Soxhlet test, Test de soxhlet) (Canada), etc.

Le Tableau 2.6 présente des exemples de tests d'extractions utilisées généralement [Van der Sloot et al, 2009; EPA, 2011; CEN/TS 14429 ; CEN/TS 14997 ; NF EN 12457 ; NF EN 15863 ; NF EN 15864 ; CEN/TS 14405]. Ce tableau est issu des travaux de Van der Sloot et al. [2009], agrémenté des méthodes normalisées européennes.

Tableau 2.6 Les différents tests de lixiviations.

Lixiviation	Lixiviant	Ratio L/S	Granularité maximum	Nombre de l'extraction	Temps des extractions	Commentaires
I. Tests statique A. Essais d'extraction agitée						
TCLP	0,1N Acide acétique de pH 2,9 pour les déchets alcaline ; 0,1N Acétate de sodium de pH 5,0 pour les déchets non-alcaline	20:1	9,5mm	1	18±2 heures	Le scénario de co-décharge n'est pas approprié; aucune indemnité pour les tests d'intégrité structurale des éprouvettes monolithiques.
TCLP alternative pour construction	Acide acétique de TCLP	20:1	9,5mm	1	8 heures	L'utilisation de la chaleur pour diminuer le temps d'extraction
EP TOX	0,5N Acide acétique de pH 5,0	16:1 pendant l'extraction, 20:1 dans la dilution finale	9,5 mm	1	24 heures	Les échantillons présentant une alcalinité élevée peuvent conduire à des données variables.
WET	0,2M Citrate de	10:1	2,0 mm	1	48 heures	Similaire à EP TOX,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

	sodium de pH 5,0					mais le citrate de sodium fait le test plus agressive.
SPLP	#1 Eau réactif de pH 4,2 avec les acides nitrique et sulfurique (60/40) #2 Eau réactif de pH 5,0 avec les acides nitrique et sulfurique (60/40)	20:1	9,5 mm	1	18±2 hours	L'option pour les organiques.
Lixiviation d'équilibre	Eau distillée	4:1	150 mm	1	7 jours	Détermination des contaminants qui ont été insolubilisé par solidification
CEN/TS 14429 CEN/TS 14997	Eau déminéralisée avec ajout d'acide et/ou de base	10:1	1 mm	1	48 heures	Détermination de la capacité de neutralisation acide/base et due la solubilité des polluants en fonction du pH.
NF EN 12457	Eau déminéralisée	2:1 ou 10:1	4 mm	1	24 heures	Méthode normalisée pour la décharge.
B. Essais d'extraction non-agitée						
MCC-1	3 lixiviants : Eau, Saumure, Silicate/bicarbonate	Volume / Surfaces = 10 cm	40 mm^2 (surface)	1	>7 jours	Série d'étapes facultatives augmentent la complexité de l'analyse.
MCC-2	Même comme MCC-1 (à 100 °C)	Volume / Surfaces = 10 cm	40 mm^2 (surface)	1	>7 jours	Série d'étapes facultatives augmentent la complexité de l'analyse.
C. Essais d'extraction chimique séquentielle						
Essai d'extraction séquentielle	0.04M Acide acétique	50:1	9,5 mm	15	24 heures par extraction	En recherche
D5284-93	Eau réactif de pH 6,0 avec les acides nitrique et sulfurique (40/60)	20:1				Détermination des constituants majeurs et mineurs (trace).
D. Essais d'accumulation de concentration						
Extraction chimique séquentielle	5 lixiviants les acidités augmentées	De 16.1 à 40.1	150 mm	5	3 ou 14 jours	Détermination du partitionnement des métaux en différentes fractions ou des formes chimiques.
Procédure C de norme lixiviation	Eau distillée	10:1, 5:1, 7.5:1	Comme dans l'environnement	3	3 ou 14 jours	Exemple jeté après chaque lixiviation, nouvel échantillon ajouté au lixiviat existants.
II. Test dynamique (renouvellement de lixiviant)						
A. Renouvellement périodique du lixiviant						
Procédure d'extraction multiple (1320)	Même comme EP TOX, avec les pluies acides synthétiques (acide sulfurique, acide nitrique en 60:40)	20:1	9,5 mm	9 (ou plus)	24 heures par extraction	
MWEP	Eau distillée / désionisée ou autre	10:1 par extraction	9,5 mm ou monolithe	4	18 heures par	

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

	site spécifique				extraction	
NEN 7341	Eau déminéralisée avec EDTA, le pH final d'échantillon de 7	50 ou 100	<300 µm	1	18, 24, ou 48 heures	
test de batchs gradés en série (Armée américaine)	Eau distillée	Augmentation de 2:1 à 96:1		>7	Jusque à l'état stable	
NF EN 15863 NF EN 15864	Eau déminéralisée	Volume / Surfaces = 8 cm	monolithe	8	36 heures	
Lixiviation granulaire compacté	Eau déminéralisée	Non fixé		8	64 heures	
Test de conformité monolithique	Eau déminéralisée	Volume /Volume = 1.5	monolithe	3	25 heures	
Test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques	Eau déminéralisée	10:1	monolithe	11	56 heures	
B. Renouvellement continu du lixiviant						
NEN 7345	Eau déminéralisée à pH 4 non maintenu ; Solution alcaline pH 12,5/pH 8 maintenu (eau barbotée par CO_2 et HNO_3)	4:1-6:1		8	64 heures	
C. Essais de percolation						
ASTM D4874-95 Column Test	Eau réactif de type IV		10 mm	1	24 heures	
CEN/TS 14405		0,5 L/J pour la colonne avec le diamètre 5 ou 10 cm			30 jours	
III. Autre Tests						
MCC-5s Soxhlet Test	Eau distillée	100:1		1	0,2 ml/min	

[Van der Sloot et al, 2009; EPA, 2011; CEN/TS 14429; CEN/TS 14997; NF EN 12457; NF EN 15863 (15864); CEN/TS 14405]

La directive européenne sur les mises en décharge (2002) a adopté le test de conformité (NF EN 12457) et le test en colonne (EN 14405). Dans la plupart des cas, la norme NF EN 12457 est utilisée.

Les travaux de la lixiviation à l'échelle de laboratoire font apparaître que les mécanismes de mise en solution des espèces présentes dans les déchets sont différents selon les éléments chimiques. Les études à l'échelle pilote ont permis d'évaluer l'évolution de déchets dans différents scénarios, mettant en évidence des comportements différents selon les déchets et les scénarios d'exposition. Aucune

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

norme ne mentionne la lixiviation à l'échelle pilote sur des cendres issues d'incinération des boues. Dans la littérature, les études de la lixiviation à l'échelle pilote existent pour des scénarios d'expositions fixées.

2.5 Revue de littérature sur la modélisation des processus de lixiviation

Compte tenu de la complexité des phénomènes et des échelles de temps et de volume nécessairement limitées des essais réalisés au laboratoire, ces derniers sont difficilement directement extrapolables au comportement réel des déchets stockés ou valorisés à l'échelle terrain et sur le long terme. Néanmoins, l'évaluation des risques nécessite l'estimation de ce comportement et du relargage des polluants. Dans cette optique, la mise en place d'un modèle a pour objectif, via la simulation numérique du scénario envisagé, de fournir une prédiction de ce comportement.

2.5.1 Généralités sur la modélisation et les modèles

Étape primordiale des études d'évaluation environnementale de la valorisation ou du stockage de déchets minéraux, la modélisation peut répondre à deux objectifs :

- L'apport de connaissances : la concordance entre la simulation et les résultats expérimentaux permet de valider les hypothèses sur lesquelles se base le modèle.
- La prédiction du comportement à la lixiviation. Les résultats des essais de laboratoire ne permettent pas de rendre compte du comportement à long terme et à l'échelle terrain du déchet. La modélisation permet alors, par simulation (numérique ou autre), d'extrapoler les résultats des essais de laboratoire aux conditions réelles de valorisation ou de stockage. Une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

validation préalable du modèle est, toutefois, indispensable pour s'assurer de la fiabilité de cette prédiction.

La modélisation peut être définie comme la : « description simplifiée d'un phénomène, d'un processus ou d'un système, en vue d'en étudier le fonctionnement par simulation » [Peyronnard, 2008]. Le modélisateur est donc amené à établir les simplifications permettant une description suffisante (par rapport aux objectifs) et satisfaisante du fonctionnement du système. Deux types de représentation du fonctionnement d'un système nous intéressent particulièrement :

- Le modèle conceptuel : représentation schématique ou verbale des relations (caractéristiques du système) entre les causes (entrées du système) et les effets (sorties du système) du système et de son fonctionnement.
- Le modèle mathématique : les relations sont décrites par un système plus ou moins complexe d'équations mathématiques. La résolution analytique ou numérique d'un tel modèle doit permettre l'estimation du comportement pour les conditions du scénario envisagé [Peyronnard, 2008].

L'étude du comportement à la lixiviation d'un déchet nécessite une modélisation de la matrice solide (assemblage de phases minérales, mécanismes de rétention des polluants), du schéma réactionnel (réactions susceptibles d'avoir lieu et influences des paramètres externes sur celles-ci), et des processus de transfert de matière.

L'élaboration d'un modèle mathématique consiste à établir des relations mathématiques entre les entrées et les sorties d'un système. Selon la démarche utilisée et/ou le type de relation recherchée, quatre types de modèles peuvent être classifiés : les modèles empiriques, les modèles déterministes, les modèles stochastiques, les modèles à base de règles floues [Crest, 2007].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2.5.2 Vue holistique des modèles géochimiques

Les systèmes naturels, ou perturbés de manière anthropique, sont complexes. De nombreux processus peuvent influencer la circulation et la distribution des contaminants. Ces processus sont couplés et interdépendants.

- Réactions chimiques : Les réactions chimiques déterminent la nature et la forme des espèces chimiques dans le système considéré, et conditionnent ainsi le partage ds espèces entre les différentes phases.
- Transport : Les produits chimiques sont déplacés ou transportés par convection (la phase fluide en mouvement, généralement une solution aqueuse, transporte avec elle les espèces dissoutes), et par dispersion hydrodynamique résultant des phénomènes de diffusion moléculaire et de dispersion cinématique).
- Processus biologique : Les activités microbiennes peuvent modifier la forme des espèces en présence, ou modifier le contexte physico-chimique (pH et redox notamment).
- Écoulement des fluides : Les réactions de précipitation et de dissolution peuvent augmenter ou diminuer la porosité et la perméabilité du milieu, et peuvent changer la vitesse d'écoulement. Cela peut affecter le transport advectif-dispersif des contaminants.
- Transfert de chaleur : L'écoulement des fluides et les réactions chimiques sont souvent induits ou augmentés par le flux d'énergie. Les fluides agissent également comme des médias pour les transferts de chaleur [Zhu et Anderson, 2002].

2.5.3 Typologie des modèles géochimiques

Les modèles géochimiques ont été largement examinés dans la littérature [Appelo

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

et Postma D, 2005; Zhu et Anderson, 2002; Helgeson, 1968; Helgeson, 1969].

Ils permettent d'estimer l'évolution d'un système depuis son état initial vers un état d'équilibre thermodynamique en calculant la répartition des éléments entre leurs différentes formes chimiques potentielles (spéciations). Ce calcul se base sur des bilans de masse (éléments, électroneutralité…), des lois d'actions de masses (représentatives des équilibres thermodynamiques) et éventuellement des lois d'évolutions (cinétiques de réactions).

Généralement, les modèles géochimiques peuvent être divisés en fonction de leurs niveaux de complexité. Les modèles de Spéciation-Solubilité ne contiennent aucune information spatiale ou temporelle, et sont parfois appelés modèles de zéro-dimension. Les modèles de Réaction simulent les étapes successives d'une réaction du système en réponse à la masse ou au flux d'énergie. Certaines informations temporelles sont inclues en terme de progression de la réaction, mais aucune information spatiale est contenue. Les modèles couplés réaction/transport contiennent à la fois des informations spatiales et temporelles sur les réactions chimiques, avec une complexité qui est souhaitée pour des applications environnementales, mais ces modèles sont complexes à utiliser.

1) Modèles de spéciation-solubilité

Les modèles de Spéciation-Solubilité peuvent répondre à trois questions :

1. Quelles sont les concentrations et les activités des espèces ioniques et moléculaires dans une solution aqueuse ?

2. Quels sont les états de saturation à l'égard de divers minéraux dans le système, et donc le sens des réactions qui pourraient se produire vers la réalisation de l'équilibre ?

3. Quelle est la répartition des espèces stables sur les surfaces ou les échangeurs d'ions qui sont à l'équilibre avec la solution aqueuse ?

Les modèles de Spéciation-Solubilité s'occupent d'un système fermé, statique, ou

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

batch. Toutefois, ils servent également de base pour les modèles de transport réactif discuté ci-dessous. Les calculs d'équilibre sont également utiles pour évaluer les taux cinétiques en fonction de l'écart à l'équilibre. Les applications directes de la spéciation-solubilité dans les modèles incluent l'évaluation de la biodisponibilité, car la toxicité de certains contaminants (par exemple, le chrome et l'arsenic) varie considérablement pour différentes espèces.

Deux types d'algorithmes sont utilisés dans les modèles de Spéciation-Solubilité : ceux qui utilisent des constantes d'équilibre, et ceux qui utilisent la minimisation de l'énergie libre. La plupart des modèles géochimiques appartiennent au premier type [Zhu et Anderson, 2002].

2) Modèles de réaction

Les modèles de Réaction calculent une séquence d'états d'équilibre impliquant le transfert de masse progressive ou par étapes entre les phases dans un système, ou l'addition ou la soustraction progressive d'un réactif à partir du système, éventuellement accompagnée d'une augmentation ou d'une diminution de la température et de la pression [Helgeson, 1968; Helgeson, 1969]. Le transfert de masse calculé est basé sur les principes d'équilibre de masse et de l'équilibre thermodynamique.

3) Modèles de bilan massique inverse

Le concept du bilan de masse dans les modèles de bilan massique inverse est simple. A chaque instant, le bilan massique est réalisé comme suit :

Eau initiale + Réactifs → Eau finale + Produits

Une autre possibilité est que l'eau finale peut évoluer à partir du mélange de deux eaux initiales, et les fractions de mélange deviennent alors partie des calculs du bilan de masse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

4) Modèles couplés réaction/transport

Les processus qui affectent le partage des contaminants entre les phases et le mouvement des contaminants sont couplés.

Les modèles incluent des solutions pour les équations différentielles partielles qui décrivent les transports advectif-dispersif, et des solutions pour les équations algébriques qui décrivent l'équilibre chimique. Dans ces modèles, les réactions chimiques sont évaluées sur des échelles temporelles et spatiales.

2.6 Bilan et objectifs de nos recherches

La plupart des études portant sur l'utilisation de cendres d'incinération de boues d'épuration en substitution du ciment ou du sable dans les matériaux cimentaires rapportent une diminution de la résistance à la compression des mortiers et bétons. Les pires cas mentionnent environ 30 % de diminution pour un taux de substitution de 10 % [Pan et al, 2002]. Seuls quelques auteurs ont montré une résistance similaire ou supérieure à la référence avec un maximum de 5 % [Pinarli, 2000], 10 % [Tay et Show, 1992] ou même 15 % [Fontes et al, 2004] de cendres dans les mortiers.

Pour ce qui concerne l'impact environnemental, peu d'informations sont disponibles quant à la valorisation des cendres d'incinération de boues d'épuration dans les matériaux cimentaires [Fontes et al, 2004] et aucune comparaison n'a été faite avec du béton de référence .

Les effets de l'apport de cendres de boues d'épuration sur les propriétés des mortiers et du béton sont plus ou moins perceptibles selon les caractéristiques des cendres utilisées dans chaque étude dans la littérature. La variabilité inhérente de ce type de résidu demeure une difficulté majeure à la généralisation des résultats.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'objectif global de nos recherches est l'optimisation de la gestion des déchets solides produits sur un territoire urbain et industriel comme nouvelles sources de matières premières secondaires. Le scénario envisagé dans cette thèse est l'incorporation de cendres d'incinération de boues dans des matériaux de construction. Les deux voies testées sont l'utilisation dans une formulation de type béton prêt à l'emploi (BPE) et l'incorporation dans une formulation de type bloc béton (BB).

Les scénarios envisagés permettent de réaliser une économie substantielle à plusieurs niveaux : transformation d'un sous-produit en un matériau à plus-value, économie de matières premières (ciment) et d'énergie, diminution de la production de CO_2.

Comme cela a été vu dans la revue bibliographique, certains métaux lourds ont été mentionnés comme étant présents dans les cendres de boues d'épuration. En contact avec de l'eau, ceux-ci peuvent être lixiviés et transportés vers des cibles environnementales. Avec la substitution partielle du ciment par les cendres pour la fabrication du béton, les métaux lourds peuvent réagir avec les composants du ciment et l'eau, formant ainsi des produits plus stables. Par ailleurs, la production des produits d'hydratation du ciment peut stabiliser et finalement retenir les métaux lourds évitant ainsi tout contact avec l'environnement. C'est pourquoi, il est nécessaire d'étudier l'ensemble de ces phénomènes dans le cadre de l'évaluation environnementale du scénario.

La démarche vise à répondre à deux questions principales. En premier lieu, il convient de vérifier si les matériaux incorporant les cendres de boues répondent aux critères de performance (spécifications techniques) de tels matériaux. Dans la mesure où la réponse à cette première question est oui, il faut alors s'assurer que les matériaux alternatifs ne seront pas responsables d'impacts sanitaires ou environnementaux jugés inacceptables. C'est pourquoi dans cette thèse, les deux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

points concernant la faisabilité technique et la faisabilité environnementale ont été abordés, constituant ainsi une approche globale vis-à-vis d'un scénario de valorisation.

La démarche suivie tout au long de l'étude est présentée dans la partie suivante. Pour ce qui concerne la faisabilité technique, une méthode pragmatique de formulation et tests mécaniques a été suivie. Ensuite, la méthode d'évaluation environnementale EN 12920 a servi de cadre méthodologique car nous l'avons jugée robuste et efficace pour le type de scénario envisagé. En effet, l'approche scénario, la caractérisation du déchet, les essais de lixiviation à différentes échelles, et la mise en œuvre d'une modélisation sont autant d'éléments préconisés par la norme EN 12920

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

3 Matériels et méthodes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour répondre aux différents objectifs de recherche, les essais ont été divisés en trois grandes parties (*cf. Figure 3.1*). Tout d'abord une caractérisation approfondie des cendres a été réalisée. Cette caractérisation avait pour objectif de vérifier que les cendres pouvaient répondre à un certain nombre de critères : contenus conformes à ceux d'un déchet inerte, contenus minéralogiques conformes à un matériau pouzzolanique… Dans un deuxième temps, les matériaux de construction ont été élaborés. Pour cette partie, il a fallu mettre au point une formulation satisfaisante et vérifier que les propriétés mécaniques des matériaux répondaient bien aux caractéristiques d'usage. Enfin, dans une troisième partie, une évaluation environnementale a été mise en œuvre afin de vérifier que les matériaux élaborés étaient satisfaisants d'un point de vue environnemental.

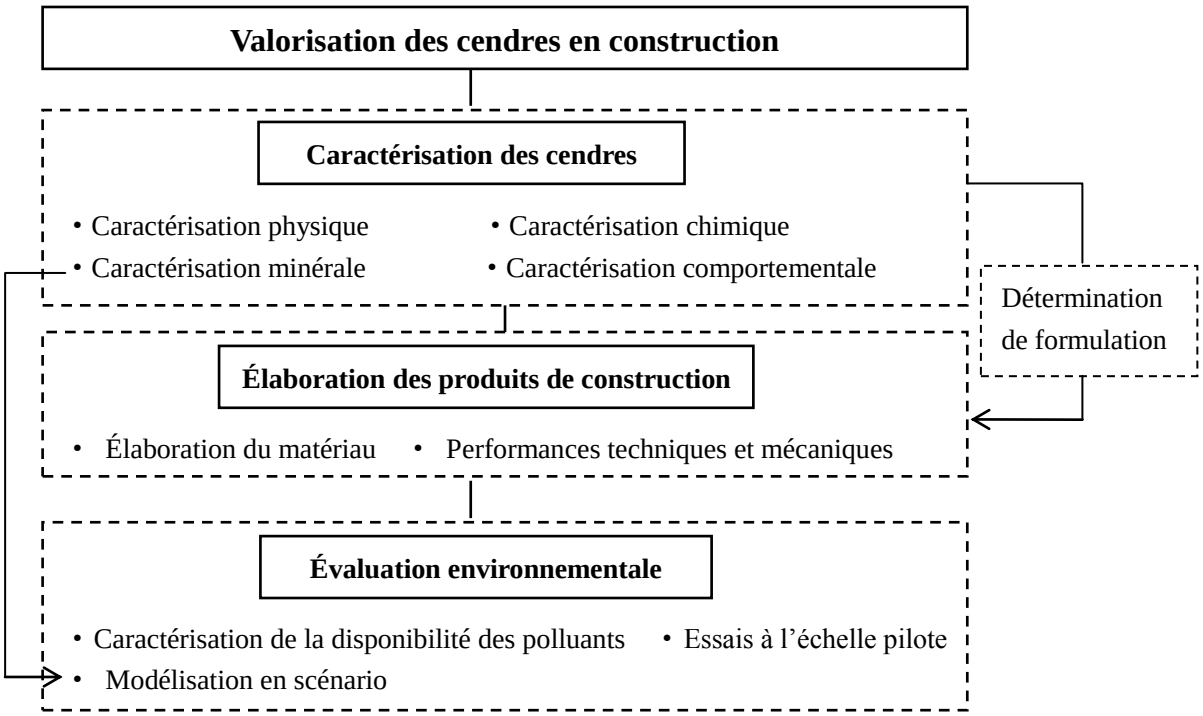


Figure 3.1 Les trois volets de caractérisation développés pour l'évaluation du scénario de valorisation considéré

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.1 Les cendres d'incinération de boue

Les cendres de boues d'épuration utilisées pour cette étude ont été échantillonnées dans une station d'épuration de la Région Rhône-Alpes. Il s'agit d'une station de traitement par boues activées faible charge recevant uniquement des eaux usées domestiques. Les boues issues du traitement primaire sont décantées, puis mélangées aux boues secondaires. Les boues mélangées sont centrifugées avant d'être incinérées dans un four en lit fluidisé à une température d'environ 870 °C. Les gaz de combustion sont refroidis et traités en sortie du four. Le procédé génère des cendres ou des résidus d'épuration des fumées qui doivent être éliminés ou valorisés, ce qui est l'objet de cette thèse.

La cendre utilisée dans la thèse est un matériau pulvérulent présentant un taux d'humidité proche de 0 % (*cf. Figure 3.2*). Les échantillons de cendres ont été conservés à l'obscurité dans des seaux scellés pendant six mois maximum. En effet, au-delà de ce temps, une diminution des propriétés pouzzolaniques est possible comme dans le cas du ciment.

Figure 3.2 Aspect des cendres d'incinération de boues utilisées.

Trois prélèvements de 50 kg ont été réalisés pour tous les travaux de cette thèse.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les dates de prélèvements et les essais réalisés avec ceux-ci sont :

- Prélèvement 1 : Mars 2009 – Caractérisation des cendres, Fabrication des éprouvettes de mortier.
- Prélèvement 2 : Mars 2010 – Fabrication des éprouvettes de béton.
- Prélèvement 3 : Septembre 2010 - Fabrication du mur pilote.

3.2 Caractérisation des cendres

3.2.1 Caractérisation physique

1) Taux d'humidité

Le taux d'humidité a été mesuré conformément à la norme française NF ISO 11465. Des échantillons ont été placés dans un four à 105 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Le taux d'humidité est alors calculé comme suit :

$$w_{eau} = \frac{m_{eau}}{m_{totale}} \times 100$$

où :

w_{eau} est le taux d'humidité d'échantillon (en %);

m_{eau} est la masse d'eau évaporée lors de l'essai (en g);

m_{totale} est la masse initiale de l'échantillon (en g).

2) Masse volumique et porosité

La masse volumique et la porosité ont été mesurées conformément aux normes françaises NF ISO 11272 et NF ISO 11508.

Pour déterminer la **masse volumique apparente**, la masse d'échantillons contenus dans des éprouvettes de 500 mL a été mesurée. L'expérience a été répétée 3 fois.

La **masse volumique réelle** est définie par le rapport entre la masse de l'échantillon et le volume de sa partie solide. Pour cette mesure, un échantillon sec a

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

été pesé ($m_{éch}$) et introduit dans un pycnomètre à demi plein d'eau. Puis le pycnomètre a été rempli d'eau déminéralisée et pesé (m_1). Enfin, le pycnomètre a été vidé, rempli seulement d'eau déminéralisée et pesé (m_2). La masse volumique réelle ($\rho_{réelle}$) est exprimée comme le ratio de la masse de l'échantillon sec ($m_{éch}$) par le volume du liquide déplacé par cette masse, selon l'équation suivante :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_{ech}}{\frac{m_2}{\rho_e} - \frac{m_1 - m_{éch}}{\rho_e}} = \frac{m_{éch} \times \rho_e}{m_{éch} + m_2 - m_1}$$

où :

$m_{éch}$ est la masse de l'échantillon sec (en g);

m_1 est la masse du pycnomètre contenant l'échantillon et de l'eau (en g);

m_2 est la masse du pycnomètre rempli d'eau (en g);

ρ_e est la masse volumique de l'eau (en g·mL^{-1}).

L'expérience a été répétée 10 fois.

Avec ces mesures, la porosité a été calculée selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_{éch}} = 1 - \frac{\rho_{apparente}}{\rho_{réelle}}$$

où :

V_v est le volume des vides;

$V_{éch}$ est le volume de l'échantillon sec.

3) Granulométrie

La granulométrie des cendres a été mesurée avec un appareil Laser Coulter LS 130. Les principes majeurs utilisés sont la diffraction de Fraunhofer et la diffusion de Mie par PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering). L'appareil permet de mesurer des tailles de grains comprises entre 0,1 et 900 µm. Il nécessite la mise en suspension de l'échantillon dans de l'eau.

0,5 à 1 g de poudre a été dispersé dans 100 mL d'eau permutée et placé sous

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

agitation magnétique. Ensuite la quantité nécessaire a été prélevée sous agitation pour l'analyse. Les résultats ont été donnés en volume différentiel, en volume cumulé et en nombre de particules avec 3 analyses pour chaque prise d'échantillon sous les conditions suivantes : analyse dans de l'eau permutée sans dispersion spéciale, utilisation du modèle de Fraunhofer [ISO 13320-1], vitesse de pompe à 31.

3.2.2 Caractérisation chimique

1) Contenu total

Le contenu total est défini comme la proportion d'éléments chimiques dans les déchets. Les contenus totaux des éléments peuvent être déterminés par l'analyse de la phase aqueuse après que l'échantillon ait été totalement dissous.

Selon la norme AFNOR NF X31-151, la dissolution est réalisée par une solution acide, à savoir l'eau régale. Ainsi, une masse connue d'échantillon a été placée dans de l'eau régale, et le mélange a été chauffé lentement à 250 °C. L'échantillon a été entièrement dissous. La solution est alors diluée avec de l'eau déminéralisée et analysée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) et CI (Chromatographie Ionique).

De manière générale, les moyens analytiques utilisés pour la détermination des teneurs en éléments dans les lixiviats sont principalement l'ICP et la chromatographie ionique.

✧ **ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)**

Cette technique [Manning et Grow, 1997] constitue une méthode polyvalente et sensible grâce aux hautes températures produites par les plasmas des gaz inertes. Tout élément est émissif par excitation lorsqu'il est porté à une température suffisamment élevée (8000 K). L'étude spectrale des échantillons repose sur la mesure du

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

rayonnement émis. L'échantillon à analyser est nébulisé dans un plasma d'argon entretenu par induction électro-magnétique. La mesure de l'intensité du rayonnement émis à une longueur d'onde correspondant à l'élément à doser permet de déterminer la concentration en cet élément dans l'échantillon.

Les analyses par ICP-AES ont été réalisées au LGCIE de l'INSA de Lyon avec un appareil de marque Horiba Jobin Yvon et modèle Ultima 2.

✧ **CI (Chromatographie Ionique)**

Il s'agit d'une méthode de chromatographie en phase liquide. Les ions ou composés polaires présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile constituée d'une solution aqueuse de carbonate (Na_2CO_3) et d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$). Ils sont séparés par l'effet de leurs interactions avec les sites ioniques de la phase stationnaire (qui est une résine jouant le rôle d'échangeur d'ions) de la colonne. A la sortie de la colonne, une cellule de conductivité électrique permet de détecter le passage des espèces ioniques analysées. Le temps de rétention à l'intérieur de la colonne est spécifique à chaque espèce ionique. Les variations de conductivité de la solution sortant de la colonne (en fonction du temps de rétention) sont enregistrées en temps réel, fournissant un chromatogramme. La corrélation entre l'aire du pic et la concentration d'une espèce est obtenue par un étalonnage.

Les analyses par CI ont été réalisées au LGCIE de l'INSA de Lyon avec un appareil DIONEX modèle 2000i-SP. La colonne utilisée était l'Ion Pac® AS17-C.

2) Fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence des rayons X peut être une analyse semi quantitative des éléments de l'échantillon [Analytical services, 2008; Somerset et al, 2004]. L'échantillon est excité par un rayonnement X et le spectre de fluorescence émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon.

L'analyse par fluorescence des rayons X des cendres a été réalisée par le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Laboratoire de Chimie Analytique Industrielle (LCAI) de CPE avec un EDX (energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer) de marque Shimadzu modèle 800 HS. Avec cet appareil, le détecteur peut être refroidi à l'azote liquide et il y a une fenêtre du détecteur ultra-mince pour détecter les éléments légers.

Tous les résultats sont exprimés sous forme d'oxyde. A partir des résultats bruts, les pourcentages de SiO_2, CaO, Al_2O_3 et Fe_2O_3 ont été recalculés, afin de fixer la teneur totale en oxydes principaux égale à 100 %, pour positionner les cendres dans un diagramme ternaire de Keil-Rankin (CaO – MgO, SiO_2, Fe_2O_3 - Al_2O_3) [Rakotoarisoa, 2003; Adamiec et al, 2005].

3) Matière organique

La teneur en matière organique a été déterminée par analyse calorimétrique différentielle (ACD)-analyse thermogravimétrique (ATG). L'appareil utilisé est un Labsys TG/DSC 1600 de SETARAM dont le domaine de travail s'étend de l'ambiante à 1600 °C (sous azote) ou de l'ambiante à 1100 °C (sous air). Dans cette étude, la mesure a été réalisée sous air entre la température ambiante et 1100 °C .

Deux creusets contenant respectivement l'échantillon et la référence inerte (ici un creuset vide) sont déposés de manière symétrique dans des nacelles dans le four. Les détecteurs placés sous les nacelles supportant l'échantillon et la référence, sont constitués de plusieurs thermocouples montés en opposition, de telle sorte qu'en absence de transformation physico-chimique au sein de l'échantillon, la tension aux bornes du capteur soit nulle.

Le Labsys TG/DSC 1600 de SETARAM est constitué d'une structure intégrant le contrôleur et permettant d'associer le module balance à fléau avec les capteurs ACD (à flux) dans un four à résistance métallique. Une circulation d'eau permanente dans le four permet de réguler la température pendant l'essai et de sécuriser le refroidissement du four. L'appareil fonctionne avec un balayage de gaz, dirigé de bas en haut par deux coquilles qui entourent la tige de la canne de mesure. Les

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

expérimentations ont toutes été effectuées avec une canne ATG/ACD ambiante / 1600 °C

Un logiciel multitâches « SETSYS » pilote les différents modules et permet d'exploiter les courbes d'analyse ATG/ACD obtenus ou de les exporter sous différents formats (Excel).

3.2.3 Caractérisation minéralogique

La caractérisation minéralogique a été réalisée par diffraction des rayons X qui permet de déterminer semi-quantitativement les phases cristallines majeures telles que les carbonates, les silicates, et la chaux.

Les analyses ont été réalisées au centre de diffractométrie Henri Lonchambon de l'Université Claude Bernard (Lyon 1) sur un appareil SIEMENS D500. Les mesures ont été effectuées pour un angle (2θ) compris entre 0 ° et 90 ° avec un pas de 0,022 ° pour une durée de 1340 secondes. La longueur d'onde des rayons X de 1,5418 Å a été produite par une anode du tube à rayons X et une anticathode de cuivre.

Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel EVA v7.

3.2.4 Caractérisation du comportement au contact de phases aqueuses

1) Disponibilité des polluants en fonction du pH - CNA (Capacité de Neutralisation Acide)

La capacité de neutralisation acide a été étudiée conformément à la norme CEN/TS 14429 qui fait actuellement l'objet d'une norme européenne dans le cadre du Comité européen de Normalisation CEN/TC 292.

L'ANC est définie comme la quantité d'acide nécessaire pour modifier la valeur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

du pH de la valeur originale de l'échantillon à une valeur choisie différente.

Des échantillons des cendres ont été mis en suspension à un ratio liquide / solide fixe de 10 dans des solutions aqueuses contenant des quantités présélectionnées d'acide ou de base. Les quantités présélectionnées ont permis d'obtenir des valeurs stationnaires de pH à la fin de la période d'extraction. Selon la norme, chaque solution a été ajoutée en trois étapes au début de l'essai. Au moins 8 valeurs finales de pH sont nécessaires, couvrant au minimum la gamme de pH 4 à 12. Les suspensions ont été agitées par agitation mécanique continue de 10 retournements / minute pendant 48 heures. À l'issue des 48 heures, le pH de chaque lixiviat a été mesuré. Les lixiviats ont été filtrés sur une membrane en acétate de cellulose de porosité égale à 0,45 µm. Les concentrations des éléments métalliques dans les filtrats ont été mesurées par ICP-AES, et les concentrations en anions par CI.

2) Mobilisation des polluants par lixiviation

L'étude de la lixiviation a été réalisée conformément à la norme NF EN12457-2.

Des échantillons de cendres ont été lixiviés par de l'eau déminéralisée selon un ratio liquide / solide de 10 $L \cdot kg^{-1}$. Selon la norme, la lixiviation a été réalisée sous agitation pendant 24 heures. L'agitation a été arrêtée pendant 15 minutes pour permettre la décantation de la phase solide. Les éluats ont alors été filtrés sur une membrane filtrante en acétate de cellulose de porosité égale à 0,45 µm. La conductivité et le pH des éluats ont été mesurés immédiatement, et les concentrations en éléments métalliques et en anions ont été mesurées dans les filtats par ICP-AES et CI respectivement.

3.3 Evaluation technique de l'utilisation des cendres de boue dans des produits de construction

La possibilité d'utiliser les cendres d'incinération de boues dans des matériaux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

cimentaires a été étudiée. Pour cela, deux étapes ont été mises en œuvre. Dans un premier temps, des essais d'incorporation des cendres dans des formulations de type mortier ont permis de définir les taux de substitution du ciment par les cendres envisageables, ainsi que l'indice d'activité des cendres. Dans un deuxième temps, des essais de formulation de type béton prêt à l'emploi avec le taux de substitution sélectionné lors de la première étape ont été mis en œuvre. Également, pour diversifier la possibilité de valorisation des cendres, une formulation de type Bloc béton a été testée.

3.3.1 Formulation et fabrication des matériaux

1) Éprouvettes de mortiers

La préparation du mortier a été réalisée conformément à la norme NF EN 196-1.

Les mortiers incorporant des cendres en substitution partielle du ciment ont été fabriqués avec des taux de substitution variant de 0 à 30 %.

Dans la formulation des mortiers, le ciment choisi était un CEM II/A-LL 42,5 R, à savoir du ciment Portland au calcaire (80 - 94 % de clinker et 6 - 20 % de calcaire) pur de la classe de résistance 42,5 R suivant la NF EN 197-1. Le CEM II/A-LL 42,5 R est couramment utilisé pour les bétons armés, les dallages, les chapes, les bétons préfabriqués.

Les éprouvettes ont été coulées dans des moules plastiques de dimensions $4\times4\times16$ cm^3.

Les formulations complètes des mortiers sont indiquées dans le Tableau 3.1.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 3.1 Formulations des différentes éprouvettes de mortiers utilisées pour la détermination du taux de substitution optimal.

Remplacement (%)	*Ciment (CEM II/A-LL 42,5R) (g)*	*Sable (g)*	*Eau (g)*	*Cendre (g)*
0	600	1800	300	0
10	540	1800	350	60
20	480	1800	380	120
25	450	1800	400	150
30	420	1800	420	180

Le mortier doit être composé en masse, d'une part de ciment, de trois parts de sable et d'une demi-part d'eau. Dans le Tableau 3.1, la quantité d'eau nécessaire augmente avec le taux de substitution. En effet, quand les cendres sont ajoutées au ciment, il est nécessaire d'utiliser plus d'eau pour faciliter l'ouvrabilité du mortier à cause de la porosité plus élevée des cendres.

Les mélanges ont été immédiatement moulés dans la salle de préparation à une température de 20 °C ± 2 °C et à une humidité relative supérieure ou égale à 50 %. Les éprouvettes ont ensuite été conservées dans une enceinte à une température de 20 °C ± 1 °C et une humidité relative supérieure ou égale à 90 %. Après 7 et 28 jours de cure, les résistances mécaniques des mortiers ont été mesurées.

D'autres éprouvettes de mortier ont été réservées spécifiquement pour la détermination de l'indice d'activité. Pour cela, selon la norme NF EN 196-1, les formulations de ces éprouvettes doivent satisfaire les caractéristiques suivantes : substitution de 25 % du ciment par les cendres, masse de cendres incorporées égale à la masse du ciment enlevée. Les formulations de ces éprouvettes sont présentées dans le Tableau 3.2.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 3.2 Formulations des éprouvettes de mortiers utilisées pour la détermination de l'indice d'activité.

Remplacement (%)	*Ciment (CEM I 52,5R) (g)*	*Sable (g)*	*Eau (g)*	*Cendre (g)*
Témoin	450	1350	225	0
Substitution 25 %	337,5	1350	225	112,5

2) Éprouvettes de bétons

Les éprouvettes de béton incorporant des cendres en substitution partielle du ciment ont été fabriquées conformément à la norme NF EN 206-1 et EN 12390-3. Comme détaillé dans le chapitre 5 qui suit, à l'issue des essais sur mortier, le pourcentage de substitution jugé optimal a été sélectionné et utilisé pour la formulation des éprouvettes de béton. Ce taux correspond à 10 % de substitution du ciment et à 2 % de substitution de sable. Les éprouvettes de béton étaient toutes de formes cylindriques de dimension 11 cm x 22 cm (diamètre × hauteur). Les moules étaient en carton, de type ZIPPLER®.

Comme indiqué précédemment, deux types d'utilisation ont été envisagés : du béton prêt à l'emploi et des blocs-bétons. Ainsi, 4 formulations ont été mises en œuvre. Dans chaque cas, des éprouvettes témoins (sans cendres) ont été fabriquées.

Les formulations complètes des bétons sont indiquées dans le Tableau 3.3.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 3.3 Formulations des différentes éprouvettes de béton (en kg·m^{-3}).

Béton prêt à l'emploi (BPE)		
	BPE-T*	***BPE-CLF****
0-5 RL (Sable)	770	755
0-20 SCL (Gravier)	1080	1080
CEM II/A-LL 42,5 R (Ciment)	300	270
Cendres	0	50
Réducteur d'eau (Plastifiant)	0	1,88
Eau	165	160
Bloc béton (BB)		
	BB-T	**BB-CLF**
0-11 RL (Granulat, 1/11 alluvionnaire silico-calcaire roulé)	1300	1295
CEM I/52,5 N CE CP2 (Ciment)	73	65,69
Cendres	0	12,37
Réducteur d'eau (Plastifiant)	0	0,37
Eau	105	105

*L'appellation T correspond aux échantillons « Témoins », tandis que CLF signifie « Cendre du lit fluidisé».

Dans la fabrication des éprouvettes de béton, le type de ciment d'essai était du CEM II/A-LL 42,5 R pour les BPE et du CEM I/52,5 N CE CP2 pour les BB. Ces ciments ont été choisis car ce sont les plus couramment utilisés dans le domaine envisagé :

- le CEM II/A-LL 42,5 R pour les bétons armés, les dallages, les chapes, les bétons préfabriqués ;
- le CEM I/52,5 N CE CP2 pour les bétons armés, les dallages, les chapes, les bétons à très hautes performances, les bétons préfabriqués, et les bétons précontraints. Le CEM I/52,5 N CE CP2 offre une grande productivité pour la fabrication des produits en béton du fait de ses résistances élevées à jeune

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

âge. Il permet la fabrication de produits nécessitant de fortes résistances à 28 jours. Il présente une teneur en sulfures limitée, ce qui est nécessaire pour le béton précontraint.

L'observation des formulations des BPE-T et BPE-CLF montre que pour 30 kg de ciment en moins, 50 kg de cendres ont été ajoutés. La masse de cendres est supérieure, afin de compenser la diminution des performances mécaniques. Par ailleurs, afin d'éviter l'augmentation de la quantité d'eau, un additif a été utilisé. Il s'agit du Chryso Fluid Premia 196, commercialisé par la société Chryso®. Ce produit est un superplastifiant et un réducteur d'eau. Il permet de maintenir de faibles rapports eau / ciment tout en conservant une classe de consistance égale à S3.

Pour les bétons prêts à l'emploi, la classe de résistance choisie est C25/30 (25 MPa en compression) ; pour les blocs béton, la classe de résistance choisie est B60 (6 MPa en compression).

Les granulats naturels ont été séchés à l'air libre jusqu'à poids constant avant leur incorporation. Les granulats ont été introduits en premier, puis le sable et les liants. Le tout est mélangé à sec pendant 3 min à 20 tr/min. L'eau et les additifs sont ensuite introduits durant le mélange, sur une période de 30 secondes. L'ensemble est ensuite malaxé pendant 3 min à 25 tr/min. Les moules ont alors été immédiatement remplis manuellement en deux passes avec un tassage à l'aiguille entre ces deux passes puis vibrés sur table vibrante pendant 60 s.

Les moules ont été protégés contre les chocs, les vibrations et la déshydratation à une température de 20 °C ± 2 °C [BS EN 12390-2].

Après 48 h, les cylindres sont démoulés et mis en sac étanche puis entreposés à température et humidité constante (cure).

Avant la mesure de la résistance à la compression, les surfaces planes des éprouvettes de béton ont été « surfacées », c'est-à-dire recouvertes d'un mélange composé à masses égales de soufre et de sable fin siliceux préalablement chauffé et fondu [BS EN 12390-3]. Ce surfaçage permet de corriger les défauts de moulage, et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

d'obtenir deux surfaces planes strictement parallèles. Ceci permet ensuite d'homogénéiser les forces appliquées pour la mesure de la résistance à la compression.

3.3.2 Essais de résistances mécaniques

La résistance est mesurée par la charge maximale qui peut être appliquée à l'éprouvette dans des conditions déterminées avant qu'elle ne soit pliée ou cassée. Les conditions expérimentales utilisées pour la mesure des résistances mécaniques sont celles décrites par la norme NF EN 196-1 pour les mortiers et NF EN 206-1 et 12390-3 pour le béton.

1) Résistance en flexion

Les éprouvettes de mortier ont été placées dans un dispositif (*cf. Figure 3.3*) de flexion avec une face latérale de moulage sur les rouleaux d'appui et son axe longitudinal perpendiculaire à ceux-ci. La charge a été appliquée verticalement par le rouleau de chargement sur la face latérale opposée du prisme. La charge a été augmentée sans à-coups à raison de 50 N/s ± 10 N/s, jusqu'à rupture.

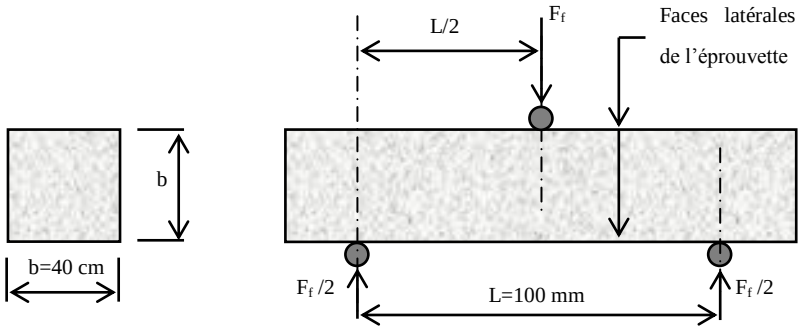


Figure 3.3 Mesure de la résistance à la flexion pour des éprouvettes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'appareil utilisé pour les essais est une machine reconfigurée au laboratoire (matériel Périer à l'origine). Pour chaque formulation (0, 10, 20, 25 et 30 %) et à différents temps de cure (7ème jour et 28ème jour), trois éprouvettes ont été cassées pour déterminer les résistances à la flexion en moyenne avec les barres d'erreur.

2) Résistance à la compression

✧ Résistance à la compression des éprouvettes de mortier 4×4×16 cm^3

Après la mesure de résistance en flexion, les demi-prismes ont été utilisés pour la mesure de la résistance en compression sur les faces latérales de moulage (cf. Figure 3.4).

Chaque demi-prisme a été centré latéralement par rapport aux plateaux de la machine à ± 0,5 mm près et longitudinalement de façon que le bout du prisme soit en porte-à-faux par rapport aux plateaux ou aux plaques auxiliaires d'environ 10 mm.

La charge a été augmentée sans à-coups à la vitesse de 2400 N/s ± 200 N/s durant toute la durée d'application de la charge jusqu'à la rupture.

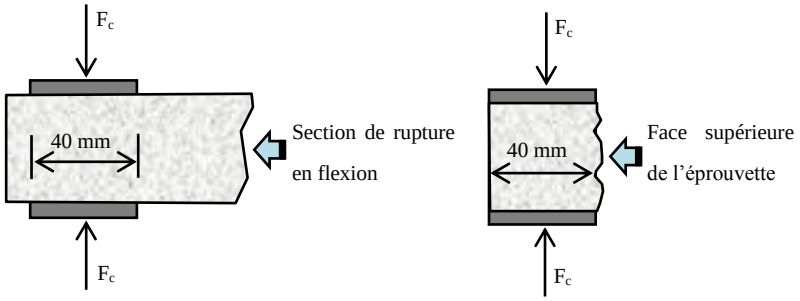


Figure 3.4 Mesure de la résistance à la compression

sur des éprouvettes 4×4×16 cm^3.

L'appareil utilisé pour les essais est une Presse Hydraulique Perrier 300 kN asservie en effort, pilotage de marque 3R. Pour chaque formulation (0, 10, 20, 25 et 30 % de cendres) et chaque temps de cure (7 jours et 28 jours), les six demi-prismes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

résultant des essais de résistance en flexion ont été cassés pour déterminer les résistances à la compression moyenne.

✧ **Résistance à la compression des éprouvettes de béton cylindriques 11×22**

Les résistances à la compression sur les éprouvettes de bétons ont été réalisées à 7, 28 et 90 jours de cure (*cf. Figure 3.5*). La caractérisation mécanique est effectuée sur 5 éprouvettes pour chaque formulation.

Figure 3.5 Essais de résistance mécanique en compression sur une éprouvette de béton [CSTB, 2010].

Les mesures de résistance mécanique en compression ont été réalisées sur les deux formulations. Les essais ont été réalisés sur une machine d'essai mécanique Zwick de type 1494, pilotée par un ordinateur, dans les conditions standard de température et d'hygrométrie (23 °C - 50 % HR). Les échantillons ont été placés entre deux plateaux et l'application de la charge s'est fait à la vitesse de 20 $mm.min^{-1}$ jusqu'à la rupture. Les déformations ont été mesurées à l'aide d'un capteur Heidenhain de résolution 1 µm.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

3) Récapitulatif des essais réalisés

Les différentes mesures de résistance mécanique réalisées sont résumées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 Essais mécaniques réalisés dans le cadre de l'étude.

Temps de cure	*7 jours*	*28 jours*	*90 jours*
Mortier	Flexion Compression	Flexion Compression Indice d'activité	Indice d'activité
Béton	compression	compression	compression

A l'issue de ces essais, selon la norme NF EN 196-1, l'indice d'activité des cendres a été déterminé à 28 et 90 jours. Il est défini par le rapport entre la résistance à la compression du mortier incorporant 25 % de cendres et la résistance à la compression du mortier témoin (sans cendres).

Les résultats obtenus permettent de caractériser les performances techniques et mécaniques des matériaux incorporant les cendres et ainsi d'apprécier la faisabilité technique des voies de valorisation retenues.

3.3.3 Essais de durabilité – test de résistance au gel/dégel

Pour les éprouvettes de béton de type BPE (formulations BPE-T et BPE-CLF), un test de sensibilité au gel/dégel a été mis en œuvre. La caractérisation de la sensibilité au gel/dégel des différentes formulations de béton consiste à soumettre les éprouvettes à des cycles successifs de gel et dégel réalisés en conditions saturées en humidité dans une enceinte climatique. Chaque cycle se compose d'une phase de gel à une

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

température de -20 °C pendant 3 h et d'une phase de dégel de 3 h à température ambiante (comme décrit dans la norme NF EN 494, paragraphe 7.4.1.) A la suite de ce traitement, la résistance à la compression des éprouvettes est mesurée. Pour cet essai, six éprouvettes de chaque formulation ont été utilisées, permettant ainsi d'avoir une valeur moyenne.

Ces essais ont été réalisés par le CSTB de Grenoble.

3.4 Évaluation environnementale de l'utilisation des cendres d'incinération de boue dans des produits de construction

Afin d'évaluer les éventuels impacts sur l'environnement, une évaluation environnementale a été mise en œuvre. La méthode utilisée est proche de celle décrite dans la norme EN 12920 décrite dans le chapitre précédent, sans toutefois que les sept étapes préconisées par cette norme aient été complètement suivies. Dans ce contexte, des essais de lixiviation à différentes échelles ont été mis en œuvre. Les essais à l'échelle labo permettent de mieux comprendre et mieux appréhender les matrices solides étudiées. Ils constituent une batterie de tests de caractérisation indirecte des phases solides. Les résultats obtenus à ces tests servent notamment de données d'entrée pour la modélisation préconisée par la norme d'évaluation environnementale.

Les essais à l'échelle pilote adaptés au scénario envisagé permettent de tester les paramètres d'influence et d'avoir une confirmation des résultats obtenus à l'échelle labo. D'après la norme EN 12920, ces essais pilote permettent également de valider les modèles prédictifs du comportement à la lixiviation des matrices étudiées.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.4.1 Lixiviations à l'échelle du laboratoire

1) CNA des matériaux de construction

Une éprouvette de béton prêt à l'emploi a été cassée en petit morceau. Les phases cimentaires ont été autant que possible séparés manuellement du sable et du gravier. Les morceaux contenant essentiellement des phases cimentaires ont ensuite été broyés. Le broyat a été tamisé à 1 mm. Les particules inférieures à 1 mm ont permis de réaliser un test ANC, selon la méthode présentées dans le paragraphe 3.2.4-1).

2) Lixiviation sur monolithes

Des essais de lixiviation dynamique sur monolithes avec renouvellement périodique du lixiviant ont été réalisés conformément à la norme NF EN 15863.

Le déchet monolithique (éprouvette de mortier coupée en cube 4×4×4 cm^3 ou éprouvette de béton cylindrique Ø11 cm × 22 cm) est placé dans un récipient de taille suffisante pour satisfaire la condition de ratio L/S préconisée par la norme. Les éprouvettes sont posées sur un support, ce qui permet de considérer que la totalité de la surface des éprouvettes est en contact avec le lixiviant. Le lixiviant utilisé pour l'ensemble de ces essais dynamiques est de l'eau déminéralisée. Le volume de lixiviant introduit permet d'atteindre un rapport liquide/surface L/A de 8 $cm^3.cm^{-2}$. La forme du récipient est telle que l'eau dépasse le solide d'au moins 2 cm. De même, la distance entre l'éprouvette et la paroi du récipient doit être au moins de 2 cm.

Le lixiviant a été renouvelé selon les intervalles de temps suivants : 0,08 – 1 - 2,25 – 8 – 14 – 15 – 28 et 36 jours (*cf. Tableau 3.5*). Une fraction des différents éluats a été filtrée sur un filtre à membrane Acétate de cellulose de porosité 0,45 µm. Le pH, la conductivité et les concentrations en éléments métalliques (ICP-AES) et en anions (CI) des éluats ont été mesurés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 3.5 Intervalles de temps applicables au prélèvement des éluats.

Étape	***1***	***2***	***3***	***4***	***5***	***6***	***7***	***8***
Durée de l'intervalle de temps, en jours	0,08	0,92	1,25	5,75	6	1	13	8
Durée à partir du début, en jours	0,08	1	2,25	8	14	15	28	36

La Figure 3.6 montre une représentation schématique des tests de lixiviation réalisés en batch sur monolithes pour la formulation de type béton.

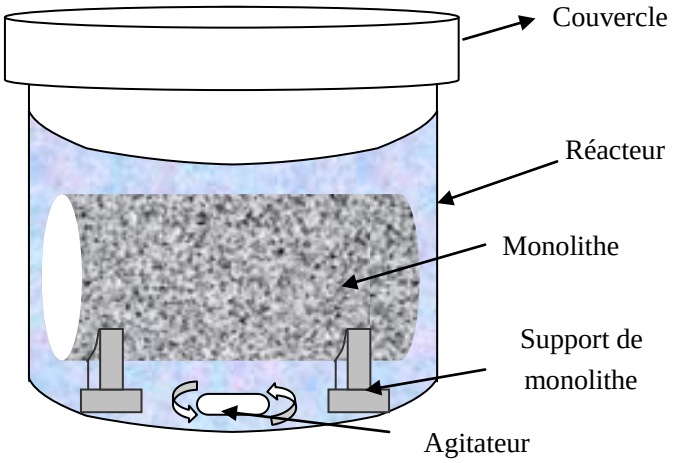


Figure 3.6 Schéma de l'essai de lixiviation dynamique sur une éprouvette de béton.

3.4.2 Essai de lixiviation à l'échelle pilote

1) Fabrication d'un mur pilote

Un mur a été fabriqué avec du béton prêt à l'emploi incorporant des cendres à 10 % de substitution du ciment (*cf. Tableau 3.3*) Le ciment était de type CEM II/A-LL 42,5 R. Le même plastifiant de type Chryso® Fluid Premia 196 que pour les essais à l'échelle labo a été utilisé. La taille du mur était de 1 m × 1,5 m avec une épaisseur de 20 cm (*cf. Figure 3.7*), soit une masse d'environ 700 kg.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

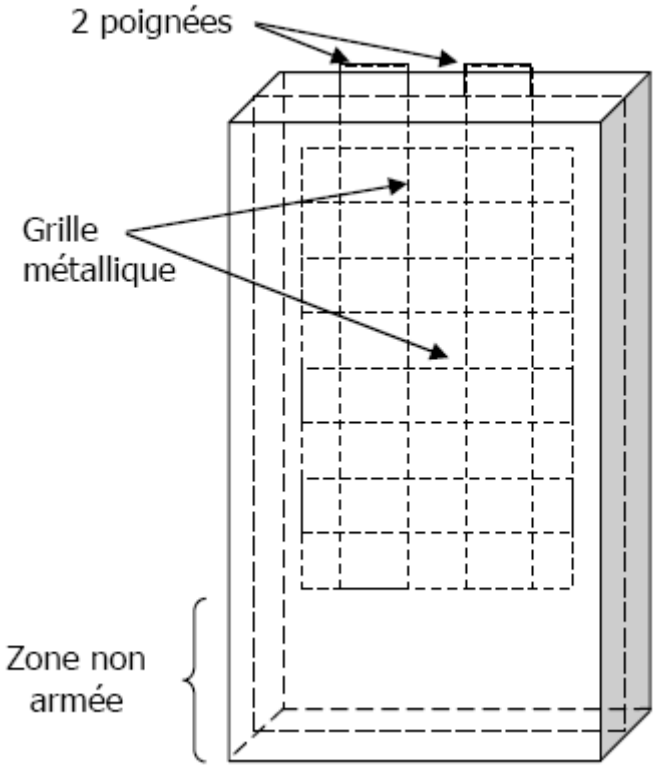


Figure 3.7 Schéma du mur pilote incorporant des cendres.

Afin de permettre la manutention de ce mur pilote sans risquer de le casser, une grille métallique et deux poignées de soulèvement ont été respectivement incorporées en son centre sur sa partie supérieure (*cf. Figure 3.7*). La partie inférieure n'est pas armée sur trente centimètres afin d'éviter une altération éventuelle des armatures dans la zone saturée (cf. paragraphe suivant). Le mur a été coulé en position verticale et vibré avec une aiguille dans un coffrage plastifié pour éviter un assèchement surfacique. La durée de cure avant démarrage des essais a été de 28 jours.

2) Mise en œuvre de l'essai de lixiviation à l'échelle pilote

Comme précisé dans la norme EN 12920, l'essai environnemental à l'échelle pilote consiste à réaliser un essai multiparamétrique sur une ou des maquettes instrumentées représentant un ouvrage du BTP selon le scénario de valorisation envisagé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour cela, le bas du mur a été plongé en permanence dans un volume d'eau constamment agité et renouvelé chaque semaine. Ceci permet de simuler un bâtiment dont les fondations se trouveraient en zone saturée en eau (*cf. Figure 3.8*). De plus, un système d'arrosage a été installé sur l'une des faces (*cf. Figure 3.9*), simulant le ruissellement de la pluie sur un mur. L'étude a duré 9 mois.

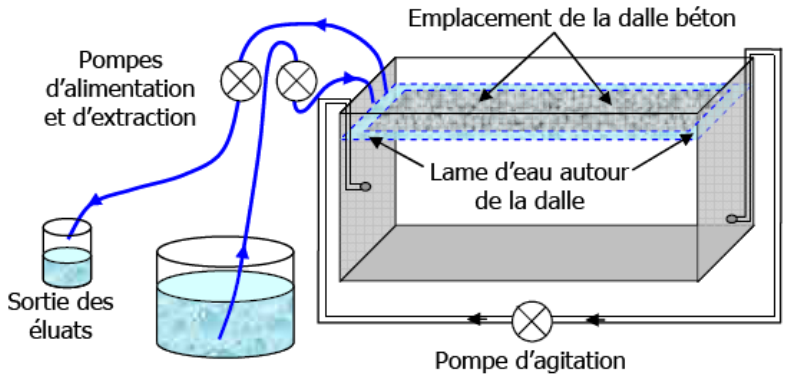


Figure 3.8 Système de fondation du mur pilote.

Le mur a été positionné dans un bac de 100 × 25 cm de base et de 25 cm de hauteur. L'intérieur du bac est étanchéifié à l'aide d'une poche en polyoléfine. Le fond est posé directement sur la membrane en polyoléfine qui est posée sur une membrane souple de sorte que le mur, du fait de son poids, déforme légèrement la membrane et chasse complètement l'air entre le mur et la membrane. De cette façon, seules les surfaces verticales participent à la lixiviation.

Le lixiviant utilisé est l'eau du réseau, déchlorée. La lame d'eau de 2,5 cm d'épaisseur autour du mur est agitée par circulation à l'aide d'une pompe à débit réglable. Le débit est ajusté pour permettre un léger mouvement de l'ensemble de la lame d'eau. La hauteur noyée est de 20 cm et le volume de la lame d'eau représente 10,5 litres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

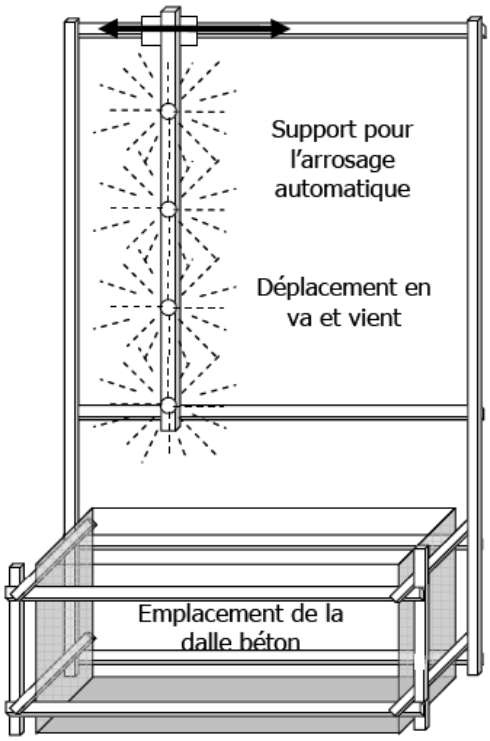


Figure 3.9 Système d'arrosage dynamique du mur pilote.

La partie non noyée du mur est arrosée par un système automatique. 8 buses sont disposées sur une barre verticale qui permet d'arroser toute la hauteur du mur. La barre se déplace en va et vient de gauche à droite pour balayer toute la largeur du mur. L'arrosage est limité sur une hauteur de 120 cm par un système de collecte des éluats qui est inséré dans une fente creusée à cet effet. L'eau qui n'a pas touché le mur est récupérée séparément par une membrane qui couvre le bassin simulant la nappe ; les eaux de ruissellement et les eaux de nappe sont récoltées séparément.

Les eaux sont analysées chaque semaine. Pour cela, les deux types d'eau sont recueillies séparément selon le protocole suivant :

- Eaux de fondation : fréquence de mise en route de la pompe = 20 minutes,
- Eaux de ruissellement : fréquence de mise en route de la pompe = 40 minutes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les eaux sont ensuite conservées séparément dans un seau à température ambiante jusqu'à la fin de la semaine. Les seaux sont alors vidés, et les eaux recueillies sont conservées au froid (4 °C) jusqu'à analyses.

Cet essai a été mis en œuvre sur une durée totale de 9 mois. Le suivi comprend un bilan hydrique hebdomadaire et un prélèvement hebdomadaire des eaux de fondation et des eaux de ruissellement. La mesure des paramètres physico-chimiques suivants : pH, conductivité, concentrations en éléments métalliques et en anions est réalisée pour les deux types d'eau.

3.5 Modélisation du comportement à la lixiviation

Dans le cadre de cette étude, le comportement à la lixiviation des cendres et des matériaux de construction de type béton prêts à l'emploi a été modélisé. C'est-à-dire, que nous avons cherché à déterminer, pour chacune des matrices solides d'étude, l'assemblage minéral (ensemble des phases minérales représentatives d'un matériau) et le modèle réactionnel permettant la description de leur comportement à la lixiviation. L'objectif de la modélisation est, dans un premier temps, d'améliorer la connaissance des matrices solides en apportant des informations complémentaires sur leur composition, et sur les réactions qui ont lieu lors de leur contact à l'eau. Idéalement, un tel modèle peut permettre, dans un deuxième temps, c'est-à-dire après une validation de celui-ci, de prédire le comportement des matrices solides modélisées mises dans une autre situation de contact avec un lixiviant.

3.5.1 Modélisation géochimique sous PhreeqC

La formalisation mathématique du modèle du comportement a été établie à l'aide du logiciel de calcul géochimique PhreeqC développé par l'USGS (U.S. Geological Survey) [Parkhurst et Appelo, 1999].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

PhreeqC est un logiciel dédié aux calculs géochimiques en systèmes tri phasiques (liquide, solide, gaz). Ces calculs sont basés sur les équilibres chimiques entre les phases : solutions aqueuses, minéraux, gaz, solutions solides… Le logiciel PhreeqC permet d'introduire également des phénomènes de sorption de surface. De plus, il est possible de travailler soit en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint, soit en introduisant des données cinétiques pour les différentes réactions.

PhreeqC est capable de simuler une variété de réactions géochimiques pour un système incluant la dissolution et la précipitation de phases solides pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Ce logiciel calcule les concentrations des éléments dans la phase liquide, ainsi que son pH et son potentiel rédox. Pour la ou les phases solides, il est possible de calculer les indices de saturation et le nombre de moles transféré dans les différentes phases pour atteindre l'équilibre en fonction des réactions géochimiques réversibles et irréversibles.

Les données d'entrée du modèle sont introduites sous la forme de blocs de données indépendantes répondant à des mots clés. La syntaxe, relativement simple, peut faciliter la génération de données d'entrée.

PhreeqC est un programme géochimique général et est applicable à de nombreux environnements hydrogéochimiques. Cependant, des limites doivent être considérées.

✧ Modélisation de la solution aqueuse : PhreeqC utilise l'association des ions et les expressions de Debye-Hückel pour rendre compte de la non-idéalité des solutions aqueuses. Ce type de modèle est essentiellement valable pour de faibles forces ioniques. Par ailleurs, la validité du modèle dépend des données rassemblées dans les bases de données. Il est essentiel de s'assurer avant tout calcul de la cohérence des constantes introduites dans la base que l'on utilise.

✧ Problèmes de convergence : PhreeqC peut identifier les erreurs d'entrées, mais il n'est pas capable de détecter certaines incohérences physiques ou chimiques dans le système qui est modélisé.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

3.5.2 Méthode utilisée pour la modélisation du comportement à la lixiviation des matériaux

1) Base de données

Dans le logiciel, la base de données fournie avec PhreeqC a été utilisée. Il s'agit de la base « llnl » établie par le Lawrence Livermore National Laboratory.

Pour notre étude, certaines espèces (phases minérales notamment) contenues dans les matrices cimentaires ou les cendres n'étaient pas dans la base « llnl ». Celle-ci a donc été complétée, par l'ajout de différentes sources bibliographiques (cf. parties résultats 4.5).

2) Détermination de l'assemblage minéral

Le comportement à la lixiviation des matériaux étant contrôlé pour une grande part par leur composition minéralogique et les conditions imposées par le milieu (la solubilisation des phases minérales dépend du pH et de la composition de la phase liquide), le principal objectif de la modélisation est de déterminer l'assemblage minéral initial d'un matériau.

Pour déterminer ces assemblages minéraux, la méthode suivie comprend quatre étapes [d'après la méthode adaptée de Peyronnard, 2008].

Étape 1 : Recensement des phases minérales susceptibles d'être présentes ou de précipiter.

Cette étape fait appel à :

- ✧ La connaissance du matériau (bibliographie, travaux antérieurs…),
- ✧ Les résultats de l'analyse minéralogique « directe » obtenus au cours de l'étude, à savoir les résultats issus de la DRX, FRX, calorimétrie,…
- ✧ Les résultats issus du calcul des indices de saturation. Les phases présentant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

un indice de saturation compris entre -1 et 1 sont considérées comme étant fortement susceptibles d'être présentes.

Étape 2 : Compilation d'une banque de spectres par simulation numérique.

Au cours de cette étape, des calculs sont réalisés en utilisant les différentes phases retenues lors de la première étape. Ceci permet de connaître l'influence de chacune des espèces minérales sur la lixiviation de la matrice solide dans différentes conditions (évolution du pH de lixiviation par exemple).

Étape 3 : Identification et quantification des phases minérales

Cette étape est réalisée en utilisant la comparaison entre les concentrations et/ou l'évolution des pH expérimentaux et théoriques (issus de l'étape 2). Elle permet ainsi de sélectionner parmi les phases retenues lors de la première étape celles qui sont les plus probablement présentes dans la matrice solide.

Étape 4 : Simulation du comportement de l'assemblage minéral retenu à l'étape 3 et comparaison avec les résultats expérimentaux.

À ce niveau, il s'agit d'affiner les quantités introduites pour chacune des phases minérales afin d'obtenir la meilleure représentation possible de la matrice solide. Pour réaliser cette étape, les résultats expérimentaux utilisés sont :

- Les courbes de titration obtenus lors de l'essai ANC ($pH = f(H^+)$).
- Les courbes de solubilisation des différents éléments, à savoir les concentrations des différents éléments $[C] = f(pH)$.

Ces deux dernières étapes sont réitérées jusqu'à l'obtention d'une simulation satisfaisante. C'est-à-dire une simulation qui permet d'obtenir une faible différence entre les résultats expérimentaux et théoriques. Ainsi, une modélisation inverse est

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

donc mise en œuvre. Toutefois, la complexité du modèle en terme de nombre de paramètres est telle qu'il n'est pas envisageable, à ce niveau, d'utiliser les méthodes numériques classiques d'identification paramétriques (algorithme de Levenverg-Marquardt, moindres carrés…).

3) Hypothèses de modélisation

Les hypothèses suivantes ont été posées sur l'état du système :

✧ On considère que l'équilibre entre les phases solides et liquides est atteint.

✧ On considère que le milieu est totalement saturé en eau. Ainsi, aucune phase gazeuse n'est prise en compte (les pores sont tous considérés pleins d'eau).

✧ Le ratio L/S de 10 utilisé lors des essais expérimentaux est effectivement satisfait. Dans le modèle, on travaille avec une quantité de solution prédéfinie et constante de 1 L.

Tableau 3.6 Définition des mots-clés de PhreeqC utilisés dans cette étude.

RUBRIQUES	***DESCRIPTION***
SOLUTION	Cette option est utilisée pour définir les températures et les compositions chimiques de la phase liquide au temps 0.
EQULIBRIUM PHASES	Cette option est utilisée pour définir la quantité de différentes phases minérales présentes dans l'assemblage initial ainsi que leur indice de saturation.
REACTION	Cette option est utilisée pour définir une réaction du type ajout d'une quantité totale (tot) d'un composé chimique. Dans l'option, il est possible de définir un nombre de « step »(n). La réaction se fait alors par étape, et à chaque étape, on ajoute la quantité tot/n du composé.
SELECTED OUTPUT	Cette option est utilisée pour définir quelles informations seront conservées dans un fichier résultats lisibles par un tableur.

4) Structure du modèle sous PhreeqC

La simulation numérique sous PhreeqC nécessite de renseigner deux types de fichiers : un fichier d'entrées décrivant la situation à simuler et une base de données

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

thermodynamiques. L'exécution de PhreeqC retourne un fichier regroupant les résultats désirés par l'utilisateur, à savoir concentrations des éléments majeurs et éléments polluants dans cette étude.

Pour cela, l'algorithme d'entrée est donné en Annexe. Les mots clés qui ont été utilisés pour cet algorithme sont définis dans le Tableau 3.6.

3.6 Récapitulatifs des paramètres analysés

Le Tableau 3.7 indique l'ensemble des paramètres analysés sur les cendres et/ou les matériaux cimentaires.

Tableau 3.7 Récapitulatif des paramètres analysés.

Cendre	
Caractérisation physique	Taux d'humidité, Masse volumique, porosité, Granulométrie
Caractérisation chimique	Contenu total, Éléments par FRX, Matière organique par ACD-ATG
Caractérisation minérale	Phase minérale par DRX
Caractérisation comportementale	Mobilisation des polluants par lixiviation (EN 12457) Disponibilité des polluants en fonction du pH (ANC-EN 14429),
Matériaux cimentaires	
Évaluation technique	Résistance en flexion, Résistance en compression, Essais de durabilité (Résistance en compression au gel/dégel)
Évaluation environnementale	Disponibilité des polluants en fonction du pH (ANC-EN 14429), Tests en batch sur monolithes (EN 15863)
Pilote	Analyse des eaux de ruissellement et de fondation.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

RESULTATS & DISCUSSION

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

4 Caractérisation approfondie des cendres d'incinération de boues de STEP utilisées

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

4 Caractérisation approfondie des cendres d'incinération de boues de STEP utilisées

Avant d'envisager la valorisation de ces cendres en construction, il est indispensable de les caractériser. C'est pourquoi, comme cela a été précisé dans la troisième partie, une caractérisation physique, minéralogique et comportementale a été mise en œuvre.

4.1 Caractérisation physique

4.1.1 Taux d'humidité

La masse des différents échantillons placés à 105 °C n'a pas variée dans le temps. Ceci montre que l'humidité des cendres est de de 0 %, valeur intéressante pour une utilisation ultérieure en fabrication de bétons.

4.1.2 Masse volumique et porosité

Les masses volumiques réelles et apparentes des différents matériaux utilisés dans la formulation du béton sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 Masse volumique réelle et apparente des différents matériaux utilisés dans cette étude.

Matériau	*Masse volumique réelle ($kg.L^{-1}$)*	*Masse volumique apparente ($kg.L^{-1}$)*	*Porosité calculée (%)*
cendres	2,7 ± 0,5	0,66 ± 0,06	76
Ciment	3,1 [Nmai, 1999]	1,5 [Tate, 2005]	53
Sable	2,6 [Nmai, 1999]	1,6 [Nmai, 1999]	38
Granulat	2,6 [Nmai, 1999]	1,7 [Nmai, 1999]	37

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans ce tableau, seules les valeurs relatives aux cendres ont été mesurées. Pour les autres matériaux, les valeurs sont issues de la littérature.

Les résultats du Tableau 4.1 montrent que les cendres constituent un matériau plus léger que les autres constituants mis en jeu dans les formulations de béton. Ceci est principalement dû à la porosité des cendres qui est nettement plus élevée que celle du ciment (*cf.* paragraphe suivant).

4.1.3 Granulométrie

La granulométrie des cendres est présentée Figure 4.1.

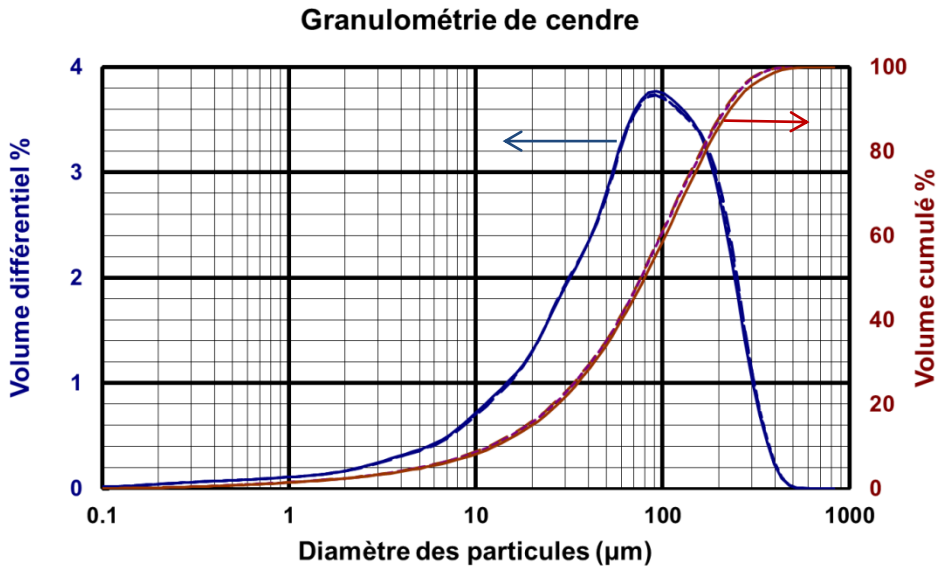


Figure 4.1 Granulométrie d'échantillon de cendre de boue d'épuration.

La distribution granulométrique des cendres est mono-modale. Le diamètre des particules varie entre 0 et 500 µm. La taille médiane est d'environ 100 µm. Les diamètres des particules de l'échantillon des cendres issues d'un four en lit fluidisé sont un peu plus élevés que les cendres incinérées par gazéification. Ceci est

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

probablement dû au type d'incinération. Le diamètre des particules de la cendre de boue d'épuration est plus grand que celui du ciment Portland classique. En effet, environ 10 % en poids du ciment est constitué de particules plus grandes que 50 µm, et seulement un très faible pourcentage en poids de particules est supérieur à 90 µm [Kumar Mehta et al, 2005].

La taille des particules du ciment a un effet important sur la cinétique d'hydratation. Lors de l'ajout de l'eau, dans un premier temps, les plus petites se dissolvent. Dans un deuxième temps, les grosses particules se dissolvent partiellement depuis leur surface externe (front de dissolution) et leur taille diminue. La solution interstitielle est alors saturée, ce qui conduit à la précipitation des phases cimentaires, produits d'hydratation du ciment. En raison de l'espace limité disponible entre les particules, ces produits d'hydratation ont tendance à se cristalliser à proximité de particules de ciment non hydratées. Les produits d'hydratation conduisent donc à former un enrobage autour des particules solides de ciment anhydre qui n'ont pas eu le temps de se dissoudre compte-tenu de leur taille initiale élevée. Cette enrobage agit comme une « barrière » et peut empêcher le contact du cœur des particules avec l'eau environnante, interdisant toute réaction ultérieure. Par ailleurs, à cause du manque d'espace disponible, l'hydratation in situ des particules induit la formation d'un produit d'hydratation très dense, ce qui se traduit également par un ralentissement du taux d'hydratation [Kumar Mehta et al, 2005].

Par conséquent, une petite particule dans le ciment va réagir bien plus rapidement qu'une grosse particule. Les particules présentant une taille supérieure à 50 µm ne pourront probablement jamais totalement réagir, même si la quantité d'eau d'hydratation est suffisante [Pekmezci et al, 2004].

Lorsque les cendres de boues d'épuration seront introduites dans les formulations en substitution d'une partie du ciment, il est probable que seules les petites particules puissent être hydratées correctement.

La Figure 4.1 montre que dans les cendres de boues d'épuration, le volume cumulé des particules de taille inférieure à 50 µm est de 35 %. En ne considérant

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

comme critère que la taille des particules, probablement que seule cette part de 35 % de petites particules pourra réagir correctement et être considérée comme une réelle substitution du ciment. Il est probable que l'autre partie des cendres ne réagissent que partiellement et puisse être considérée comme un remplissage.

4.2 Caractérisation chimique des cendres

4.2.1 Contenu total en éléments – dissolution à l'eau régale

Le Tableau 4.2 présente les résultats obtenus lors de la détermination du contenu total des cendres de boue d'épuration (Cendre A). Cette liste contient tous les éléments qui sont présents dans l'échantillon de cendre. Les éléments sont classifiés dans six catégories selon les concentrations des éléments dans la croûte terrestre [Han, 2007].

Afin d'avoir un élément de comparaison, le contenu total d'une autre cendre de boue issue d'une autre station d'épuration (Cendre B) est aussi présenté. Ces cendres de boues sont incinérées par gazéification. Comme elles ont été étudiées en parallèle dans un cadre d'étude plus large que la présente thèse, elles ont été utilisées comme « référence » pour l'analyse et l'interprétation des résultats. En effet, les deux cendres ayant été étudiées en parallèle, les protocoles utilisés pour les deux sont les mêmes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 4.2 Contenu total en éléments dans la cendre.

Éléments majeurs (>10000 mg.kg^{-1})										
	Ca	***Al***	***Fe***	***P***	***K***	***Mg***				
Cendre A	91154	56784	46623	38852	21877	12791				
Cendre B	140538	40714	106106	123327	8569	12814				
Éléments mineurs de la directive décharge (100~10000 mg.kg^{-1})										
	Zn	***Cu***	***Ba***	***Pb***	***Cr***	***Ni***				
Cendre A	1835	1375	891	383	359	205				
Cendre B	2272	1132	1259	746	137	82,1				
Autre éléments mineurs (100~10000 mg.kg^{-1})										
	S	***Ti***	***Na***	***Si***	***Mn***	***Sr***	***Sn***			
Cendre A	8308	2794	2720	2268	795	308	138,1			
Cendre B	8341	1808	2665	758	834	1324	53,4			
Éléments traces de la directive décharge (<100 mg.kg^{-1})										
	As	***Mo***	***Sb***							
Cendre A	24,5	20,9	20,6							
Cendre B	7,6	18,3	3,0							
Autre éléments traces (<100 mg.kg^{-1})										
	B	***V***	***Li***	***Ga***	***In***	***Ag***	***Co***	***Bi***	***Th***	***Se***
Cendre A	79,2	78,0	46,6	39,7	30,5	23,9	21,5	18,8	10,5	4,8
Cendre B	122	81,8	12,1	15,1	/	54,6	23,3	23,6	3,5	/
Éléments non détectés : Cd, Te, Tl.										

Pour les éléments majeurs il est possible d'observer des différences entre les deux cendres. Par exemple, la cendre B contient plus de calcium, de fer et de phosphore. Pour l'aluminium et le magnésium, les concentrations sont équivalentes dans les deux cendres.

Si on compare avec la composition d'un ciment, les mêmes éléments majeurs

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

entrent pour une grande part dans la composition du ciment ou des cendres. En effet, dans le ciment, les éléments présents en grandes quantités sont le calcium, l'aluminium, le fer, le magnésium et le silicium. Dans les contenus totaux présentés ci-dessus, le silicium n'apparait pas comme étant un élément majeur. Ceci est probablement lié au protocole utilisé. En effet, il est connu, que le silicium est très mal dissous à l'eau régale [Chen et Ma, 2001].

Avec les données ci-dessus, les pourcentages en éléments majeurs dans la cendre A sont calculés : Ca=9,12 % (CaO=12,77 %), Mg=1,28 % (MgO=2,13 %), Al=5,68 % (Al_2O_3=10,73 %) et Fe=4,66 % (Fe_2O_3=6,66 %).

Dans les cendres, les teneurs en P et en K sont aussi élevées.

En ce qui concerne le phosphore, cet élément est connu pour favoriser dans un premier temps une augmentation de la porosité du mortier et du béton. Mais cette tendance s'inverse ensuite avec le temps lorsque l'hydratation se poursuit. Ainsi, lorsque le phosphore est ajouté, la résistance à la compression pourrait être réduite à 7 jours et plus élevée à 90 jours [Liu et al, 2006]. Une autre étude a montré que l'ajout de phosphore forme une solution solide avec le $(CaO)_2(SiO_2)$ du ciment, ce qui réduit la teneur en $(CaO)_3(SiO_2)$. La résistance initiale diminue, lorsque la teneur en phosphore dans le ciment augmente jusqu'à 2,25 % du ciment, le ciment ne parvient pas à répondre aux exigences de la norme britannique [Nurse, 2007]. Pour l'échantillon de la présente étude, la teneur en phosphore dans les cendres est de 3,89 %. Si la teneur en phosphore dans le ciment est supposée égale à 0, alors celle du mélange cendre + ciment diminue. On atteint la valeur critique de 2,25 % en phosphore dans le mélange cendre + ciment par un taux de substitution de ciment par les cendres de 36,6 %. En-dessous de ce taux de substitution, il est possible d'estimer que la teneur en phosphore n'aura pas d'influence sur la résistance mécanique des matériaux.

Le contenu en potassium dans la cendre A est presque trois fois plus élevé que celui de la cendre B. Le potassium qui est facilement soluble dans l'eau peut augmenter l'alcalinité de la phase liquide, et ainsi accélérer la cinétique d'hydratation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

du ciment, ce qui se traduit par une augmentation précoce des résistances mécaniques. Mais ceci n'est pas toujours souhaitable. En effet, si la teneur en potassium est trop élevée, alors la cinétique d'hydratation est tellement élevée que le ciment « prend » trop vite. De plus, le pH de la solution favorise la réaction alcali-granulat. Ceci peut causer l'expansion et la déformation du béton. Ce qui se traduit par une réduction de la résistance au 28ème jour, tandis que la résistance est normalement élevée au 7ème jour.

Dans le Tableau 4.2, il apparait que des éléments traces comme le Zn, le Cu, le Ba, le Pb, le Cr, le Ni, l'As, le Mo et le Sb sont présents en quantité non négligeable dans les cendres. Ceci confirme bien le fait qu'une évaluation environnementale est nécessaire lors de la valorisation de ce type de matrice.

4.2.2 Contenus en éléments des cendres mesurés par fluorescence des rayons X (FRX)

Les résultats obtenus par Fluorescence des rayons X sont présentés dans le Tableau 4.3. Comme cela a été précisé dans la partie « matériels et méthodes », les éléments sont présentés sous forme d'oxyde, même s'ils ne sont pas présents sous cette forme-là initialement.

Tableau 4.3 Résultats de FRX.

Composition	*Contenu en %*	*Composition*	*Contenu en %*
SiO_2	30,1 %	TiO_2	0,708 %
Al_2O_3	26,3 %	SO_3	0,128 %
P_2O_5	11,8 %	ZnO	0,091 %
K_2O	10,9 %	MnO	0,082 %
CaO	7,35 %	CuO	0,065 %
Fe_2O_3	5,63 %	SrO	0,021 %
MgO	4,30 %	V_2O_5	0,016 %
Na_2O	2,53 %		

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les éléments analysés par FRX comme étant majeurs dans la cendre de boue d'épuration sont similaires à ceux présents dans les ciments. En effet, le Si, l'Al, le Ca, le Fe et le Mg (sous leur forme oxydée) sont 5 éléments détectés comme étant présents à des teneurs supérieures à 4 %. L'analyse FRX confirme également la présence d'éléments de la directive décharge qui potentiellement impacte l'environnement (0,09 % ZnO, 0,06 % CuO, 0,02 % SrO).

Avec les données ci-dessus, les pourcentages en éléments majeurs (SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3 et Fe_2O_3) sont recalculés pour que la somme de leur composition soit rapportée à 100 %. Alors, pour les trois oxydes considérés, le nouveau calcul permet d'obtenir les compositions suivantes : SiO_2 40 %, CaO & MgO 15 % et Al_2O_3 & Fe_2O_3 45 %.

Le point caractéristique de la composition des cendres peut alors être positionné dans le diagramme ternaire de Keil-Rankin [Adamiec et al, 2005; AFNOR NF X31-151] (*cf. Figure 4.2*), marqué par « Cendres de boue d'épuration-FRX ».

La quantité de SiO_2 mesuré par FRX est de 30,1 %. Cette valeur a été utilisée et additionnée aux contenus totaux mesurés par la dissolution à l'eau régale. Ce choix a été fait, puisque le protocole sous-estime la teneur en Si. On obtient ainsi comme valeurs brutes : CaO=12,77 %, MgO=2,13 %, Al_2O_3=10,73 % et Fe_2O_3=6,66 %. Les pourcentages d'oxydes des éléments majeurs sont alors recalculés pour que la somme de leurs compositions soit rapportée à 100 %. Alors, pour les trois oxydes considérés, le nouveau calcul permet d'obtenir les compositions suivantes : SiO_2 48,2 %, CaO & MgO 23,9 % et Al_2O_3 & Fe_2O_3 27,9 %.

Le point caractéristique de la composition des cendres peut alors être positionné dans le diagramme ternaire de Keil-Rankin (*cf. Figure 4.2*), marqué par « Cendres de boue d'épuration-CT ».

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

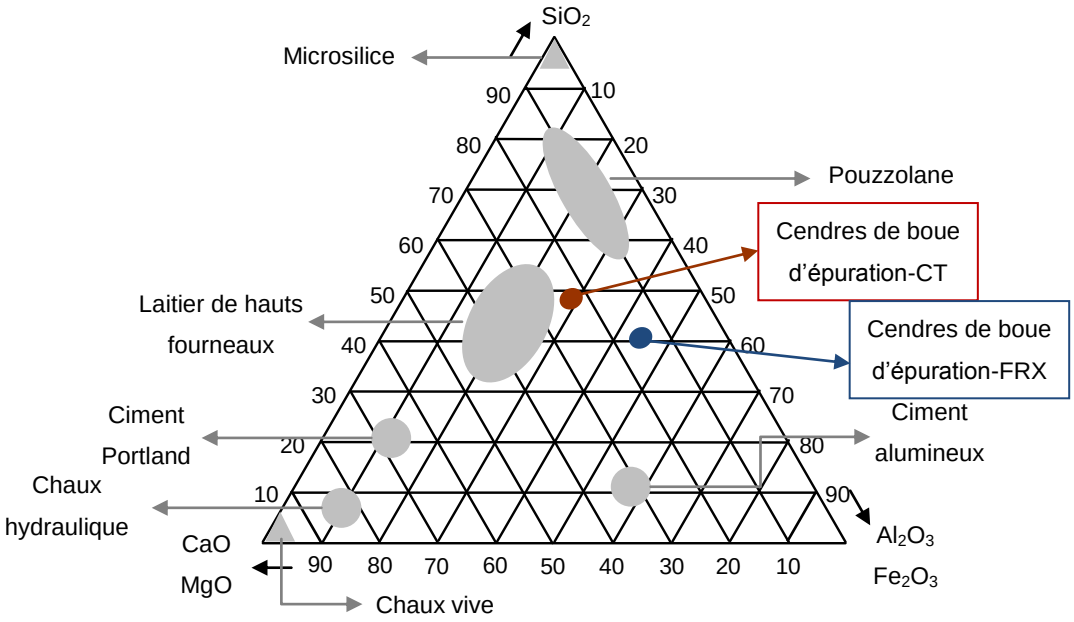


Figure 4.2 Diagramme ternaire de Keil-Rankin CaO+MgO - SiO_2 - Al_2O_3+Fe_2O_3.

Concernant la caractérisation de la composition des matériaux, en comparant avec d'autres matériaux, la composition de la cendre est loin de celle du ciment Portland en raison de la forte teneur en SiO_2. Néanmoins, la teneur en CaO dans les cendres est assez élevée pour les localiser à proximité des pouzzolanes, qui sont des matériaux pouvant être utilisés comme matière première dans le béton [Pekmezci et al, 2004]. La teneur en CaO dans les cendres est supérieure à 10 %, et la chaux (CaO) des cendres volantes joue un rôle d'activateur de réaction pouzzolanique ou agent de liaison [Giergiczny, 2006]. Pour ces raisons, les cendres étudiées peuvent être décrites comme un matériau pouzzolanique et hydraulique.

4.2.3 Matière organique

La Figure 4.3 présente la courbe de l'analyse calorimétrique et de l'analyse thermogravimétrique des cendres de boue d'épuration.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

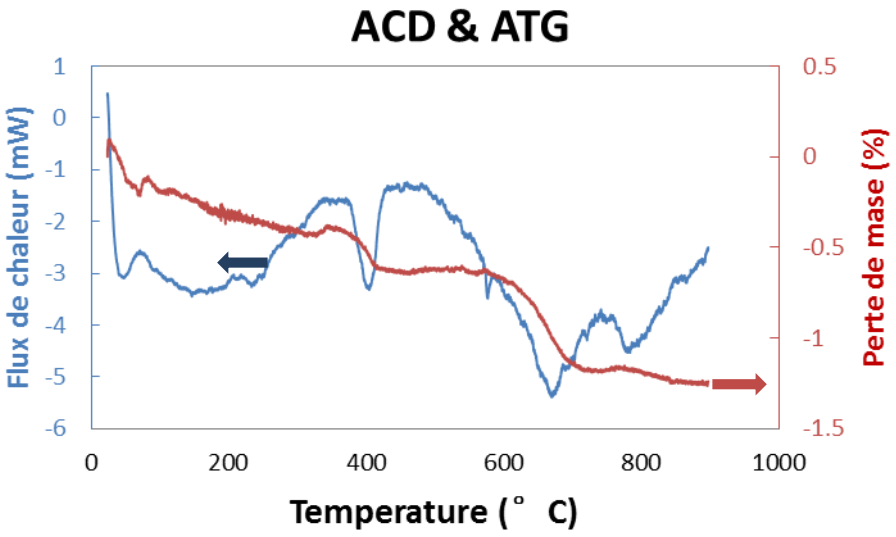


Figure 4.3 ACD et ATG pour cendres de boues d'épuration

L'analyse thermique a été effectuée jusqu'à 900 °C sous air. Le premier pic endothermique observé avant 100 °C correspond à la déshydratation. Il met en évidence une hydratation très faible de l'échantillon (<0,5 % massique). Une légère perte de masse (environ 0,25 % massique) est observée autour de 400 °C associée à un pic endothermique, et peut être attribué à la déshydratation de la chaux ($Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$). La chaux a en effet pu être légèrement hydratatée au cours du stockage. Les pics observés entre 550 et 900 °C sont caractéristiques de la décomposition des carbonates, notamment des carbonates de calcium observés en DRX. La perte de masse totale mesurée entre 0 et 900 °C est très faible, d'environ 1,25 % massique. L'absence de pics caractéristiques d'oxydation de la matière organique entre 200 et 500 °C montrent clairement que notre échantillon est uniquement minéral.

4.3 Caractérisation minérale

La Figure 4.4 présente le spectre de DRX des cendres de boue d'épuration. Ce spectre est caractéristique de la nature des minéraux cristallisés constituant les cendres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

4 Caractérisation approfondie des cendres d'incinération de boues de STEP utilisées

Les résultats obtenus sont essentiellement qualitatifs.

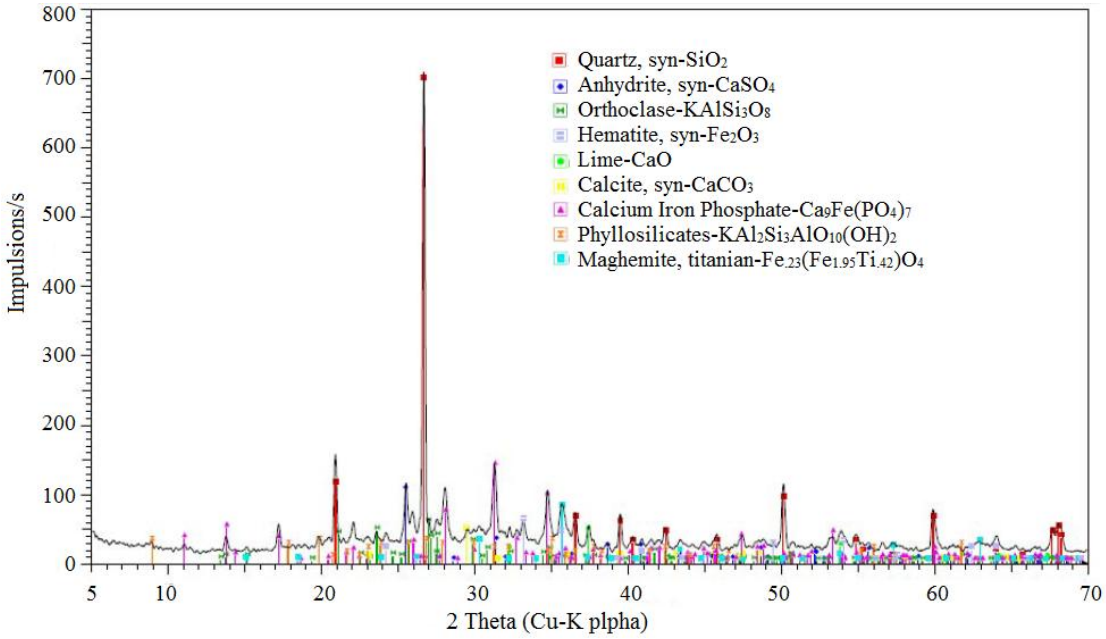


Figure 4.4 Spectre de DRX de la cendre de boue d'épuration.

Cette analyse a permis de mettre en évidence les phases cristallisées suivantes :

Tableau 4.4 Phases cristallisées dans les cendres analysées par DRX.

Minéraux	***Composition***	***Raie principale (Å)***
Quartz	SiO_2	3,34
Phosphate de calcium et de fer	$Ca_9Fe(PO_4)_7$	2,85
Anhydrite	$CaSO_4$	3,49
Hématite	Fe_2O_3	2,70
Maghémite riche en titane	$_{Fe0,23}(Fe_{1,95}Ti_{0,42})O_4$	2,51
Orthoclase	$KAlSi_3O_8$	3,24
Chaux	CaO	2,40
Calcite	$CaCO_3$	3,03
Phyllosilicates	$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	10,01
Corps amorphe		

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

La phase cristalline de l'échantillon est constituée de quartz, d'un oxyde de fer (maghémite) et d'un phosphate double de calcium et fer. On note également la présence d'une espèce sulfatique, l'anhydrite, en proportion non négligeable.

Ces minéraux peuvent être regroupés en trois familles :

- Certains minéraux peuvent être considérés inertes notamment vis-à-vis du ciment et de l'eau : le quartz, la maghémite, l'hématite ;
- Certains minéraux peuvent jouer un rôle chimiquement pénalisant dans les bétons : le phosphate de calcium et fer (retardateur de prise) ;
- L'anhydrite est un cas particulier. En effet, elle peut agir comme régulateur de prise et contribuer à l'hydratation du ciment en réagissant avec les aluminates pour former de l'ettringite. Mais ce sel est gonflant et s'il se forme à retardement dans une matrice solide, il peut provoquer une fissuration du matériau.

4.4 Caractérisation comportementale

4.4.1 Disponibilité des polluants par lixiviation

Selon la méthode décrite dans le chapitre précédent, une lixiviation à l'eau déminéralisée pour les éléments polluants a été réalisée. Globalement, les résultats de lixiviation montrent un comportement des cendres satisfaisant pour leur valorisation. Dans l'éluat, les éléments arsenic (As), cadmium (Cd), mercure (Hg), manganèse (Mn), nickel (Ni), plomb (Pb), antimoine (Sb), et étain (Sn) n'ont pas été détectés.

Les concentrations des éléments sont comparées aux contenus totaux, dans le graphique suivant (Figure 4.5).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

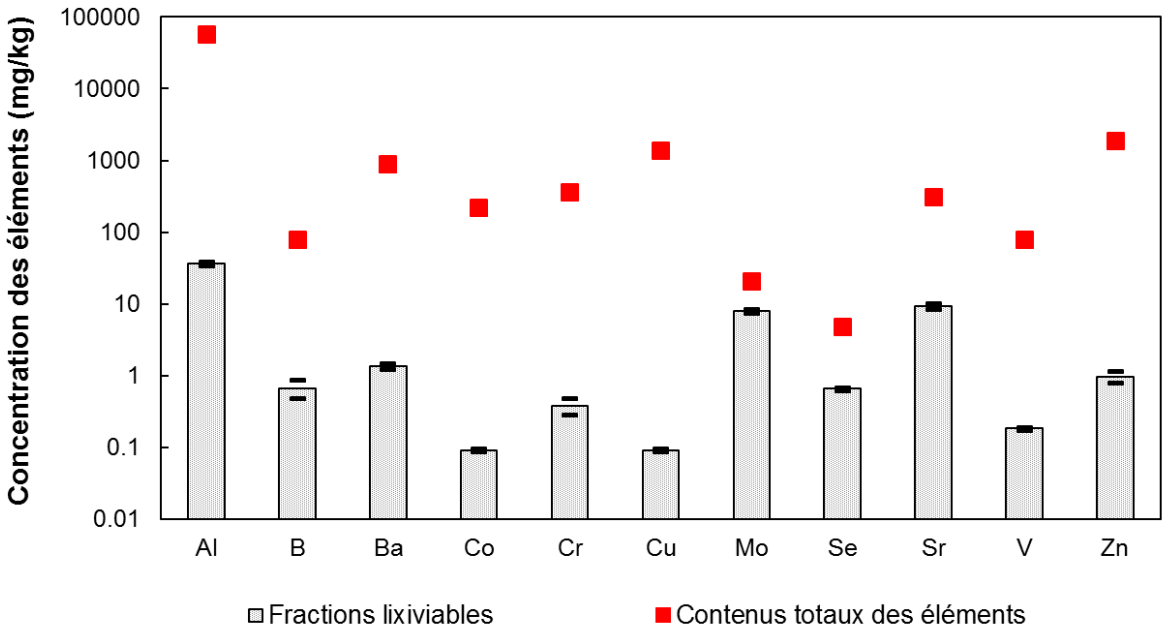


Figure 4.5 Concentrations dans l'éluat et les contenus totaux des éléments dans les cendres.

Pour le molybdène, le sélénium et, dans une moindre mesure, le strontium, les concentrations relarguées sont très proches des contenus totaux (environ 1 facteur 10 de différence seulement), ce qui montre qu'une part importante de ces éléments est mobilisable.

En fait, comme on le voit dans les résultats de l'ANC, ces éléments sont bien mobilisés au pH naturel à savoir 11, pH correspondant à l'essai de la lixiviation.

Conformément à la directive européenne concernant la mise en décharge des déchets, il y a trois seuils très importants, qui sont les seuils « inertes », « non dangereux » et « dangereux ».

Les déchets pour lesquels les relargages sont plus bas que les seuils « inertes » peuvent être valorisés dans différents domaines sans traitement préalable.

Les déchets pour lesquels les relargages sont plus élevés que les seuils « inertes »

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

mais plus bas que les seuils « non dangereux » sont acceptables pour un stockage en décharge municipale (déchets non dangereux). Ils peuvent également être réutilisés en construction en fonction des seuils spécifiques aux différents scénarios choisis en constructions (par exemple, en route, en bâtiment....).

Les déchets pour lesquels les relargages sont plus élevés que les seuils « non dangereux » mais plus bas que les seuils « dangereux » sont admissibles en décharge pour déchets dangereux.

Les concentrations des éléments sont comparées avec ces seuils, dans la Figure 4.6, les histogrammes sont les résultats de l'essai de lixiviation, et les lignes représentent les trois seuils concernant la mise en décharge.

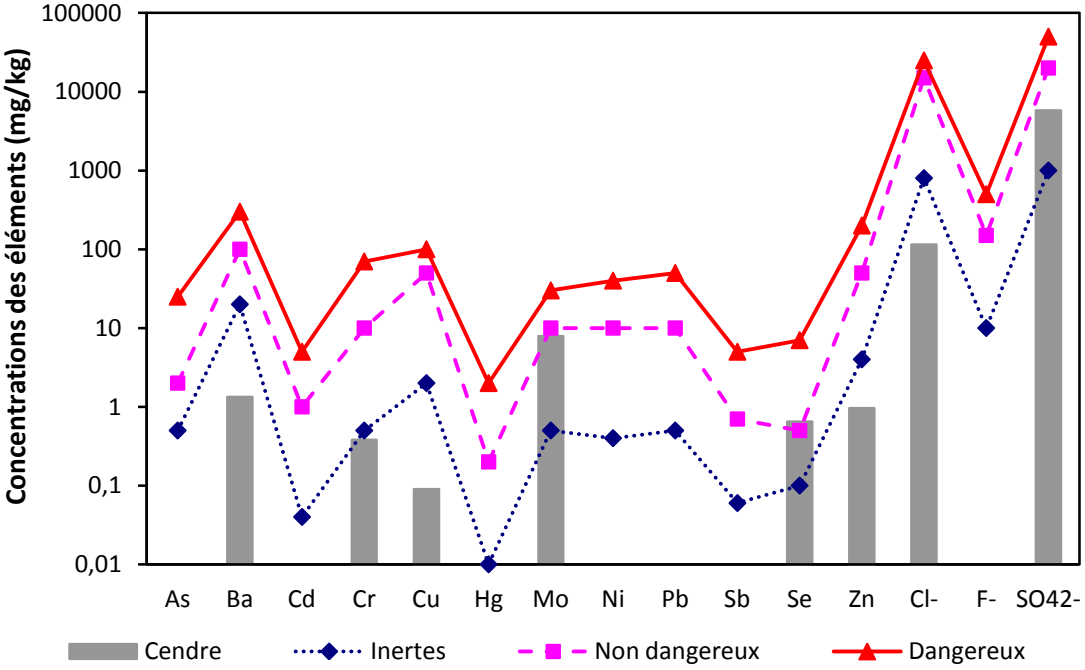


Figure 4.6 Comparaison des concentrations relarguées lors de l'essai de lixiviation et des seuils relatifs à la mise en décharge.

Pour les cendres, les éléments détectés ne dépassent pas la catégorie « non dangereux » des seuils de décharge sauf pour le sélénium, qui est un peu plus élevé que le seuil « non dangereux ». Compte-tenu du fait que cette valeur reste très proche

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

du seuil, il conviendrait de vérifier que ce résultat reste le même sur plusieurs prélèvements. Il faudrait par exemple vérifier que cette valeur n'évolue pas dans le temps. Si ce résultat est confirmé, il faudrait agir en amont sur la pollution de l'eau, vérifier notamment d'où provient cet élément, et tenter de résoudre ce problème de pollution par le sélénium à la source.

4.4.2 Disponibilité des polluants en fonction du pH - ANC (Capacité de neutralisation acide)

La mesure de la capacité de neutralisation acido-basique (ANC – CEN/TS 14429) permet d'estimer le niveau de solubilisation des éléments selon le contexte chimique imposé par le scénario, et d'évaluer la sensibilité de cette solubilisation en fonction du pH au niveau d'agression chimique (acide ou basique).

1) Capacité de neutralisation acide

La courbe de neutralisation obtenue pour les cendres de boues (Figure 4.7) est caractéristique du comportement des matériaux de type cendres volantes.

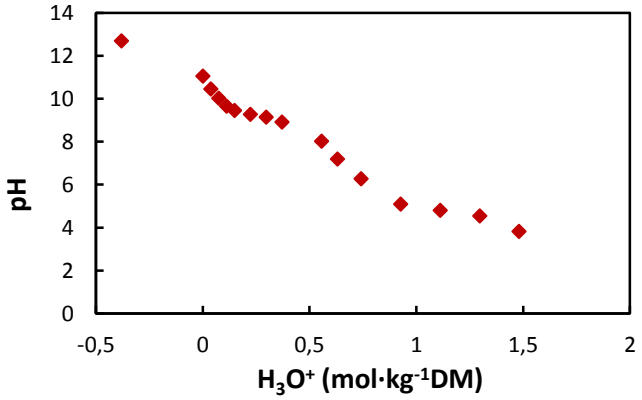


Figure 4.7 Capacité de neutralisation acide et basique.

Le pH naturel de la cendre de boue est proche de 11. Afin de répondre aux

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

exigences de ce test normalisé (valeur de pH dépassant l'intervalle 4 – 12), il est donc nécessaire d'ajouter un acide et une base. Le pH naturel du ciment est plus élevé que celui des cendres (pH > 12). La substitution partielle du ciment par la cendre de boue pourra donc potentiellement changer un peu le pH du mélange.

La Figure 4.7 montre que la cendre a une capacité de neutralisation acide plutôt faible : le pH baisse rapidement de pH 11 à pH 4 avec moins de 2 mol d'acide/kg de matériau. En même temps, la capacité de neutralisation basique est également faible puisqu'il faut moins de 0,5 mol de base/kg de matériau pour atteindre un pH de 12. Ces résultats montrent que les cendres de lit fluidisé présentent une sensibilité au pH. Il est donc important de vérifier la stabilité chimique de ces cendres notamment en milieu fortement alcalin.

Au cours de l'ajout d'acide, deux plateaux caractéristiques de pouvoir tampons sont présents. Le premier se situe à un pH d'environ 9 et le second à un pH d'environ 4,5. Les phases minérales dans les cendres liées au pH seront analysées dans la partie modélisation (*cf. paragraphe 4.5*). Il faut noter que dans des conditions naturelles, la probabilité d'atteindre le pH de ce premier plateau est très faible.

2) Solubilisation des éléments dépendant du pH

L'observation des résultats d'analyses chimiques des éluats qui constituent les différents points de la courbe de neutralisation, permet de classer les éléments analysés en 4 familles selon les concentrations obtenues au cours de l'évolution du pH.

✧ Les éléments non disponibles

Les teneurs en cadmium (Cd), cobalt (Co), mercure (Hg) et plomb (Pb) sont en majorité inférieures ou très proches des limites de détection dans les différents éluats, quel que soit le pH. Pour le cadmium et le cobalt, ces résultats sont cohérents avec leur teneur totale dans les cendres, toutes deux inférieures à 30 $mg \cdot kg^{-1}$. Le mercure

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

n'a pas été détecté dans le contenu total dans les cendres, ces résultats de l'ANC sont cohérents avec cette observation initiale. La teneur en plomb dans les cendres est légèrement plus élevée (383 mg·kg^{-1}), mais le plomb se dissout seulement lorsque la base est ajoutée (pH supérieure à 12), et la concentration est inférieure à 1 mg·kg^{-1}. Ce résultat confirme donc bien que le plomb est présent dans les cendres sous une forme stable et non soluble pour les valeurs de pH de l'essai.

✧ Les éléments solubles en milieu basique

Les concentrations maximales en aluminium (Al), chrome (Cr) total, et vanadium (V) des cendres ont été mesurées en milieu basique (Figure 4.8).

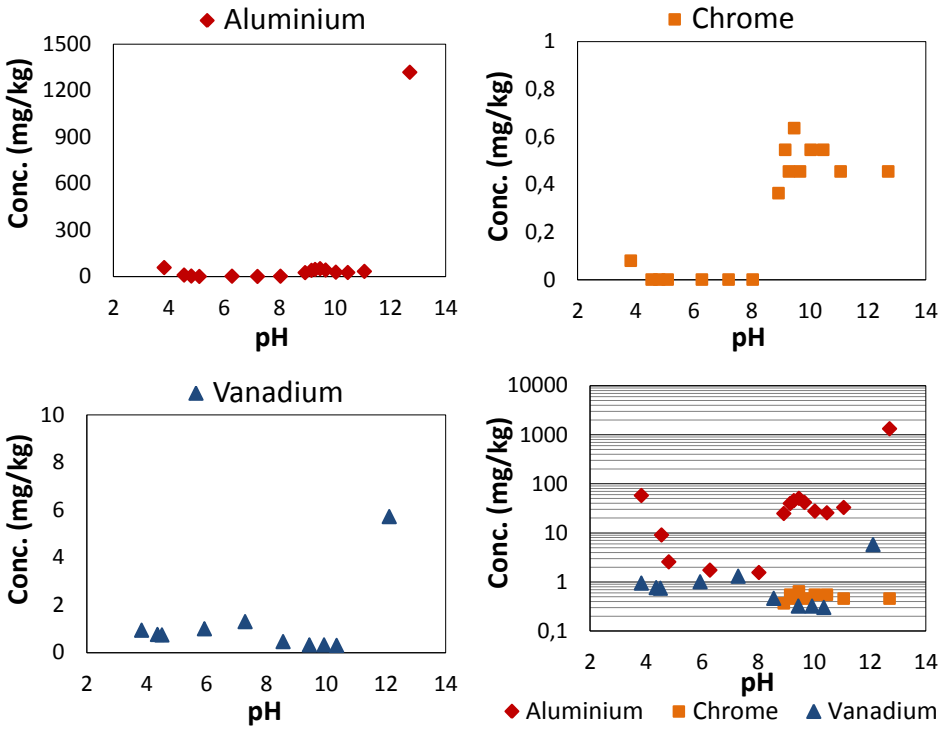


Figure 4.8 Solubilisation de l'Al, du Cr et du V en fonction du pH.

■ Aluminium

C'est en milieu basique (point pour lequel on a ajouté une base) que la mobilisation de l'aluminium est maximale, soit pour un pH supérieur à 12. Alors

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

qu'une mobilisation minimale est observé pour un pH compris entre 5 et 8. En-dessous de pH 5, l'aluminium est à nouveau mobilisé. Les concentrations dans les éluats sont alors comprises entre 1 et 1500 $mg \cdot kg^{-1}$ de cendre.

Ces résultats sont cohérents avec le caractère amphotère de l'aluminium. Le fait que la mobilisation soit minimale entre pH 5 et 9 indique que cet élément peut être présent dans les cendres sous formes d'hydroxydes ($Al(OH)_3$). Dans la littérature, Wei et al. [2005] rapporte un comportement de l'aluminium identique pour des matériaux similaires.

- **Chrome**

En milieu acide, le chrome est peu mobilisé. Les concentrations sont inférieures ou proches des limites de détection. Le minimum de solubilité est à pH 8, ce qui est cohérent avec les résultats de Holtzman [1994].

Ceci peut être un changement de valence de chrome [Holtzman, 1994]. En effet, les diagrammes de Pourbaix montrent une possible réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent lorsque le pH diminue. Le comportement du chrome trivalent dans l'eau est tel qu'il est essentiellement adsorbé sur la matière solide présente dans les précipités. En plus, les sels de chrome trivalent (hydroxyde de chrome) sont très peu solubles dans l'eau.

En milieu basique, le maximum de mobilisation est atteint pour pH 9, puis diminue légèrement entre 12 et 9.

- **Vanadium**

La maximum de mobilisation du vanadium se situe à un pH supérieur à 12. La concentration dans l'éluat est alors de 5 $mg \cdot kg^{-1}$ de cendre. La mobilisation du vanadium est minimale pour un pH compris entre 8 et 11. Puis, lorsque le pH diminue, il est à nouveau plus mobilisé. Les concentrations obtenues sont alors de l'ordre de 1 $mg \cdot kg^{-1}$ de cendres.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature. En effet, Morgan et al. [1977] ont mentionné qu'il est possible de précipiter le vanadium sous forme de sels

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

lorsque le pH est compris entre 6 et 9. Wang et al. [2010] ont montré que quand le pH est supérieur à 12, le vanadium est présent sous forme de VO_4^{3-}. Si l'acide est ajouté lentement, ces solutions contiennent essentiellement les ions VO_4^{2-} et $V_2O_7^{4-}$ à pH compris entre 9 et 13. Lorsque le Ca est présent dans la solution, la précipitation de $Ca(VO_3)_2$, $Ca_2V_2O_7$, et $Ca_3(VO_4)_2$ se produisent selon le pH. À pH 9-10, la précipitation est maximum sous forme de $Ca_2V_2O_7$.

✧ **Les éléments solubles en milieu acide**

Les éléments arsenic (As), bore (B), cuivre (Cu), zinc (Zn) et nickel (Ni) des cendres présentent une mobilisation plus importante en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique (Figure 4.9). Dans notre scénario de valorisation, les cendres sont mélangées au ciment, milieu où le pH est fortement basique. Dans ce contexte et si les phases porteuses de ces éléments restent intactes, la solubilité en milieu acide ne devrait pas poser trop de problèmes en terme de risque pour l'environnement. L'arsenic et le nickel n'ont pas été détectés dans la lixiviation des cendres à pH naturel, leurs résultats de l'ANC ne sont pas présentés ici. Mais tous les résultats sont montrés dans l'annexe 2.

■ **Bore**

La mobilisation du bore est relativement similaire à celle de l'arsenic avec une diminution de sa concentration dans les éluats lorsque le pH passe de 4 à 11. La mobilité augmente ensuite légèrement pour le point correspondant à l'ajout de base. La concentration maximale est de 30 $mg \cdot kg^{-1}$ de cendre à pH 4.

Le bore produit de l'acide borique (pour des faibles pH modérés) et/ou le colémanite ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) (à pH compris entre 5,5 et 7,4) [Craw et al, 2006]. Le bore peut être soit co-précipité ou adsorbé par le silicate de magnésium à un pH optimal à 10,8 [Parks et Edwards, 2007; Rahman, 2009], ce qui explique la faible mobilisation de bore à pH environ 11 dans la Figure 4.9.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cuivre

La mobilisation du cuivre est maximale à plus de 100 mg·kg^{-1} de cendre à pH 4, puis diminue rapidement avec l'augmentation du pH. Dès que le pH dépasse la valeur de 5, les concentrations sont inférieures à la limite de détection. Ces résultats sont cohérents avec la littérature [Sun et al, 2002]. Il est connu que le pH est un facteur important pour la mobilisation du cuivre qui est soluble en milieu acide.

Le cuivre est plus mobile dans les conditions acides qu'en conditions alcalines, le Cu^{2+} et $Cu(OH)^{+}$ sont les formes de cuivre solubles à un pH inférieur à 6 [Lee et al, 2004]. Car l'oxydroxyde de cuivre(II) est légèrement amphotère, il se dissout légèrement en alcali concentré, formant l'ion $Cu(OH)_4^{2-}$ [Linus, 1988].

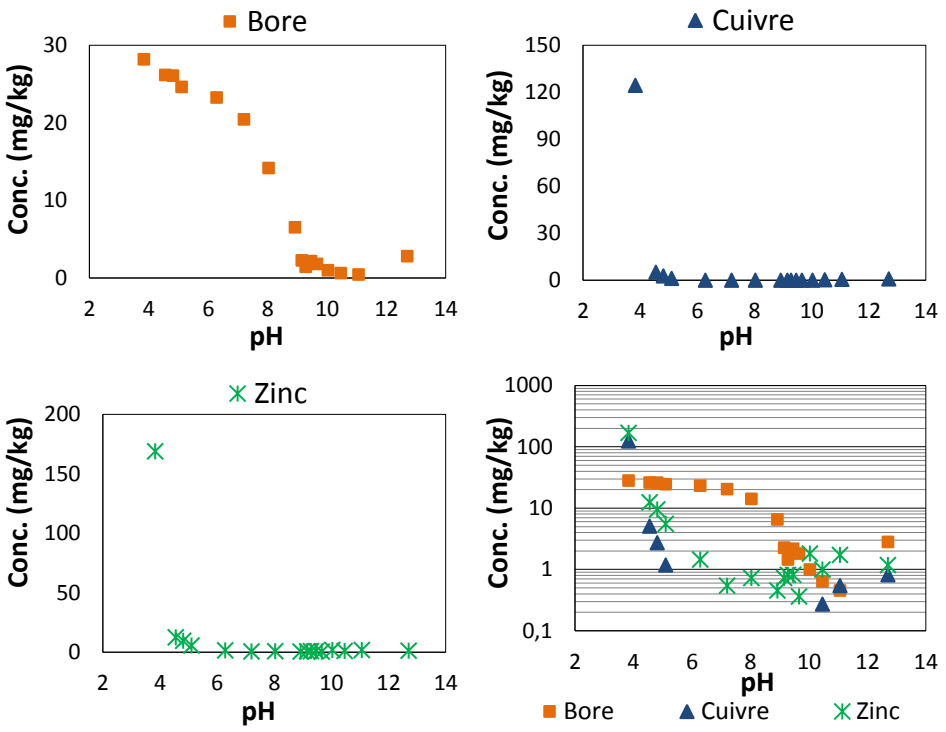


Figure 4.9 Solubilisation du B, du Cu et du Zn en fonction du pH.

Zinc

Sur toute la gamme de pH, le zinc a un comportement très similaire à celui du cuivre avec une concentration maximale de 110 mg·kg^{-1} de cendre. La concentration

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

est minimale pour un pH compris entre 6 et 10 à cause de la précipitation de ($Zn(OH)_2$) [Hill et al, 2001]. Elle est de 1 $mg \cdot kg^{-1}$ de cendre. Elle réaugmente à nouveau jusqu' à 2 $mg \cdot kg^{-1}$ de cendre pour un pH variant de 10 à 13. Les faibles solubilités sont possibles sous forme de $Zn(OH)_4^{2-}$ [Hill et al, 2001].

✧ **Les éléments solubles sur toute la gamme de pH**

Le sélénium (Se), le strontium (Sr) et le molybdène (Mo) sont mobilisables sur toute la gamme de pH (Figure 4.10). Dans le cas du sélénium et du strontium, la mobilité augmente avec la diminution du pH, par contre, les concentrations en molybdène (probablement sous la forme anionique de molybdates) sont maximales pour un pH basique.

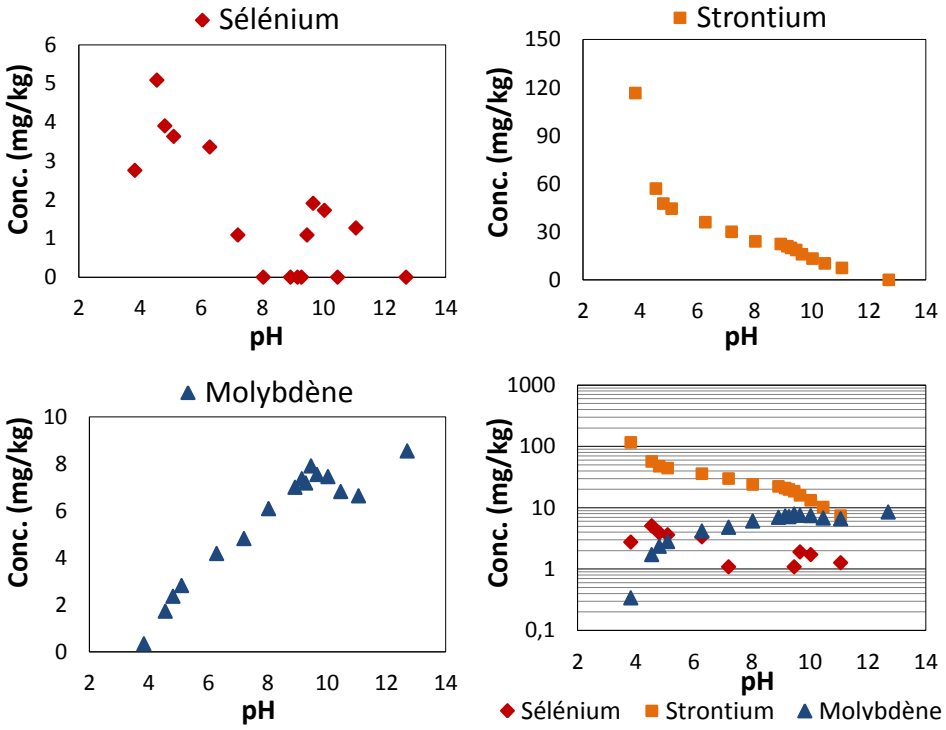


Figure 4.10 Solubilisation du Se, du Sr et du Mo en fonction du pH

■ **Sélénium**

La quantité de sélénium lixiviée est faible, avec une concentration maximale dans

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

les éluats de 5 mg·kg^{-1} de cendre. Mais comme le résultat du contenu total montre une teneur totale en sélénium dans les cendres de 4,8 mg·kg^{-1}, cette mobilisation est donc très importante.

Il a été rapporté qu'en conditions oxydantes, le sélénium est très mobile sur toute la gamme de pH, mais la mobilisation diminue avec l'augmentation de pH [Gondi et al, 1992]. Il se présente sous les deux formes Se(+VI) et Se(+IV). Pour les cendres, le sélénium est très mobile pour toute la gamme de pH, avec toutefois une légère augmentation lorsque le pH diminue, ce qui est cohérent avec cette référence. Des études sur les spéciations de sélénium dans les cendres volantes [Jackson et Miller, 1999 ; Huggins et al, 2007] ont montré que le Se(+IV) est stable en condition oxydante modéré, et le Se(+VI) est stable en condition oxydante et basique.

La chimie des solutions de sélénium est principalement anionique avec les ions sélénites (SeO_3^{2-}) et les ions séléniates (SeO_4^{2-}), comme principales formes présentes dans les solutions aqueuses [Dreher et Finkelman, 1992]. Le SeO_4^{2-} est présent sur toute la gamme de pH, alors que pour le Se(+IV), à pH inférieur à 7, l'anion monovalent bisélénite ($HSeO_3^-$) domine, et à pH supérieur à 7, le sélénite divalent (SeO_3^{2-}) se forme [Jackson et Miller, 1999].

Le SeO_3^{2-} est facilement adsorbé par les minéraux en fonction du pH [Zhang et Sparks, 1990]. Par exemple, l'adsorption par les oxydes (par exemple, gibbsite et goethite) est favorisée pour les pH compris entre 10 et 12 [Zhang et Sparks, 1990], ce qui peut être comparé aux résultats de faible mobilisation à pH compris entre 9 et 13 observés dans la Figure 4.10 de cette étude.

- **Strontium**

Pour le strontium, la concentration maximale dans les éluats est de 120 mg.kg^{-1} de cendre à pH inférieur à 4. Lorsque le pH est compris entre 4 et 10, les concentrations sont supérieures à 10 mg·kg^{-1} de cendre. La plupart des minéraux de strontium sont très solubles. Le strontium dissous est majoritairement présent sous forme d'ions Sr^{2+} non complexées sur toute la gamme de pH jusqu'à environ pH 11.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

La solubilité des phases porteuses de strontium n'est pas grandement affectée par la présence de la plupart des anions inorganiques parce que l'ion Sr^{2+} forme seulement des complexes aqueux faibles avec CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, et NO_3^- [Robertson et al, 2003].

Pour les cendres, à pH 12, la concentration dans l'éluat est inférieure à la limite de détection. En effet, en condition basique, la précipitation de strontianite ($SrCO_3$) peut être un mécanisme important pour diminuer lentement la mobilisation du Sr [Robertson et al, 2003].

- **Molybdène**

Les résultats montrent que pour un pH compris entre 4 et 13, la mobilisation du molybdène augmente fortement à partir de pH 4, jusqu'à atteindre la concentration maximale de 10 $mg \cdot kg^{-1}$ de cendre. Le molybdène est un élément généralement très mobile. Le molybdène présente deux degrés d'oxydation, à savoir Mo(+IV) et Mo(+VI). En condition oxydante, les espèces des molybdates présentes dans la solution aqueuse dépendent de la concentration de molybdène et du pH (Tableau 4.5) [IMOA].

Tableau 4.5 Spéciation du molybdène en solution en fonction du pH et de son activité.

Mo(VI)/mol/L	*pH*	*Espèces majeures*
Tous	>6	MoO_4^{2-}
10^{-5}	>5	MoO_4^{2-} (100%)
10^{-5}	4	MoO_4^{2-} (30%),
		$HMoO_4^-$ ou $MoO(OH)_5^-$ (10%)
		H_2MoO_4 or $Mo(OH)_6$ (60%)
10^{-5}	2-3	H_2MoO_4 or $Mo(OH)_6$ (100%)
10^{-5}	1	H_2MoO_4 or $Mo(OH)_6$ (80%)
		$H_3MoO_4^+$ or $Mo(OH)_5(H_2O)^+$ (20%)
$<10^{-3}$	>1	Espèce monomerique
$>10^{-3}$	5-6	$Mo_7O_{24}^{6-}$, $HMo_7O_{24}^{5-}$, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$
$>10^{-3}$	4-5	$Mo_8O_{26}^{4-}$

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour la cendre, la concentration maximale en molybdène dans les éluats est de 1 mg·L^{-1}, soit environ 10^{-5} mol·L^{-1}. Dans les conditions de l'essai ANC, le molybdène est majoritairement libéré sous forme d'ions MoO_4^{2-} à pH supérieur à 5. Les molybdates précipitent à pH bas, par exemple, le molybdate de plomb précipite à pH 3 [Budke et Knecht, 1969]. De plus, H_2MoO_4 ou $Mo(OH)_6$ sont précipités à pH 4.

✧ Les anions

Les anions mesurés sont les chlorures, les sulfates et les fluorures. En ce qui concerne les fluorures, ils présentent des concentrations inférieures ou très proches des limites de détection dans la grande majorité des éluats. Seuls les résultats obtenus pour les sulfates et les chlorures seront donc présentés Figure 4.11.

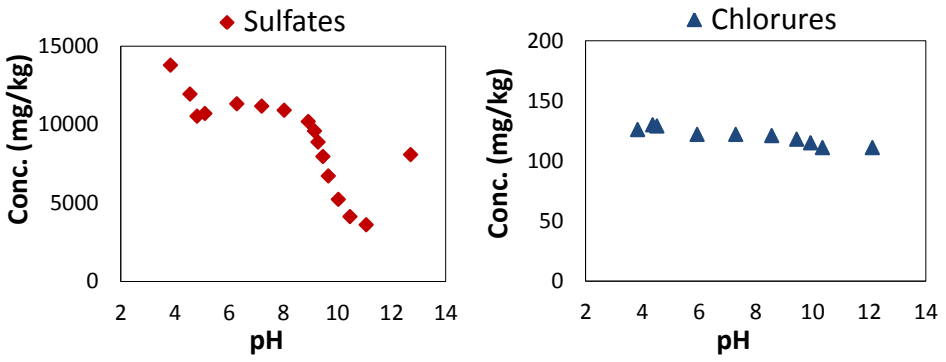


Figure 4.11 Solubilisation des sulfates et des chlorures en fonction du pH.

■ Sulfates

Les sulfates sont présents dans les éluats en concentration relativement importante. L'évolution de la concentration en fonction du pH est classique : les concentrations restent stables pour un pH compris entre 4 et 9, ce qui est lié à la solubilité des sulfates de calcium. A pH naturel (pH 11) les sulfates sont sous une forme moins soluble avec une concentration d'environs 3500 mg·kg^{-1} de cendre.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Au-delà les concentrations ré-augmentent.

- **Chlorures**

Généralement, la mobilisation des chlorures peut être considérée comme indépendante du pH [Peyronnard, 2008]. Le résultat obtenu pour les cendres confirme cela.

4.5 Modélisation du comportement à la lixiviation – identification de l'assemblage minéral des cendres

Afin de compléter l'analyse des cendres, leur comportement à la lixiviation a été modélisé. L'objectif final de cette modélisation est l'obtention d'une meilleure connaissance des cendres, à travers la définition ou l'identification d'un assemblage minéral les représentant. Comme cela a été défini dans le chapitre 3 (*cf. Partie 3.5*), cette modélisation a été réalisée à l'aide du logiciel PhreeqC. Un premier assemblage minéral est défini à partir des résultats obtenus par l'analyse directe du solide (DRX essentiellement), d'une part. Le calcul des indices de saturation des différentes phases minérales contenues dans la base de données utilisée permet de compléter ces résultats, d'autre part. Les phases minérales retenues dans un premier temps sont celles pour lesquelles l'indice de saturation est proche de zéro ($-1<IS<1$). Ensuite, la simulation d'une attaque acide (essai ANC) a été réalisée. Puis, la comparaison des résultats obtenus théoriquement et expérimentalement permet d'affiner progressivement l'assemblage minéralogique représentant au mieux les cendres. En effet, les tests de lixiviation (ANC) associés à une analyse minéralogique permettent d'établir des hypothèses quant à la nature des minéraux présents et des mécanismes de rétention des polluants. Ces hypothèses constituent une base de travail pour établir le modèle chimique représentatif du comportement à la lixiviation des cendres et des matériaux cimentaires contenant des cendres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

4.5.1 Identification de l'assemblage minéral représentant les cendres

Pour représenter les cendres, dans ce travail, seules des réactions de type précipitation/dissolution de minéraux sont prises en compte. Cette étape d'élaboration du modèle réactionnel consiste donc à tester la pertinence de ces hypothèses pour représenter le comportement du matériau. Ce processus passe par une étape de calage des paramètres du modèle sur les résultats expérimentaux, à savoir la présence ou non de telle ou telle phase minérale, ainsi que la quantité présente.

Le comportement à l'attaque acide des cendres a été simulé sous PhreeqC en considérant une mise à l'équilibre des phases minérales avec une solution aqueuse (SOLUTION). Les phases sont introduites dans l'assemblage sous forme de phases pures (ÉQUILIBRIUM_PHASES). L'ajout d'acide nitrique se fait en considérant une réaction avec la solution et les phases solides (REACTION). Pour plus de détails concernant le code PhreeqC utilisé, le lecteur pourra se référer à l'Annexe 4.

La base de données fournie par PhreeqC (llnl) a été utilisée. Dans cette base, il manque les informations relatives aux matériaux cimentaires ou aux matériaux contenant les éléments polluants. C'est pourquoi la base de données a été complétée. Les réactions de dissolution des phases identifiées comme présentes dans les cendres, ainsi que les constantes d'équilibre associées à ces réactions de dissolution ont été regroupées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 Réactions et constantes d'équilibres utilisées pour les calculs géochimiques.

Minéral	*Réaction*	*Log K*	*Référence*
Calcite	$CaCO_3+H^+=Ca^{++}+HCO_3^-$	1.8487	llnl
Whitlockite	$Ca_3(PO_4)_2+2H^+=2HPO_4^{--}+3Ca^{++}$	-4.2249	llnl
CSH1,1	$(CaO)_{1,1}SiO_2{:}1,1H_2O+2,2H^+=1,1Ca^{++}+H_4SiO_4+0,2H_2O$	16.7	Stronach et Glasser, 1997
CSH0,8	$(CaO)_{0,8}SiO_2{:}0,8H_2O+1,6H^+ +0,4H_2O = 0,8Ca^{++}+H_4SiO_4$	11.1	Stronach et Glasser, 1997

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Brucite	$Mg(OH)_2+2H^+=Mg^{++}+2H_2O$	12.298	llnl
Gypsum	$CaSO_4{:}2H_2O=Ca^{++}+SO_4^{--}+2H_2O$	-4.4823	llnl
Portlandite	$Ca(OH)_2+2H^+=Ca^{++}+2H_2O$	22.5552	llnl
Lime	$CaO+2H^+=Ca^{++}+H_2O$	32.5761	llnl
Anhydrite	$CaSO_4=Ca^{++}+SO_4^{--}$	-4.3064	llnl
Quartz	$SiO_2=SiO_2$	-3.9993	llnl
Cattierite	$CoS_2=Co^{++}+S_2^{--}$	-29.9067	llnl
Zn(OH)2(beta)	$Zn(OH)_2+2H^+=Zn^{++}+2H_2O$	11.9341	llnl
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+10H=K^++3Al^{+++}+3SiO_2+6H_2O$	13.5858	llnl
Lanarkite	$Pb_2(SO_4)O+2H^+=H_2O+SO4^{--}+2Pb^{++}$	-0.4692	llnl
Cuprite	$Cu_2O+2H^+=H_2O+2Cu^+$	-1.9031	llnl
Tenorite	$CuO+2H^+=Cu^{++}+H_2O$	7.656	llnl
K-feldspar	$KAlSi_3O_8+4H^+=Al^{+++}+K^++2H_2O+3SiO_2$	-0.2753	llnl
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4+6H^+=2SiO_2+3Mg^{++}+5H_2O$	31.1254	llnl
Corundum	$Al_2O_3+6H^+=2Al^{+++}+3H_2O$	18.3121	llnl
$PbMoO_4$	$PbMoO_4=Pb^{++}+MoO4^{--}$	-13	Zhang et al, 2008b
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2+2H^+=Ca^{++}+Mg^{++}+2HCO_3^-$	2.5135	llnl
$Cd_3(AsO_4)_2$	$Cd_3(AsO_4)_2+4H^+=2H_2AsO_4^-+3Cd^{++}$	4.0625	llnl
Andradite	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3+12H^+=2Fe^{+++}+3Ca^{++}+3SiO_2+6H_2O$	33.3352	llnl
$Ca_3(AsO_4)_2$	$Ca_3(AsO_4)_2+4H^+=2H_2AsO_4^-+3Ca^{++}$	17.816	llnl
Zincite	$ZnO+2H^+=H_2O+Zn^{++}$	11.2087	llnl
Magnetite	$Fe_3O_4+8H^+=Fe^{++}+2Fe^{+++}+4H_2O$	10.4724	llnl
Boehmite	$AlO_2H+3H^+=Al^{+++}+2H_2O$	7.5642	llnl
Hematite	$Fe_2O_3+6H^+=2Fe^{+++}+3H_2O$	0.1086	llnl
Eskolaite	$Cr_2O_3+2H_2O+1.5O_2=2CrO_4^{--}+4H^+$	-9.1306	llnl
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4+6H^+=2SiO_2+3Mg^{++}+5H_2O$	31.1254	llnl
CSH1,8	$(CaO)_{1,8}SiO_2{:}1,8H_2O+3,6H^+=1,8Ca^{++}+H_4SiO_4+1,6H_2O$	32.6	Stronach et Glasser, 1997
Albite_low	$NaAlSi_3O_8+4H^+=Al^{+++}+Na^++2H_2O+3SiO_2$	2.7645	llnl
Al-tricarbonate	$Ca_6Al_2(CO_3)_3(OH)_{12}{:}26H_2O=6Ca^{++}+2Al(OH)_4^-+3CO_3^{--}+4OH^-+26H_2O$	-41.3	Lothenbach et Winnefeld, 2006
Ca-hydroxyzincate	$CaZn_2(OH)_6{:}2H_2O+6H^+=Ca^{++}+2Zn^{++}+8H_2O$	43.9	Ziegler et Johnson, 2001
$Zn(OH)_2$(epsilon)	$Zn(OH)_2+2H^+=Zn^{++}+2H_2O$	11.6625	llnl
Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6+6H^+=SO_4^{--}+4Cu^{++}+6H_2O$	15.4363	llnl
Fe-Ettringite	$Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12}{:}26H_2O=6Ca^{++}+2Fe(OH)_4^-+3SO_4^{--}+4O$	-49.49	Lothenbach et

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

	$H^{-}+26H_2O$		Winnefeld, 2006
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}:26H_2O+12H^{+}=2Al^{+++}+3SO_4^{--}+6Ca^{++}+38H_2O$	62.5362	llnl
Amesite-14A	$Mg_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8+20H^{+}=2SiO_2+4Al^{+++}+4Mg^{++}+14H_2O$	75.4571	llnl
C2ASH8	$Ca_2Al_2O_5SiO_2:8H_2O=2Ca^{++}+2Al(OH)_4^{-}+H_3SiO_4^{-}+OH^{-}+2H_2O$	-20.49	Lothenbach et Winnefeld, 2006

Le Tableau 4.7 présente l'assemblage minéral identifié comme représentatif des cendres. Les quantités sont notées en mol et en grammes. On peut noter que lors des calculs, le modèle prend en compte un litre de lixiviant. C'est pourquoi, l'assemblage minéral est censé représenter 100 grammes de matériaux (ratio L/S = 10).

Tableau 4.7 Assemblage minéral représentatif des cendres

Phases	*Formule chimique*	*Quantités (mol)*	*Quantités (g)*
Carbonates			
Calcite	$CaCO_3$	0,06	6
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	1×10^{-5}	0,00184
Oxydes et Hydrates			
Lime	CaO	0,01	0,56
Brucite	$Mg(OH)_2$	0,017	0,986
Portlandite	$Ca(OH)_2$	0,01	0,74
Quartz	SiO_2	5×10^{-3}	0,3
Corundum	Al_2O_3	1×10^{-4}	0,0102
Magnetite	F_3O_4	0	0
Boehmite	AlO_2H	0	0
Hematite	Fe_2O_3	0	0
Phosphates et sulfates			
Whitlockite	$Ca_3(PO_4)_2$	0,03	9,3
Gypsum	$CaSO_4:2H_2O$	0,013	2,236

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Anhydrite	$CaSO_4$	8×10^{-3}	1,088
Silicates			
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	1×10^{-3}	0,398
K-feldspar	$KAlSi_3O_8$	1×10^{-4}	0,0278
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	1×10^{-4}	0,0276
Andradite	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	4×10^{-6}	0,002032
Phases cimentaires			
CSH1,1	$(CaO)_{1,1}SiO_2{:}1,1H_2O$	0,022	3,1108
CSH0,8	$(CaO)_{0,8}SiO_2{:}0,8H_2O$	0,018	2,1456
Phases porteuses d'élément trace			
Cattierite	CoS_2	5×10^{-3}	0,615
Zn(OH)2(beta)	$Zn(OH)_2$	$1,3\times10^{-3}$	0,1066
Lanarkite	$Pb_2(SO_4)O$	$5,3\times10^{-4}$	0,28726
Cuprite	Cu_2O	3×10^{-4}	0,0432
Tenorite	CuO	2×10^{-4}	0,016
$PbMoO_4$	$PbMoO_4$	$1,2\times10^{-5}$	0,004404
$Cd_3(AsO_4)_2$	$Cd_3(AsO_4)_2$	1×10^{-5}	0,00617
$Ca_3(AsO_4)_2$	$Ca_3(AsO_4)_2$	1×10^{-6}	0,000398
Zincite	ZnO	0	0
Eskolaite	Cr_2O_3	0	0
		Masse totale	28,0

Comme il a été précisé dans le tableau, les phases majeures dans les CLF sont la calcite (0,06 mol), la Whitlockite (0,03), le CSH1,1 (0,022 mol), le CSH0,8 (0,018 mol), la brucite (0,017 mol), le Gypse (0,013), la portlandite (0,01 mol) et la chaux (0,01 mol), dans ces phases, les éléments majeurs sont les mêmes que ceux obtenus lors des résultats de l'étude caractéristique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

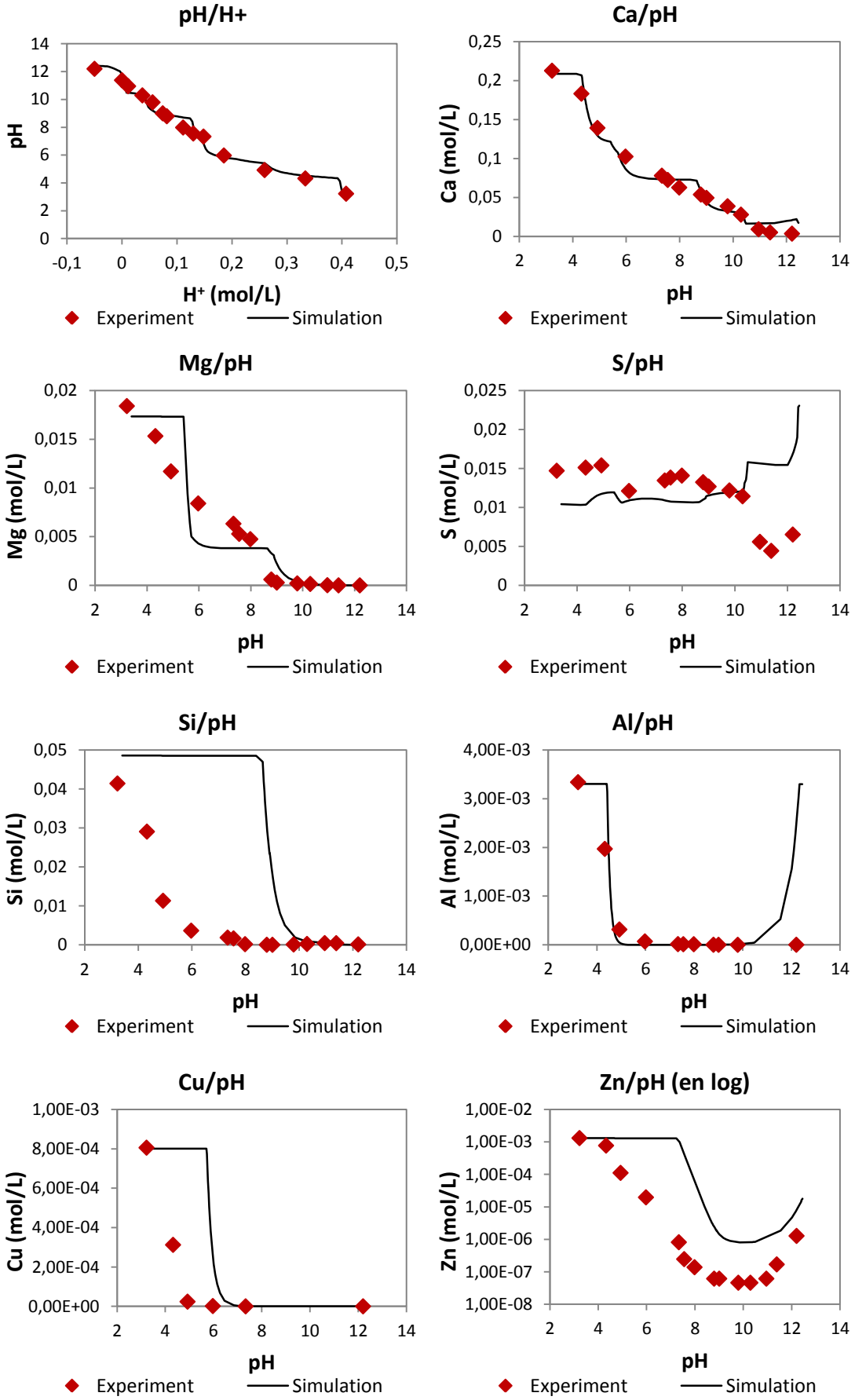
Au cours des analyses DRX et FRX, de fortes teneurs en quartz et en silicium ont été respectivement détectées. Toutefois, le quartz introduit dans l'assemblage minéral est faible. En effet, la solubilité de la silice amorphe dans l'eau est très faible [König, 2006], ce qui est cohérent avec la quantité soluble de silicium dans notre étude lors de l'essai ANC. De plus, la silice n'est dissoute que par l'acide fluorhydrique (condition non étudiées dans le cadre de l'essai ANC). Ceci explique en partie le fait qu'au total, la masse totale de l'assemblage est nettement inférieure à 100 gramme.

La présence des produits d'hydratation à savoir les CSH1,1 et CSH0,8 peut être expliquée par la présence de réaction d'hydratation lors de l'ajout de la solution. En effet, les cendres contiennent de la CaO et de la SiO_2, réactifs principaux des réactions d'hydratation. Dans la littérature [Ubbriaco et al, 2001 ; Pimraksa et al, 2006], des auteurs ont montré la présence des produits d'hydratation dans les cendres volantes de déchet.

4.5.2 Simulation du test ANC à partir de l'assemblage minéral identifié

La Figure 4.12 présente la comparaison des résultats de simulation et expérimentaux de l'étude ANC des cendres (CLF), dans les figures, l'absence de points expérimentaux indique des valeurs sous la limite de détection.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

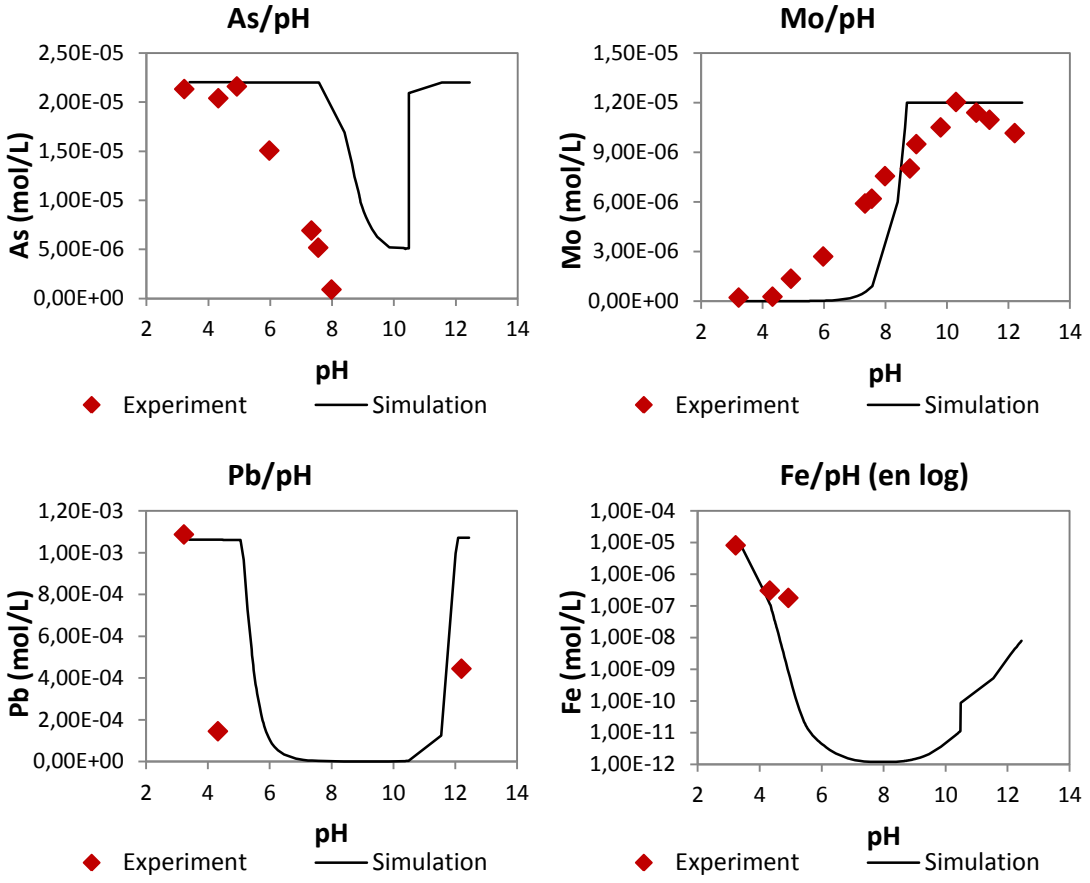


Figure 4.12 Concentrations expérimentale et simulée des éléments en fonction du pH pour les cendres de lit fluidisé.

Pour les cendres, les résultats de simulations montrent que l'assemblage minéral identifié permet de bien représenter le comportement de la matrice solide. Mais pour le soufre tant que le pH reste supérieur à 10, la courbe simulée de solubilisation reste relativement éloignée de la courbe expérimentale. La simulation donne une solubilisation trop importante du soufre en milieu basique (pH>10).

La calcite, les CSH1,1, les CSH0,8, et les autres phases contenant du calcium jouent un rôle important sur la solubilisation du calcium. Avec l'ajout d'acide, les phases se dissolvent selon l'ordre suivant : Portlandite ($Ca(OH)_2$) à pH 12,4, CSH1,1 ($(CaO)_{1,1}SiO_2$:1,1H_2O) à pH 10,4), Calcite ($CaCO_3$) à pH 8,9 et pH 6), Whitlockite ($Ca_3(PO_4)_2$) à pH 5. Dans le même temps, le CSH0,8 ($(CaO)_{0,8}SiO_2$:0,8H_2O) est dissous à pH 10,3 et reprécipite à pH 9. La dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) est dissout à pH

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

8,9 et après reprécipite à pH 5,5 (*cf. Figure 4.13*).

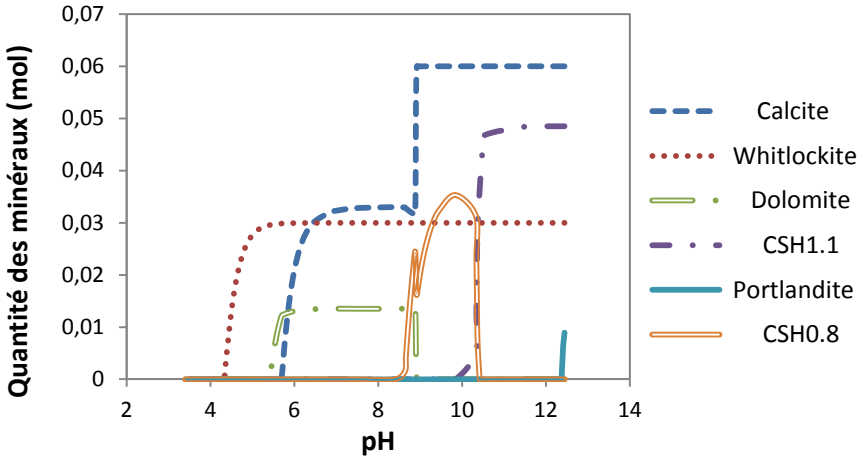


Figure 4.13 Présence des principales phases minérales contenant du calcium en fonction du pH.

Avec l'ajout d'acide, la solubilisation simulée du magnésium augmente en deux fois à cause de la solubilisation de la brucite ($Mg(OH)_2$) à pH 10,5 et de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) à pH 5,5.

En présence de CSH1,1 et CSH0,8, la concentration simulée de silicium augmente à pH 10,5 et pH 8,5. Les mêmes comportements sont observés pour le cuivre, le zinc, l'arsenic et le plomb.

La solubilisation simulée de fer correspond à celle observée expérimentalement, à savoir, le fer est soluble en milieu acide.

4.6 Synthèse des résultats de caractérisations des cendres de boues d'épuration

Dans la partie de l'étude portant sur la caractérisation des cendres de boue d'épuration, la composition chimique est similaire à celle des cendres volantes de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

charbon et du ciment. Le comportement des cendres de boues d'épuration pourrait être considéré comme intermédiaire entre celui du ciment et du sable, en raison de la granulométrie plus élevée et de la plus forte teneur en SiO_2 que celle du ciment.

Pour le comportement à la lixiviation des cendres, la plupart des éléments ont des taux de relargage inférieurs aux seuils relatifs aux déchets inertes ou non-dangereux. Les fractions lixiviables du sélénium et du molybdène sont supérieurs à la limite des seuils de déchets non-dangereux. Le sélénium et le molybdène sont probablement présents dans l'éluat sous forme de sélénate (SeO_4^{2-}) et de molybdate (MoO_4^{2-}).

La modélisation consiste ensuite à déterminer la nature et la teneur des phases réactives initialement présentes dans les matériaux et susceptibles de précipiter aux cours de la lixiviation. Cette méthode a permis pour les cendres étudiées, l'identification d'un assemblage minéral représentatif de la matrice et de sa réponse à l'attaque acide (essai ANC). Cet assemblage montre que la composition minéralogique des cendres a quelques phases communes avec le ciment (phases C-S-H après l'hydratation).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

4 Caractérisation approfondie des cendres d'incinération de boues de STEP utilisées

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

5 Évaluation technique des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

5 Évaluation technique des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

La première partie de l'étude portant sur la caractérisation des cendres a montré que ce résidu est valorisable. Pour cette deuxième partie, le scénario de valorisation étudié consiste en l'incorporation de ces cendres dans des produits de construction en substitution du ciment. Une évaluation technique permettant d'aboutir à des formulations utilisables à l'échelle industrielle a été mise en œuvre.

Afin de vérifier l'aptitude de la cendre de boue à substituer le ciment dans des produits de construction, des éprouvettes de mortier ont été fabriquées. Ces éprouvettes ont permis de répondre à deux objectifs. Le premier concernait la détermination de l'indice d'activité de la cendre, puis dans un deuxième temps, la détermination du taux de substitution optimal du ciment par les cendres envisageable dans les formulations des produits de construction.

Enfin, des éprouvettes de béton ont été fabriquées avec le taux de substitution déterminés lors de la première étape de cette évaluation technique. Ces éprouvettes de béton doivent permettre de conclure quant à la faisabilité technique de l'utilisation de cendres en construction.

5.1 Détermination de l'indice d'activité de la cendre

L'indice d'activité (NF EN 450 et NF EN 450-1) peut être calculé comme le rapport des résistances en compression de mortiers incorporant 25 % de cendres et des résistances en compression du mortier de référence.

Les résultats des cendres dans cette étude sont montrés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Indice d'activité des cendres à 28 jours et à 90 jours de cure.

Temps de cure	*Indice d'activité*	*Spécification NF EN 450-1*
28 jours	81,4 %	> 75 %
90 jours	82,5 %	> 85 %

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Après un temps de cure de 28 jours, l'indice d'activité de la cendre de lit fluidisé est conforme à la spécification du NF EN 450-1. Cet indice d'activité évolue peu à long terme et à 90 jours, il est inférieur de peu aux spécifications définies dans le NF EN 450-1.

5.2 Détermination du taux de substitution optimal du ciment par les cendres

Des éprouvettes de mortiers ont été fabriquées à différents taux de substitution du ciment par les cendres. Il s'agit ici de tester quel taux de substitution semble être optimal avant de passer à des éprouvettes de type béton. Comme explicité dans le Tableau 3.1 dans la partie matériel et méthode, les taux de substitution testés variaient de 0 à 30 %. La Figure 5.1 montre, à titre d'exemple, deux éprouvettes à 0 et 30 % de substitution après démoulage.

Figure 5.1 Éprouvettes de mortiers – taux de substitution 0 % (témoin) et 30 %.

L'éprouvette grise correspond à la formulation témoin (0 % de cendre), tandis que l'éprouvette beige contient des cendres selon le taux de substitution de 30 %. La

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

couleur grise correspond à la couleur du ciment. Comme les cendres ont une couleur plus claire que le ciment, il est normal que les éprouvettes en contenant soient plus claires. Dans la Figure 5.1, la porosité de l'éprouvette contenant les cendres semble aussi plus élevée que celle de l'éprouvette témoin.

Pour les différents taux de substitution, les éprouvettes de mortier ont été utilisées pour réaliser les tests de flexion et de compression après 7 et 28 jours de cure. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.2 et la Figure 5.3. Dans ces figures, la ligne correspond à une résistance égalant 75 % de la résistance de l'éprouvette témoin (0 % de taux de substitution) à 28 jours.

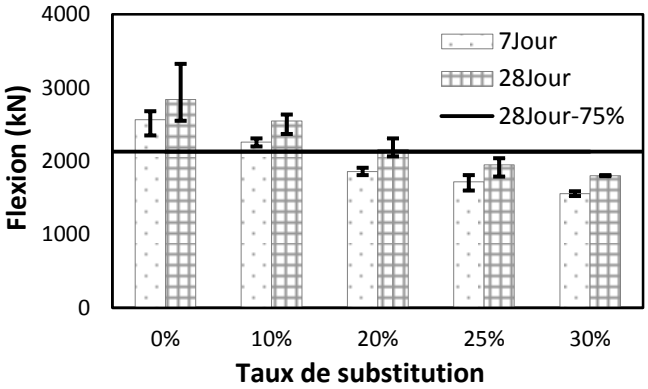


Figure 5.2 Résistances à la flexion de mortiers à différents taux de substitution du ciment par les cendres.

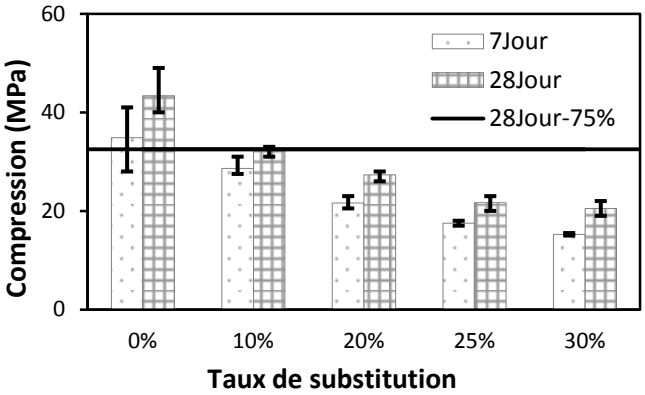


Figure 5.3 Résistances à la compression de mortiers à différents taux de substitution du ciment par les cendres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans tous les cas, les deux résistances à la flexion et à la compression augmentent avec le temps, soit avec l'avancement de l'hydratation du liant. Cela montre que quel que soit le taux de substitution, les cendres de boue n'ont pas empêché le durcissement du mortier.

Pour les formulations à 10, 20, 25 et 30 % de substitution, les résultats montrent une diminution des résistances à la flexion et à la compression par rapport à celles du témoin. Les résistances diminuent linéairement lorsque le ratio de substitution augmente. Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer cette diminution. La première raison est que, afin de maintenir une bonne consistance nécessaire pour obtenir un mélange performant du mortier [CCAA, 2004], une quantité d'eau de plus en plus importante a été ajoutée dans les formulations de mortier. Dans cette étude pour les mortiers, les taux d'eau sur ciment+cendre utilisés variaient de 0,5 (pour l'éprouvette témoin) à 0,7 (pour l'éprouvette avec 30 % de remplacement de ciment par les cendres). L'humidité excessive augmente la plasticité du mortier (matériau solidifié par le ciment), augmente le stress de rupture, et diminue la cohésion [Zhang, 2008a]. Par conséquent, trop d'eau et pas assez de ciment signifie que le béton sera moins résistant et moins durable [CCAA, 2004]. Le rapport e/c correspond au poids de l'eau par le poids du ciment. Ce ratio est typiquement inférieur à 0,6, pour que le matériau final présente des résistances mécaniques compatibles avec les conditions d'usage [Jennings et Thomas, 2007]. La deuxième cause est qu'en raison de leur faible teneur en CaO, les propriétés hydrauliques des cendres sont inférieures à celles du témoin. Cette cendre volante s'apparente à une cendre volante de classe F, matériau pouzzolanique mais qui contient moins de 10 % de chaux (CaO). Ce type de matériaux (cendre de classe F) qui contiennent de la silice vitreuse et de l'alumine nécessite un agent cimentaire, tels que le ciment Portland ou la chaux hydratée avec la présence d'eau afin de réagir et de produire des composés à base de ciment [Kosmatka, 2003].

Afin de ne pas trop diminuer les résistances mécaniques, il convient de choisir un

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

taux de substitution compatible. Sur la Figure 5.2 et la Figure 5.3, il apparait que le taux de substitution de 10 % est le seul qui permet d'obtenir à 28 jours des résistances à la flexion et à la compression diminuées de moins de 25 % par rapport aux résistances du témoin. Ce taux de substitution de 10 % a donc été retenu et testé dans les produits de construction de type béton.

5.3 Utilisation des cendres dans des produits de construction

Pour valider techniquement les scénarios de valorisation envisagés, il convient à ce niveau de travailler sur des éprouvettes de béton, représentatives des formulations industrielles. C'est pourquoi deux types d'éprouvettes ont été fabriqués. Le premier type correspond à une valorisation sous la forme de Béton Prêt à l'Emploi (BPE), puis le deuxième type à une valorisation sous la forme Bloc-Béton (BB).

Comme cela a été présenté dans la partie matériels et méthodes, quatre formulations ont été mises en œuvre. Pour les deux types de scénarios, il y une formulation témoin (BPE-T et BB-T) et les formulations incorporant les cendres de lit fluidisé (BPE-CLF et BB-CLF). Dans les deux cas, les cendres remplacent 10 % de ciment et 2 % de sable. A titre d'exemple, la Figure 5.4 montre la photo d'une éprouvette de béton (formulation BPE-T).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 5.4 Éprouvette de béton – formulation BPE-T.

5.3.1 Béton prêt à l'emploi

1) Résistance à la compression

Les résistances à la compression des formulations BPE témoin et BPE avec cendres ont été mesurées à 7, 28, et 90 jours. Les résultats sont présentés Figure 5.5.

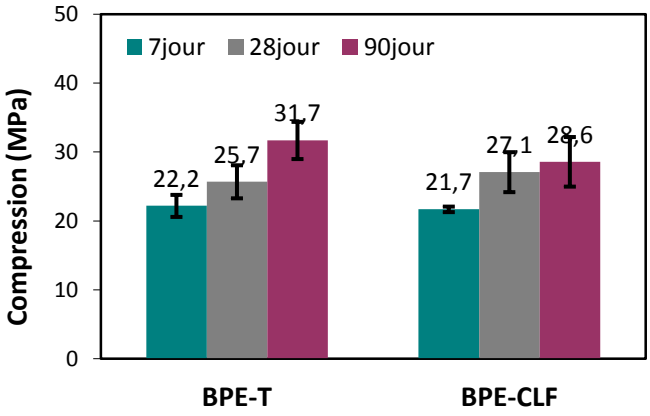


Figure 5.5 Résistances à la compression des bétons prêts à l'emploi

Les résultats relatifs aux bétons prêts à l'emploi montrent que la résistance à la compression du béton avec cendres est un peu plus élevée que celle du témoin à 28 jours. Par contre, cette tendance s'inverse avec le temps, puisqu'au 90ème jour, celle du témoin est plus élevée que la résistance du matériau contenant les cendres. En

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

conséquence, l'ajout des cendres semble, dans un premier temps, avoir un effet positif sur les résistances mécaniques des bétons quand le ratio de remplacement cendre/ciment est de 10 %. Par contre, ces cendres semblent avoir une influence non négligeable sur la cinétique des réactions d'hydratation. En effet, pour les deux matériaux, les résistances à la compression des éprouvettes contenant les cendres augmentent avec le temps de durcissement entre 28 et 90 jours, mais l'amélioration est plus faible et lente pour le matériau contenant des cendres, en particulier entre 28 et 90 jours. Néanmoins, l'augmentation avec le temps de durcissement montre que les réactions d'hydratation ont bien continué à se produire, même si elles sont entravées par la présence des cendres volantes, comme constaté par ailleurs dans le cas les cendres volantes de charbon [Tkaczewska et al, 2009].

En pratique, les mélanges de béton peuvent être conçus pour fournir une large gamme de propriétés mécaniques et de propriétés de durabilité pour répondre aux exigences de conception d'une structure. La résistance à la compression du béton est la mesure de performance la plus couramment utilisée par l'ingénieur dans la conception de bâtiment et d'autres structures [Kosmatka et al, 2003].

La résistance à la compression au 28ème jour du béton de structure commence à 17 MPa (2500 psi) et peut être produit commercialement à 138 MPa (20000 psi) ou plus [Kosmatka et al, 2003].

Les projets résidentiels et les projets de construction commerciale légère utilisent généralement des bétons dont la résistance va de 17 MPa (2500) à 34 MPa (5000 psi) à 28 jours. Mais le béton présentant la valeur de résistance la plus faible est seulement utilisé pour les ouvrages de légères expositions environnementales, et pour le béton d'intérieur protégé des éléments météorologiques. Les sévères expositions environnementales (le gel et le dégel, et l'exposition aux produits chimiques anti-glace) nécessitent une résistance minimale de 28 MPa (4000 psi) pour assurer une bonne durabilité des matériaux. Les structures commerciales lourdes et les structures spéciales (les immeubles de grande hauteur, les ponts de longue portée, les dalles exposées à une forte abrasion, etc.) nécessitent généralement une résistance de 28

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

MPa (4000 psi) ou plus [Kosmatka et al, 2003].

Compte tenu des éléments présentés ci-dessus, les résistances à la compression obtenues pour les échantillons incorporant les cendres sont satisfaisantes (27,1 MPa). La valorisation des cendres de boues d'épuration est donc envisageable en construction.

Mais cette mesure de la résistance à la compression n'est pas suffisante pour conclure quant à l'efficacité réelle des matériaux obtenus. Des essais de durabilité complémentaires sont nécessaires. Dans ce qui suit, seul le gel/dégel sera étudié.

2) Essais de durabilité au gel/dégel

La sensibilité au gel/dégel des deux formulations de béton (BPE-T et BPE-CLF) a été mesurée. Ce test consiste à soumettre les éprouvettes à des cycles successifs de gel et dégel réalisés en conditions saturées en humidité dans une enceinte climatique. À la suite de ce traitement de vieillissement, une mesure de la résistance mécanique en compression sur cylindre est effectuée.

Les résultats sont présentés dans la Figure 5.6 ci-après :

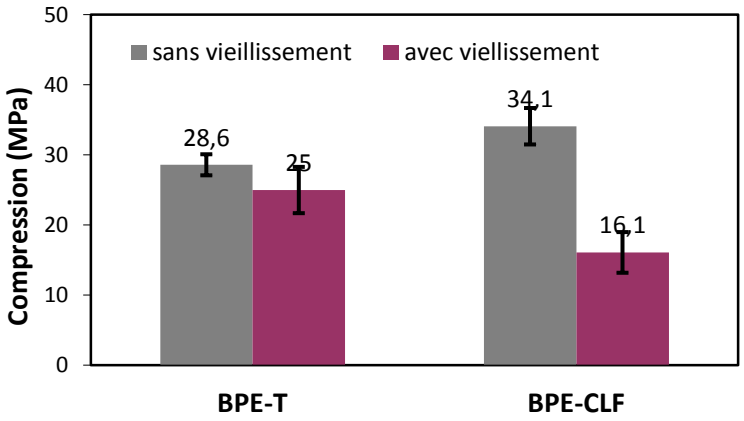


Figure 5.6 Résistances des bétons sans vieillissement et avec vieillissement.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Ces résultats mettent en évidence une très forte diminution des performances mécaniques (plus de 50 %) de la formulation incorporant les cendres d'incinération (BPE-CLF), après la sollicitation au gel/dégel. Le comportement de la formulation témoin reste satisfaisant. Deux raisons peuvent être évoquées pour expliquer ce résultat. L'une est la porosité plus élevée pour l'éprouvette BPE-CLF. La résistance au gel d'un béton est liée à sa porosité et à la structure des pores. La porosité du béton peut absorber de l'eau jusqu'à ce que la saturation en eau soit atteinte. L'expansion et la pression hydraulique qui se produisent au cours de la congélation de l'eau provoque alors la détérioration du béton. Généralement les pores plus grands sont plus facilement saturés. Au contraire, l'eau contenue dans les pores très fins ne peut pas geler facilement. Durant les cycles gel/dégel, la fissure du béton commence à partir de l'ensemble saturée et progresse vers la surface [Kosmatka et al, 2003]. L'autre raison peut être la présence de l'ettringite. En effet, l'ettringite a été détecté par le DRX dans le BPE-CLF à l'état de traces, mais seulement dans le matériau contenant des cendres (pas détecté dans le BPE-T). L'ettringite peut provoquer un gonflement si elle se forme après la prise du ciment (ettringite secondaire), fragilisant la structure globale des matériaux. Ceci pourrait être une des raisons pour lesquelles la résistance à la compression, diminue après le test au gel-dégel.

Une conséquence de ces résultats pourrait être la diminution de la classe d'exposition. C'est-à-dire passer à une classe d'exposition XO (Aucun risque de corrosion ou d'attaque). Il serait souhaitable également de vérifier si les résultats sont identiques pour des taux de substitution plus faibles encore rentables économiquement.

5.3.2 Bloc-Béton

Pour les formulations de type blocs de béton, la tendance obtenue est très comparable à celle obtenue pour les bétons prêts à l'emploi. La résistance à la compression du bloc béton avec cendre est un peu plus élevée que celle du témoin à

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

28 jours, et un peu plus faible à 90 jours.

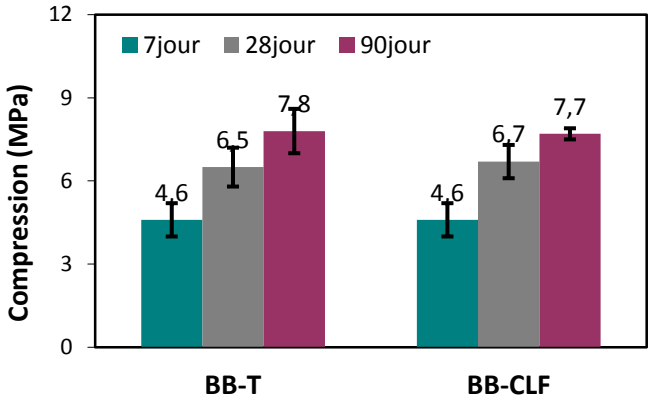


Figure 5.7 Résistances à la compression des blocs bétons

De forme régulière, extrêmement résistant, peu coûteux, le bloc de béton est le composant principal des murs extérieurs des constructions récentes. Il peut être utilisé seul, notamment dans la construction de hangars ou de murs de clôture.

En considérant les propriétés mécaniques, la résistance à la compression du bloc de béton avec les cendres volantes peut atteindre 7,7 MPa, la valorisation des cendres de boues d'épuration pour une application de type bloc-béton est envisageable.

5.4 Synthèse des résultats d'évaluation technique de la valorisation des cendres dans des produits de construction

Dans la partie de l'étude sur l'évaluation technique des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction, l'indice d'activité de la cendre de lit fluidisé est conforme à la spécification de la NF EN 450-1 à 28 jour, mais cet indice d'activité évolue peu à long terme et à 90 jours, il est légèrement inférieur aux spécifications de la norme.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

5 Évaluation technique des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

Des éprouvettes de mortier à différents taux de substitution ont été fabriquées, et il a été montré que la résistance du mortier diminue quand le taux de substitution augmente. Ce résultat peut en partie être dû à la quantité d'eau ajoutée dans les formulations de mortier et à la faible teneur en CaO dans les cendres. Après la comparaison des résistances pour toutes les formulations, un taux de substitution de 10 % a été retenu.

Pour la formulation de béton retenue, la résistance à la compression est au même niveau que celle du témoin, et est satisfaisante au seuil des projets de construction, pour le béton prêt à l'emploi et pour le bloc béton.

Par contre, les essais de durabilité mettent en évidence une forte diminution des résistances mécaniques pour la formulation incorporant les cendres d'incinération après la sollicitation au gel/dégel. Une conséquence de ces résultats pourrait être la diminution de la classe d'exposition.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

6 Évaluation environnementale des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

6 Évaluation environnementale des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

Dans le chapitre 4, une caractérisation complète des cendres a montré que la valorisation de ce résidu est envisageable en construction. Puis, dans la partie précédente, l'évaluation technique a permis de conclure sur la possibilité d'incorporer ces cendres dans des formulations de type « béton prêt à l'emploi » ou de type « bloc béton ». Avant de pouvoir définitivement valider ces scénarios de valorisation, il est utile à présent de vérifier la validité environnementale. Pour cela, la méthode d'analyse environnementale suivie s'apparente à la méthode préconisée par la norme EN 12920. Ainsi, une caractérisation des matériaux a d'abord été mise en œuvre. Ensuite, des essais de lixiviation à différentes échelles (échelle labo et échelle pilote) ont été mis en œuvre. Ces essais ont permis de conclure quant à la validité du scénario envisagé d'un point de vue environnemental.

6.1 Essais sur éprouvettes de béton prêt à l'emploi à l'échelle du laboratoire

6.1.1 Caractérisation des matériaux de type BPE

1) Caractérisation minéralogique

Une caractérisation minéralogique a été réalisée par DRX sur les éprouvettes de bétons prêts à l'emploi (BPE-T et BPE-CLF) broyées. La Figure 6.1 et la Figure 6.2 présentent les spectres DRX, ainsi que l'analyse de ces spectres.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

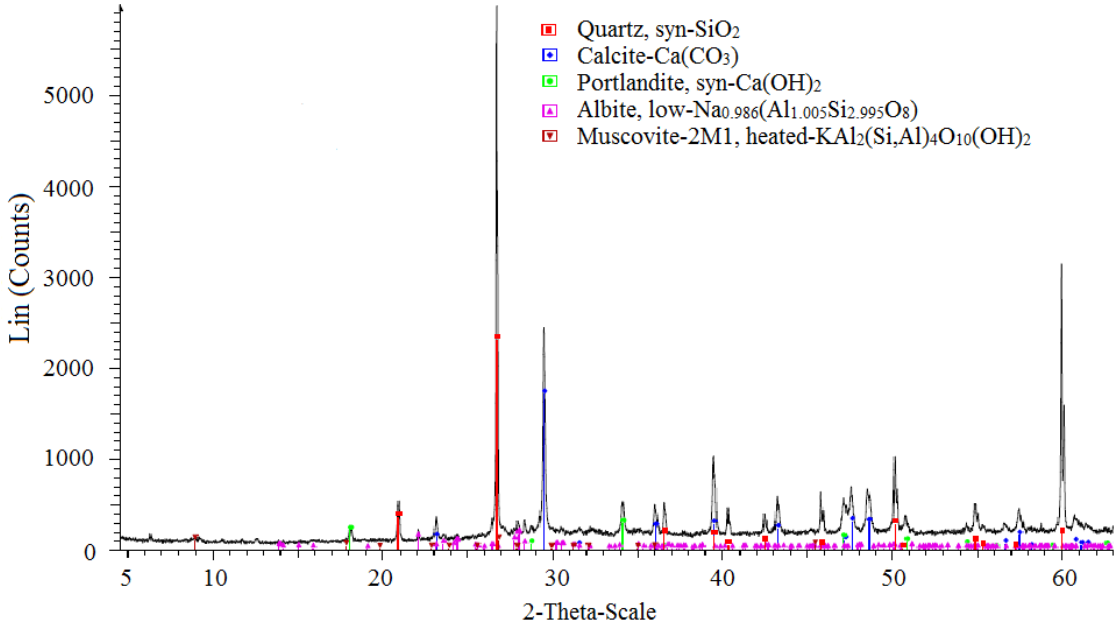


Figure 6.1 Diffraction des Rayons X du béton prêt à l'emploi-Témoin (BPE-T).

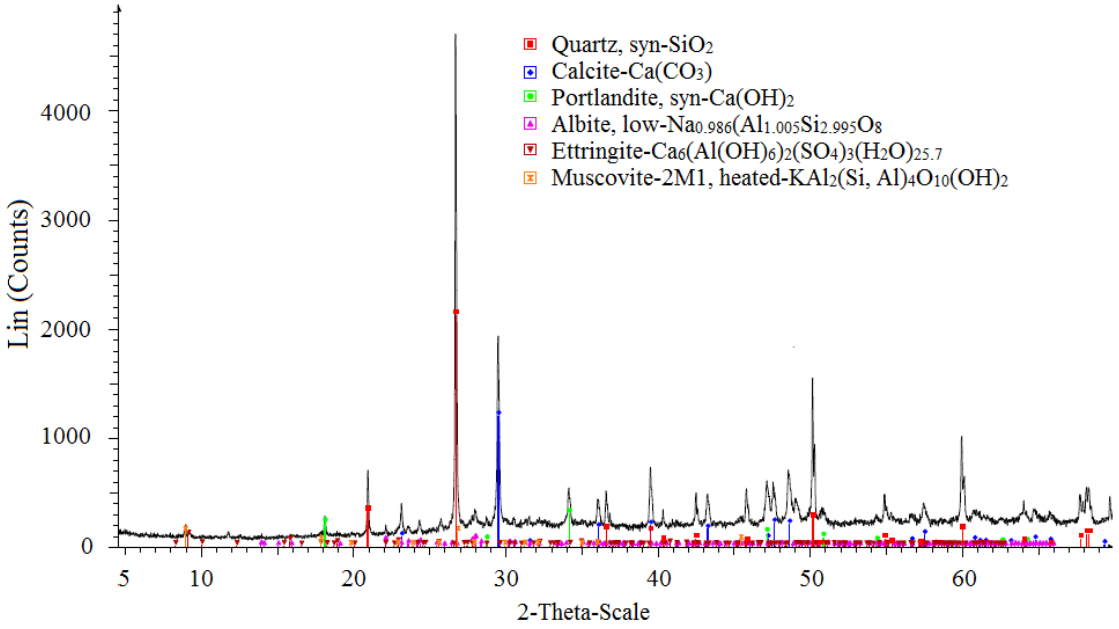


Figure 6.2 Diffraction des Rayons X du béton prêt à l'emploi contenant les cendres (BPE-CLF).

Les résultats indiquent que les deux matériaux contiennent du quartz, de la calcite, de la portlandite, de l'albite et de la muscovite.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

6 Évaluation environnementale des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

Le quartz est le minéral le plus commun, il entre notamment dans la composition des cendres (*cf. 4.3.1*), du ciment, et du sable.

La calcite sous forme de calcaire est utilisée pour la fabrication du ciment et aussi en tant qu'agrégat dans le béton. De plus, dans cette étude, le type de ciment utilisé est un CEM II/A-LL, ce qui correspond à un Ciment Portland au calcaire. L'ajout de $CaCO_3$ ne produit pas de nouvelles phases d'hydratation, mais change la vitesse d'hydratation [Xiao et al. 2010 ; Sato et Beaudoin, 2010]. Il est donc normal que le $CaCO_3$ ait été détecté dans le béton après l'hydratation.

La portlandite $Ca(OH)_2$ est formée durant les réactions d'hydratation du béton. Il s'agit de l'hydratation des silicates de calcium bi et tricalciques ($(CaO)_2(SiO_2)$ et $(CaO)_3(SiO_2)$).

L'albite et la muscovite sont des phases minérales courantes appartenant au groupe des silicates. Elles peuvent notamment provenir des granulats (pegmetites) [Cerny et al, 1992].

La principale différence entre le BPE-T et le BPE-CLF est la présence de l'ettringite ($Ca_6(Al(OH)_6)_2(SO_4)_3(H_2O)_{25,7}$) dans le BPE-CLF. Elle a été détectée à l'état de traces, mais seulement dans le matériau contenant des cendres.

L'ettringite est le produit d'une réaction d'hydratation du ciment Portland, hydratation des phases sulfoalumineuses en particulier que l'on peut rencontrer notamment dans certains ciments spéciaux. Ce produit d'hydratation est la phase principale d'aluminate ferrite trisubstituée notée AFt. Elle est présente dans les ouvrages à base de ciment Portland qui subissent des traitements à des températures supérieures à 65 °C. Sa structure en aiguilles confère aux matériaux qui contiennent de l'ettringite primaire des propriétés mécaniques intéressantes. Par contre, l'ettringite peut provoquer un gonflement si elle se forme après la prise du ciment (ettringite secondaire), fragilisant la structure globale des matériaux. Ceci pourrait être une des raisons pour lesquelles la résistance mécanique, et notamment la résistance à la compression, diminue après le test au gel-dégel.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

2) Caractérisation indirecte des BPE-CLF - test ANC

La mesure de la capacité de neutralisation acido-basique (ANC) sur le matériau de béton prêt à l'emploi contenant les cendres (BPE-CLF) a été réalisée.

La courbe de neutralisation obtenue (Figure 6.3) est caractéristique du comportement du matériau.

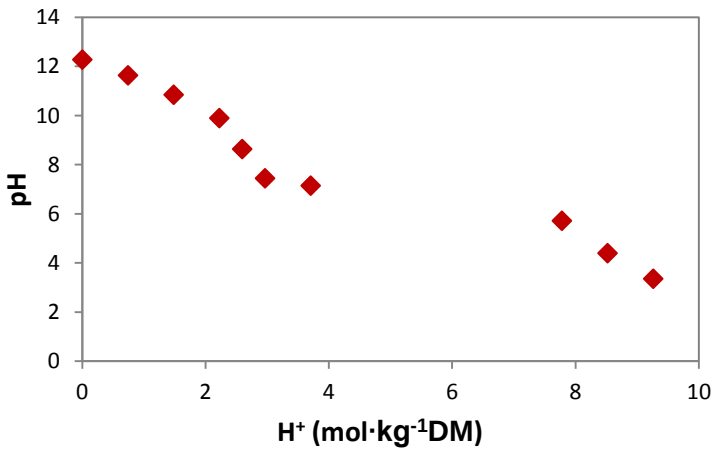


Figure 6.3 Capacité de* neutralisation a*cide du béton contenant les cendres (BPE-CLF).

Le pH naturel du béton contenant les cendres de boue est supérieur à 12. La Figure 6.3 montre que le béton contenant les cendres a une capacité de neutralisation acide forte : le pH baisse lentement de pH 12,28 à pH 3,36 avec un ajout de 9,26 mol d'acide/kg de matériau. Cette courbe est caractéristique des matériaux cimentaires, avec les différents plateaux relatifs aux zones tampons. Il est possible d'observer notamment le plateau à pH 6, caractéristique de la calcite observée en DRX. La calcite présente consomme environ 5 mol d'acide/kg de matériau.

La solubilisation de différents éléments a été mesurée, à travers la mesure des concentrations dans les différents batchs. La Figure 6.4 montre les résultats obtenus pour le calcium, le magnésium, le soufre, le silicium, l'aluminium, le cuivre et le zinc.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

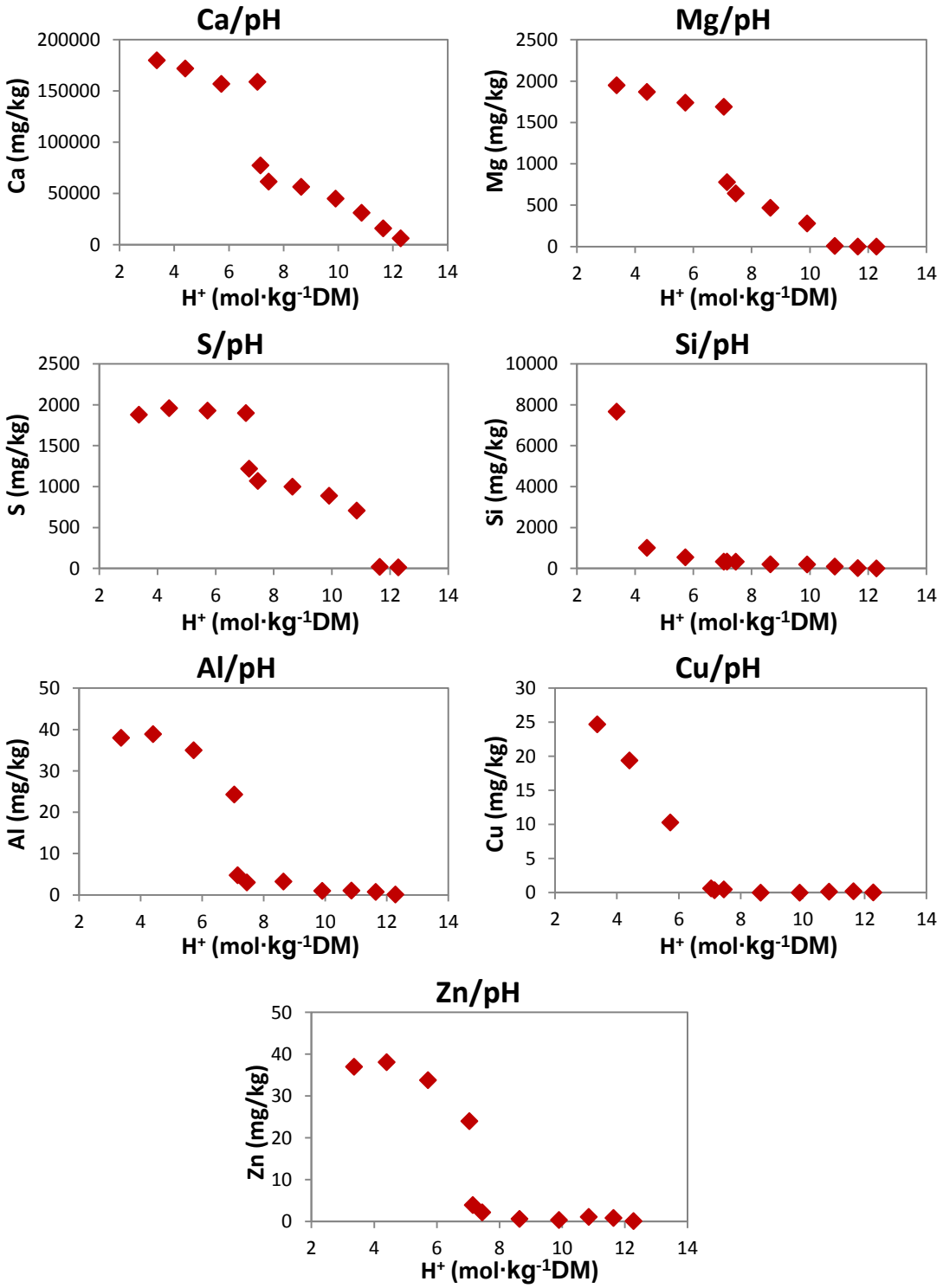


Figure 6.4 Évolution de la concentration de différents éléments en fonction du pH pour le BPE-CLF.

Les concentrations les plus élevées sont celles du calcium, du magnésium, du

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

soufre, et du silicium. Les concentrations de ces quatre éléments sont également élevées dans le ciment.

Tous les éléments sont solubles en milieu acide. Par ailleurs, les éléments détectés dans l'ANC sont représentatifs des phases trouvées par DRX. Par exemple, à environ pH 7, la concentration de calcium diminue rapidement, ce qui correspond au pH de dissolution / précipitation de la calcite.

Dans la partie suivante sur la modélisation, les résultats de l'ANC ont été utilisés pour construire l'assemblage minéral représentatif du BPE-CLF.

3) Modélisation du comportement chimique de BPE-CLF – identification de l'assemblage minéral

Afin de compléter l'analyse précédente, le comportement à la lixiviation de béton prêt à l'emploi contenant les cendres a été modélisé. L'objectif de cette modélisation est l'obtention d'une meilleure connaissance des cendres, à travers la définition ou l'identification d'un assemblage minéral les représentant. Comme pour la modélisation des cendres, seules des réactions de type précipitation/dissolution de minéraux sont prises en compte.

Le comportement à l'attaque acide des bétons contenant les cendres a été simulé sous PhreeqC. Pour plus de détails concernant le code PhreeqC utilisé, le lecteur pourra se référer à l'Annexe 5.

La base de données fournie par PREEQC (llnl) a été complétée dans le Tableau 4.6 (*cf. 4.5.1*). Le Tableau 4.7 présente l'assemblage minéral identifié comme représentatif du BPE-CLF. Les quantités de chacune des phases minérales sont notées en mol et en grammes. On peut noter que lors des calculs, le modèle prend en compte un litre de lixiviant. C'est pourquoi, l'assemblage minéral est censé représenter 100 grammes de matériaux.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 6.1 Assemblage minéral représentatif du BPE-CLF

Phases	*Formule chimique*	*Quantités (mol)*	*Quantités (g)*
Carbonates			
Calcite	$CaCO_3$	0,3	30
Oxydes et Hydrates			
Portlandite	$Ca(OH)_2$	0,1	7,4
Brucite	$Mg(OH)_2$	4×10^{-3}	0,232
Quartz	SiO_2	1×10^{-3}	0,06
Sulfates			
Anhydrite	$CaSO_4$	3×10^{-3}	0,408
Silicates			
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	$1,3\times10^{-3}$	0,3588
Albite_low	$NaAlSi_3O_8$	5×10^{-5}	0,0131
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	1×10^{-5}	0,00398
Amesite-14A	$Mg_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$	1×10^{-6}	0,000556
Phases cimentaires			
CSH0,8	$(CaO)_{0,8}SiO_2{:}0,8H_2O$	0,02	2,384
CSH1,1	$(CaO)_{1,1}SiO_2{:}1,1H_2O$	0,01	1,414
CSH1,8	$(CaO)_{1,8}SiO_2{:}1,8H_2O$	1×10^{-3}	0,1932
Al-tricarbonate	$Ca_6A_{l2}(CO_3)_3(OH)_{12}{:}26H_2O$	3×10^{-5}	0,03438
Fe-Ettringite	$Ca_6Fe_2(SO_4)_3(OH)_{12}{:}26H_2O$	1×10^{-6}	0,001472
Ettringite	$Ca_6A_{l2}(SO_4)_3(OH)_{12}{:}26H_2O$	1×10^{-6}	0,001254
C_2ASH_8	$Ca_2Al_2O_5SiO_2{:}8H_2O$	5×10^{-7}	0,000209
Phases porteuses d'élément trace			
$Zn(OH)_2$(epsilon)	$Zn(OH)_2$	2×10^{-5}	0,00198
Ca-hydroxyzincate	$CaZn_2(OH)_6{:}2H_2O$	2×10^{-5}	0,00616
Brochantite	$Cu_4(SO_4)(OH)_6$	1×10^{-5}	0,00454
Tenorite	CuO	1×10^{-6}	0,00008
		Masse totale	42,52

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'identification et la quantification des différents phases nécessitent de comparer les courbes expérimentales et théoriques de solubilisation des différents éléments. La Figure 6.5 présente la comparaison des résultats de simulation et expérimentaux de l'étude ANC des bétons prêts à l'emploi contenant les cendres (BPE-CLF).

Lors de l'étude expérimentale, moins d'éléments ont été détectés pour le BPE-CLF, comparé au nombre d'éléments détectés pour la cendre. La calcite présente est importante, par conséquent, le pH est constant à 6 quand l'acide est ajoutée de 0,3 à 0,8 mol/L.

Avec l'ajout d'acide, l'augmentation progressive de la concentration en calcium est due successivement à la précipitation de la portlandite (à pH 12,3), des CSH1,1 (à pH 10), des CSH0,8 (à pH 8,8), puis de la calcite (à pH 6).

Pour les quatre autres éléments mesurés, les solubilisations augmentent à certains pH jusqu'à une valeur constantes, correspondant à la dissolution maximale des phases porteuses des éléments concernés. À l'exception du silicium, les résultats simulés sont très proches des résultats expérimentaux.

Dans l'assemblage minéral représentatif du béton contenant les cendres, la calcite est le composé présent en plus grande quantité, à savoir 0,3 mol. Ceci permet d'avoir une forte capacité de neutralisation acide de 0,6 mol de H^+ pour représenter le plateau à pH 6 (*cf. Figure 6.3*).

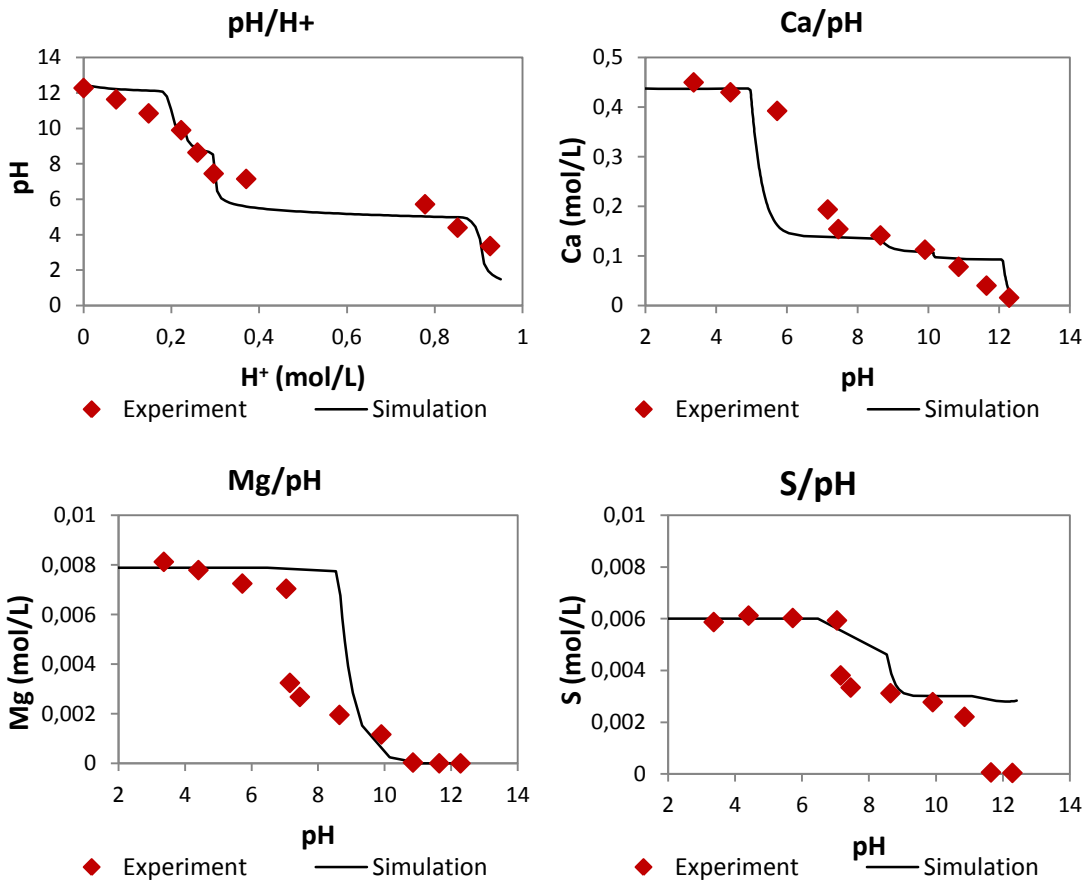
La représentation de l'évolution de la solubilité du magnésium en fonction du pH est réalisée avec l'introduction dans l'assemblage minéral de la brucite ($Mg(OH)_2$) et de la chrysotile ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$). Ceci permet d'observer une forte diminution du magnésium soluble à pH compris entre 8 et 11.

La courbe ANC du soufre montre deux diminutions de sa solubilité à pH 7 et à pH 11. Pour représenter cela, deux phases contenant du soufre ont été introduites. Il s'agit du Fe-Ettringite ($Ca_6A_{l2}(SO_4)_3(OH)_{12}:26H_2O$) et de l' Ettringite ($Ca_6A_{l2}(SO_4)_3(OH)_{12}:26H_2O$) qui précipitent à pH compris entre 8 et 9, et à pH 12 respectivment.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

6 Évaluation environnementale des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

L'ANC du silicium montre une solubilisation de cet élément en milieu acide d'environ 0,03 mol·L^{-1}. C'est pourquoi, on a introduit une quantité totale de phases contenant du silicium de 0,03 mol (de Si). Toutefois, les phases représentatives de la mobilisation du Si en-dessous de pH 4 n'ont pas été trouvées. Pour le quartz, comme cela était déjà le cas pour les cendres seules, même s'il a été détecté en DRX, il n'a pas été introduit en grande quantité dans l'assemblage. Ce choix a été fait, car le quartz n'est pas dissous lors de l'essai ANC. Ceci explique en partie le fait qu la masse totale de l'assemblage est nettement inférieure à 100 grammes.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

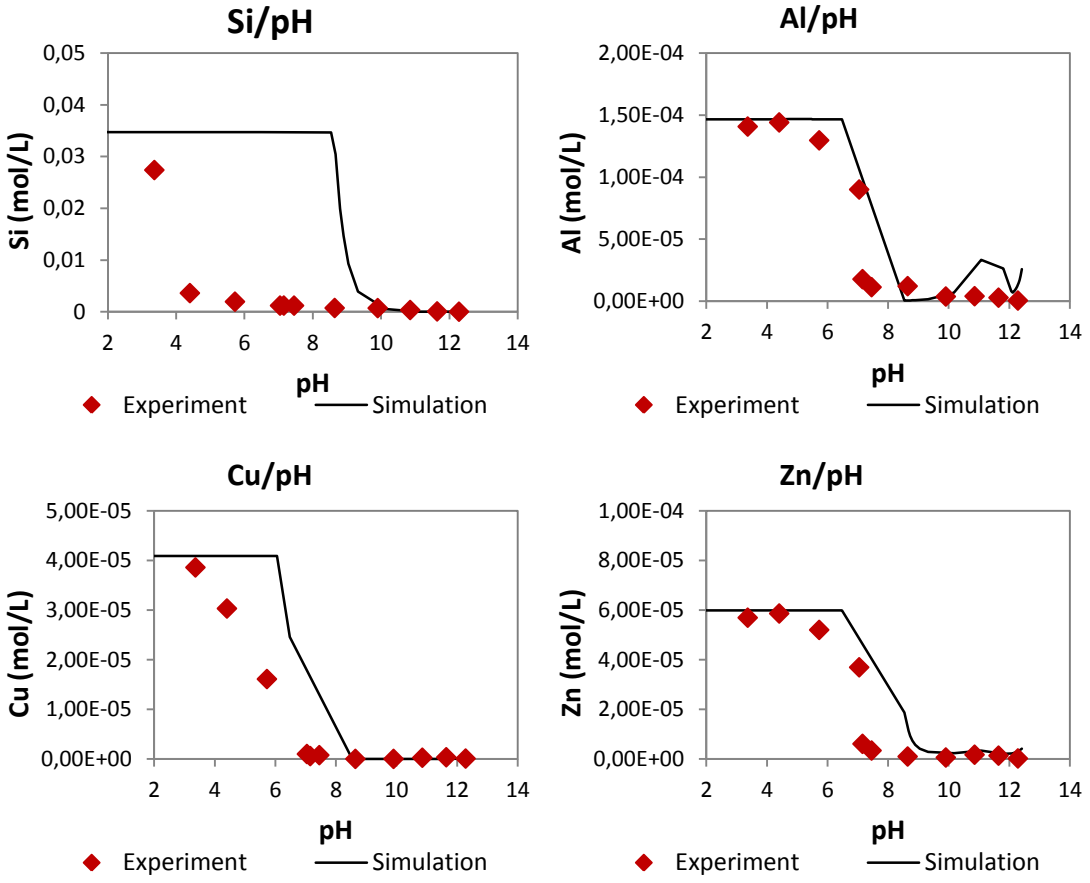


Figure 6.5 Courbes de solubilisation expérimentale et simulée pour le BPE-CLF.

Dans cette partie, les résultats de l'analyse DRX et de l'ANC ont été présentés. Avec ces résultats, les phases représentatives du béton contenant les cendres ont été déterminées. Pour tous les éléments sauf pour le silicium, les résultats simulés avec les phases de l'assemblage sont très proches des résultats expérimentaux de l'ANC.

6.1.2 Lixiviation sur monolithe NF EN 15863

Comme cela a été expliqué dans la partie matériels et méthodes, des essais de lixiviations en batch sur des éprouvettes de béton prêt à l'emploi (témoin BPE-T et avec cendres BPE-CLF) ont été mis en œuvre. Le pH, la conductivité et les concentrations en éléments des éluats ont été mesurés.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

6 Évaluation environnementale des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

1) pH et conductivité

Sur la Figure 6.6, les pH et conductivités de chacun des éluats sont représentés.

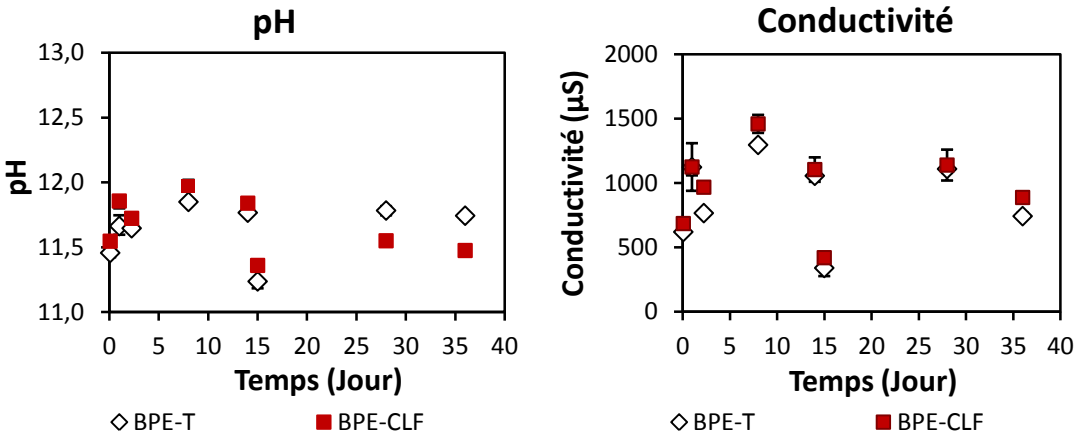


Figure 6.6 1 Évolutions du pH et de la conductivité des éluats lors de l'essai de lixiviation sur monolithes des BPE-T et BPE-CLF.

Pour tous les échantillons, les pH sont compris entre 11,24 et 11,98, tandis que les conductivités sont comprises entre 300 et 1500 µS. À titre de comparaison, Cyr et al. [2007] a reporté des valeurs de pH compris entre 11,4 et 11,6 pour des échantillons de mortier contenant 25 et 50 % de cendres volantes issues de l'incinération de boue.

Pour tous les éluats, les bétons avec cendre suivent les mêmes tendances que les bétons témoins. Jusqu'au 6ème renouvellement, les pH et conductivités des éprouvettes BPE-CLF sont plus élevés que ceux des témoins. Puis, pour les renouvellements suivants, la tendance s'inverse pour les pH. Compte-tenu de l'échelle et de la précision sur les mesures de pH, les différences entre les deux matériaux ne sont pas très importantes. L'inversion de valeurs sur les pH tend à montrer que l'effet tampon des éprouvettes BPE-CLF est moins élevé. Ceci pourrait être dû à une teneur en phases cimentaires moins importantes, du moins pour les phases qui se dissolvent en premier lors d'une attaque acide, à savoir la portlandite, puis les phases AFm

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

[Peyronnard, 2008]. Cette hypothèse serait confirmée par les résultats de conductivité. En effet, des valeurs de conductivité légèrement plus élevées pour les BPE-CLF impliquent que les éluats sont plus concentrés, traduisant une dissolution initiale plus importante.

Concernant le prélèvement au 15ème jour, les pH ainsi que les conductivités sont plus faibles. Ceci montre qu'après seulement une journée de contact solide / liquide, l'équilibre chimique n'est pas atteint. Les cinétiques des réactions de dissolution ou précipitation sont telles que la solubilisation des éléments est faible, entrainant des valeurs de pH, conductivité et concentrations inférieurs à ceux obtenus pour les autres prélèvements.

2) Lixiviations des éléments

✧ Éléments non relargués

Parmi tous les éléments mesurés, certains n'ont pas été détectés dans aucun des éluats. Il s'agit des éléments suivants : As, Co, Cu, Mo, Se, P. Il est intéressant de constater que parmi ces éléments, certains (cuivre, sélénium) ont pourtant été détectés lors de la lixiviation des cendres seules. Par exemple, le contenu en sélénium lors de l'essai EN 12457-2 était plus élevé que le seuil relatif aux déchets non dangereux. Ceci indique que pour ces éléments, l'incorporation des cendres dans les matériaux de construction permet de les stabiliser.

✧ Éléments mobilisés

Les Figure 6.7 à Figure 6.9 présentent les résultats du relargage des éléments majeurs. Il est possible d'observer différents scénarios :

- Relargage plus important pour les éprouvettes contenant des cendres pour le calcium, l'aluminium et le fer.
- Relargage plus important pour les éprouvettes témoins pour le potassium, le

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

silicium et le strontium.

- Relargage équivalent pour les deux formulations pour le magnésium et le soufre.

Aluminium, calcium et fer

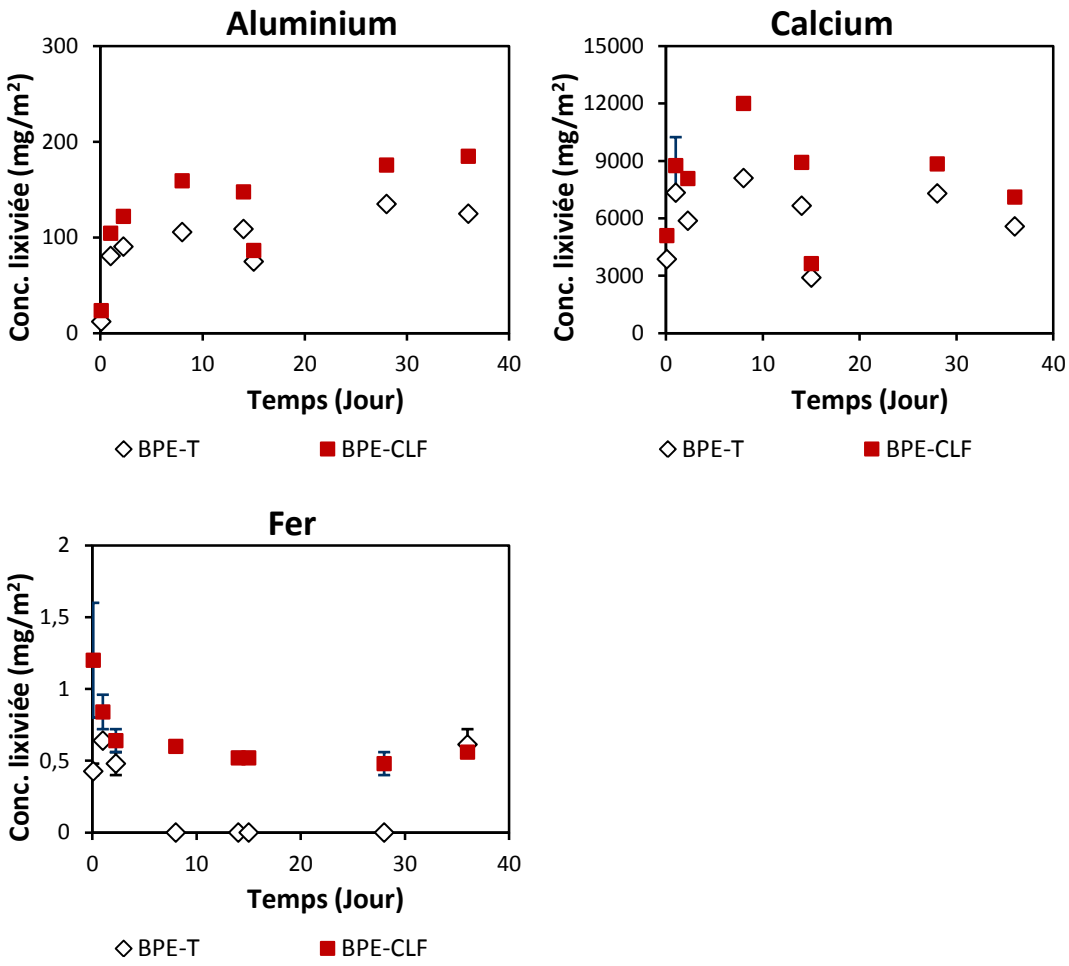


Figure 6.7 Concentrations relarguées de l'Al, du Ca et du Fe au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF.

Pour les deux matériaux (béton témoin et béton avec cendres), les tendances de mobilisation de l'aluminium sont les mêmes. Les solubilisations sont plus faibles pour les deux premiers prélèvements, et à partir du prélèvement correspondant au 8ème jour,

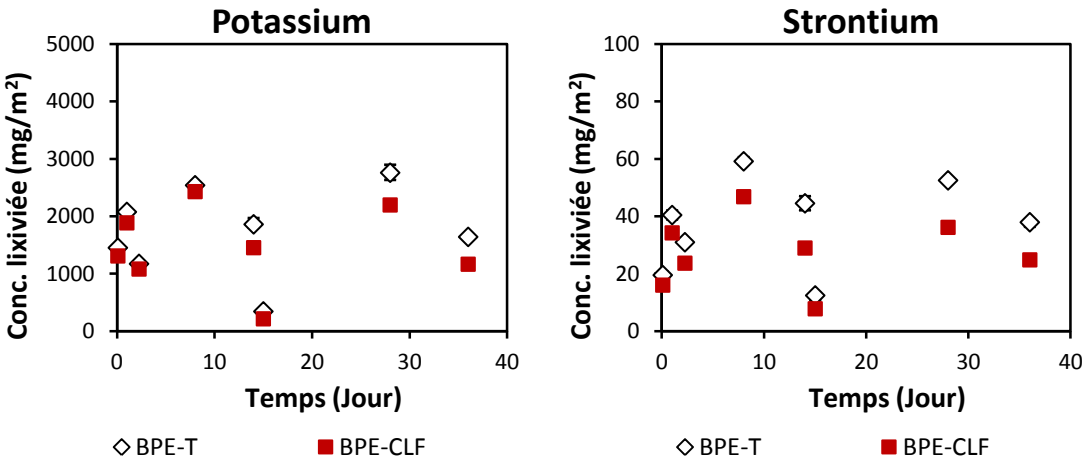
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

les concentrations sont presque constantes, et comprises entre 100 et 200 mg.m^{-2}. Il ne semble donc pas y avoir d'épuisement pour cet élément, puisque même au 36ème jour, il n'y a pas de diminution de concentration.

Pour ce qui concerne le calcium, de la même manière que pour l'aluminium, les deux matériaux présentent les mêmes tendances de mobilisation. Le calcium étant initialement présent en très grande quantité, sa concentration maximale est de 12000 mg.m^{-2}, soit 228 mg.kg^{-1} pour le 3ème prélèvement (au 8ème jour) pour l'éprouvette contenant les cendres. Ensuite, la concentration a tendance à diminuer. Peut-être cela est-il dû à une limitation liée à la diffusion du calcium dans la porosité de la matrice.

Pour le fer, les tendances de mobilisation entre les deux matériaux sont différentes. Pour l'éprouvette témoin, pour quatre prélèvements (entre le 8ème et le 28ème jour) la concentration en fer est inférieure à la limite de détection. Tandis que pour l'éprouvette contenant les cendres la concentration reste constante et environ égale à 0,6 mg/m^2 à partir du 3ème prélèvement. Il est intéressant de noter que même pour le prélèvement correspondant au 15ème jour (après un temps de contact de seulement 1 jour), la concentration en fer atteinte est la même, montrant ainsi que les phases minérales responsables de la mobilisation du fer présentent une cinétique de dissolution très rapide.

Potassium, strontium et silicium



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

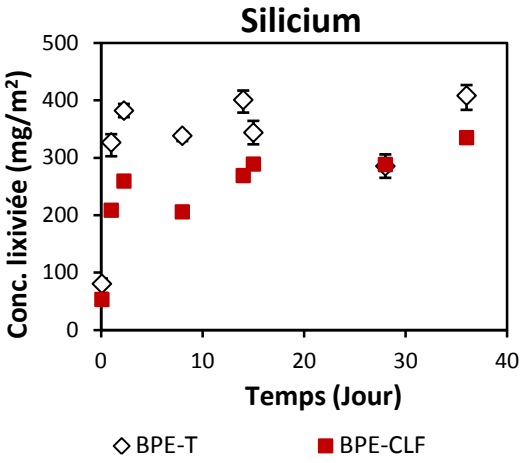


Figure 6.8 Concentrations relarguées du K, du Sr et du Si au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF.

Il semble que les concentrations en potassium et en strontium dans les prélèvements soient directement proportionnels au temps de contact et toujours légèrement inférieures pour les éprouvettes contenant des cendres. Pour le silicium, les concentrations augmentent rapidement pendant les 15 premiers jours, et continuent d'augmenter plus lentement à la fin de l'essai de lixiviation.

Magnésium et soufre

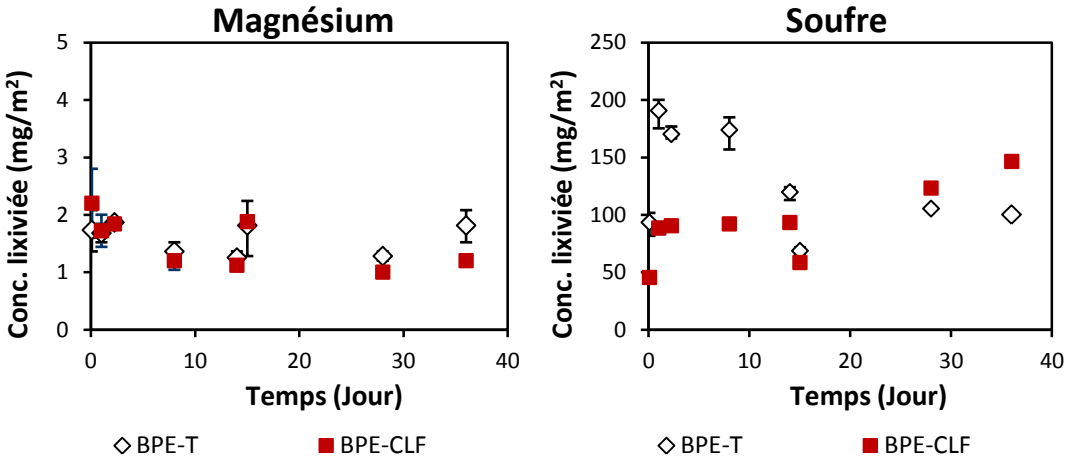


Figure 6.9 Concentrations relarguées du Mg et du S au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour le magnésium et le soufre, les quantités cumulées relarguées sont très proches, que ce soit pour les éprouvettes témoins ou celles contenant les cendres. Par contre, pour le soufre, les tendances s'inversent à partir du 15ème jour entre les deux matériaux. La concentration en soufre est plus élevée pour les éprouvettes témoins au début, tandis qu'elle est plus faible à la fin. Ceci s'explique probablement par la présence de l'ettringite dans le béton contenant les cendres. En effet, l'ettringite est une phase stable, c'est pourquoi les concentrations de soufre sont moins élevées au début. Mais avec la présence de CO_2 et l'eau excédentaire, l'ettringite se décompose lentement, libérant ainsi du gypse, du carbonate de calcium, et du gel d'alumine [Nishikawa et al, 2003]. Ceci peut être la raison de l'augmentation des concentrations relarguées de soufre et d'aluminium à la fin de l'essai pour le béton contenant les cendres.

Chrome et zinc

Au niveau des métaux lourds, seuls le chrome et le zinc ont été détectés. Les résultats obtenus pour ces deux éléments sont présentés Figure 6.10.

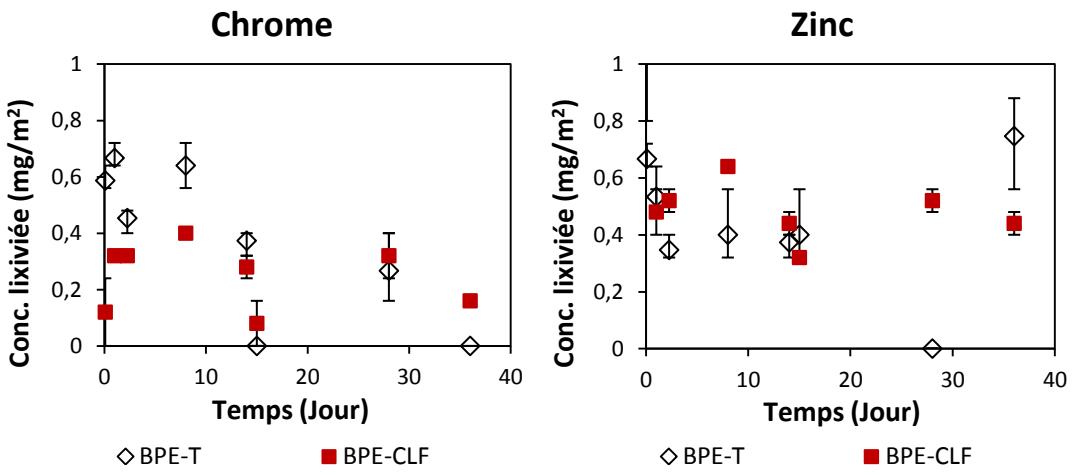


Figure 6.10 Concentrations relarguées du Cr et du Zn au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour le chrome et le zinc, la cinétique de diffusion dans la surface peut expliquer les courbes.

Pour chaque extraction, la vitesse moyenne de solubilisation peut être calculée pour la période avec les données expérimentales de quantités relarguées des éléments. Il est nécessaire de calculer :

$$v_t = \frac{C_t}{\Delta t}$$

où :

v_t est la vitesse moyenne de solubilisation pour la période Δt (en mg·m^{-2}·jour^{-1});

C_t est la concentration relarguée pour un prélèvement d'éluat correspondant au temps « t » (en mg·m^{-2});

Δt est la période entre le prélèvement d'éluat correspondant au temps « t » et le prélèvement précédent (en jour).

À l'aide de ce calcul, il est possible d'obtenir les vitesses de solubilisation au premier et au dernier prélèvement qui sont respectivement de 1,5 mg·m^{-2}·jour^{-1} pour le chrome, et 1,17 mg·m^{-2}·jour^{-1} pour le zinc, puis, 0,02 mg·m^{-2}·jour^{-1} pour le chrome, et 0,05 mg·m^{-2}·jour^{-1} pour le zinc. Cela montre une forte diminution de la différence de concentration entre le béton solide et l'eau déminéralisée au cours du test de lixiviation pendant 36 jours. Une très faible (voire l'absence de) diffusion dans la porosité du béton ou de l'épuisement des constituants mobile peut être présumée.

Pour confirmer cette hypothèse, il est possible de représenter les résultats de relargage pour l'éprouvette monolithique du béton prêt à l'emploi en échelle log (*cf. Figure 6.11*). Comme cela est spécifié dans la norme NF EN 15863, selon l'allure des résultats, il est possible de conclure quant au mécanisme de relargage. Il est possible de distinguer si la lixiviation est contrôlée par des phénomènes de solubilité, ou des phénomènes de diffusion depuis l'intérieur de la matrice vers la surface, ou encore par

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

des phénomènes de lessivage de surface, processus caractérisé par le fait que des substances peuvent être concentrées sur la surface et relarguées au premier contact avec l'eau.

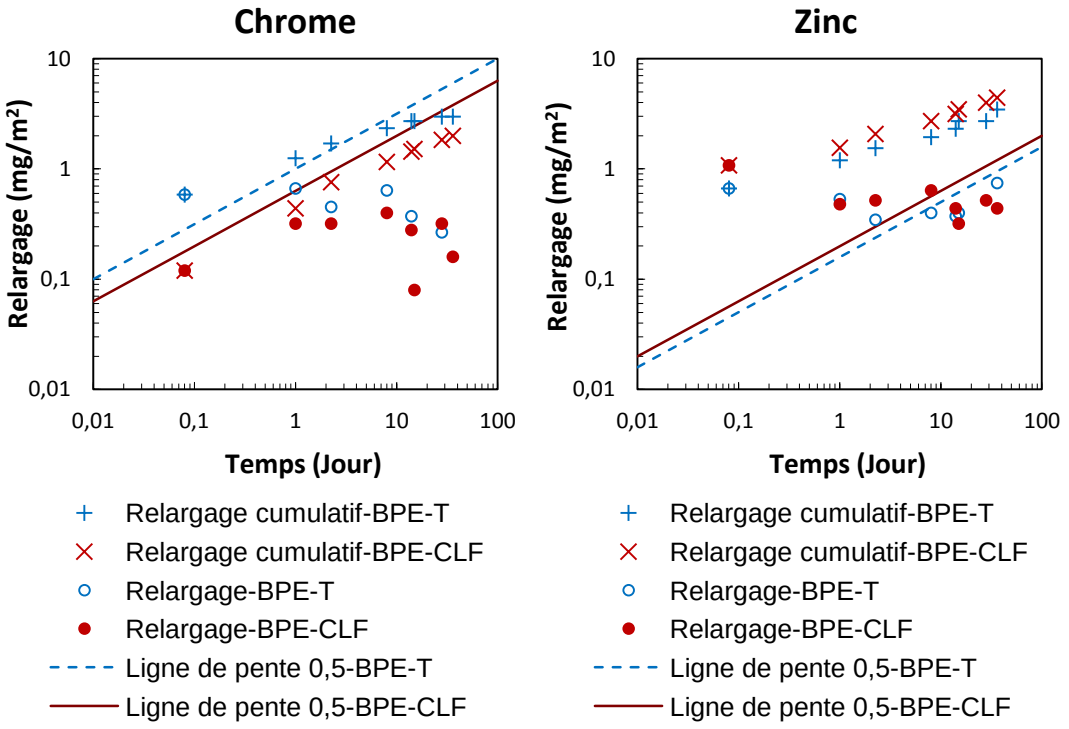


Figure 6.11 Concentrations relarguées du Cr et du Zn au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF – représentation en échelle log-log.

Dans les figures, les lignes pointillées sont les droites de pente 0,5 représentant le relargage par diffusion (si le relargage par intervalle de temps (points) est parallèle à la ligne pointillée). Mais ce cas ne se présente pas ni pour le chrome, ni pour le zinc. Donc les comportements du chrome et du zinc ne sont pas contrôlés par la diffusion, ou la diffusion est trop lente.

Pour le chrome, la droite de pente 0,5 est confondue avec la quantité relarguée cumulée. Les résultats relatifs au relargage par intervalle de temps sont en-dessous de cette droite. Ceci montre que le relargage semble être contrôlé par un phénomène d'appauvrissement [NF EN 15863]. Pour le zinc, la droite de pente 0,5 n'est pas

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

parallèle avec la quantité cumulée, mais est plus ou moins parallèle avec les points de concentration par intervalle de temps. Le relargage du zinc semble être contrôlé par un lessivage de la surface [NF EN 15863]. À la fin du test de lixiviation, il n'y a pas de diffusion depuis l'intérieur du béton vers la solution, ou la diffusion est trop lente, donc limitante. Ces éléments ont été bien solidifiés par le béton.

Sulfates et chlorures

La Figure 6.12 montre les résultats obtenus pour les deux anions majoritaires, à savoir les sulfates et les chlorures.

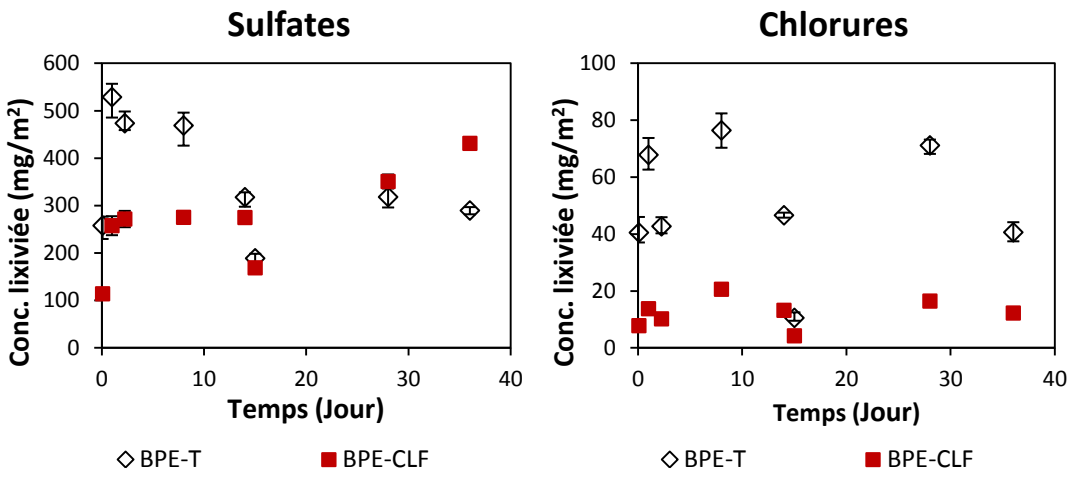


Figure 6.12 Concentrations relarguées des sulfates et des chlorures au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF.

Les concentrations en sulfates dans les lixiviats des bétons avec cendre sont plus faibles que celles des témoins du début de la lixiviation jusqu'au 14ème jour, mais dans les 3 derniers prélèvements, les concentrations sont un peu plus fortes que celles des témoins. En conséquence, les cendres n'ont que peu d'influence sur les quantités de sulfates lixiviées, ce qui concerne l'augmentation des sulfates pour les derniers prélèvements peut s'expliquer par la même raison comme pour le soufre (à savoir dissolution de l'ettringite secondaire).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Les concentrations en ions Cl^- dans les lixiviats des bétons avec cendres sont plus faibles que celles des bétons témoins à chaque prélèvement. Tous les lixiviats des bétons avec cendres présentent une concentration inférieure à 21 $mg \cdot m^{-2}$, et pour les lixiviats des bétons sans cendre, toutes les concentrations sont supérieures à cette valeur, sauf pour le prélèvement correspondant au 15ème jour (temps de contact d'un jour).

Une représentation en échelle log de ces résultats est proposée Figure 6.13.

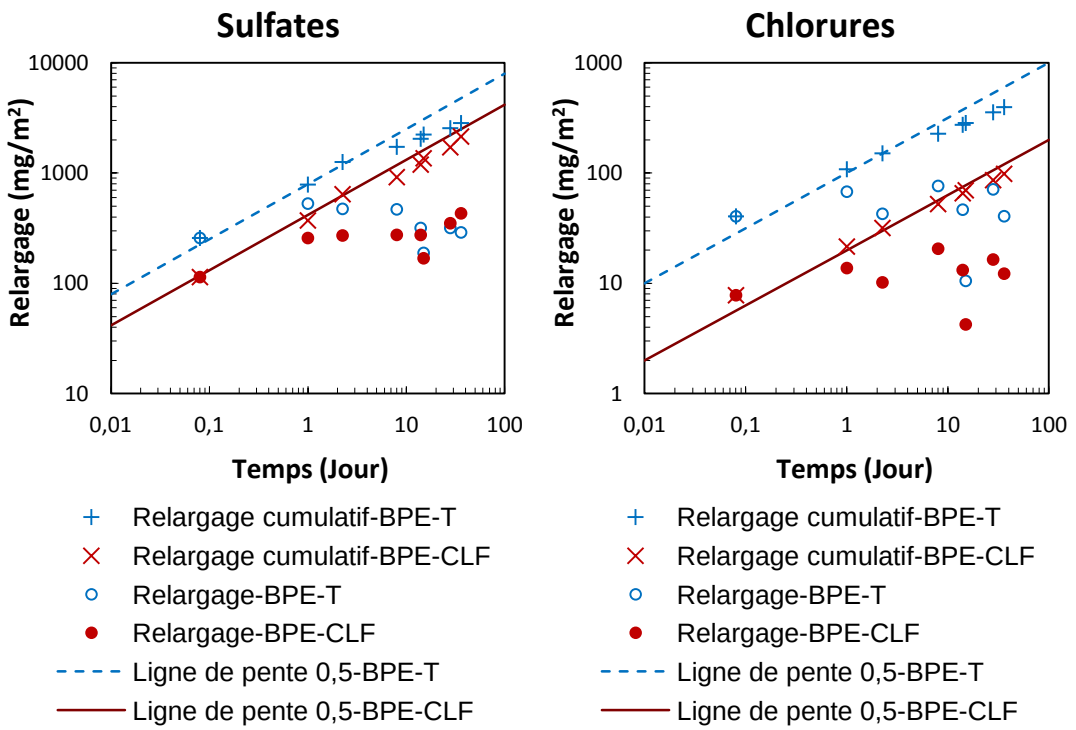


Figure 6.13 Concentrations relarguées des sulfates et des chlorures au cours de l'essai de lixiviation des BPE-T et BPE-CLF – représentation en échelle log-log.

Dans les deux cas, que ce soit pour les ions chlorures ou pour les ions sulfates, la droite de pente 0,5 est parallèle à la quantité relarguée cumulée, tandis que les quantités relarguées à chaque intervalle de temps sont en-dessous de cette droite. Ceci permet d'arriver à la même conclusion que pour le chrome, à savoir que le relargage de ces ions semble être contrôlé par un phénomène d'appauvrissement de surface [NF

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

EN 15863].

6.1.3 Interprétation des résultats de lixiviation – Quantités cumulées relarguées – comparaison aux valeurs seuils du guide SETRA

Dans cette partie, afin d'apporter une conclusion pratique aux différents essais mis en œuvre, les quantités cumulées en différents éléments ont été calculées pour les deux matériaux BPE-T et BPE-CLF. Les valeurs obtenues ont pu être comparées aux seuils qui s'appliquent à l'utilisation de matériaux de construction aux Pays-Bas (noté « BMD »).

Dans un premier temps, selon la norme EN 15863, les quantités cumulées des anions et des éléments ont été calculées. Le calcul suivant a donc été mis en œuvre :

$$C_c = \sum_{i=1-8} C_i$$

où :

C_c est la quantités cumulée (en mg·m^{-2});

C_i est la concentration relarguée correspondant le i^{ème} prélèvement.

Le Tableau 6.2 présente les résultats obtenus pour chacun des éléments. Dans ce tableau, la dernière colonne indique la valeur seuil en vigueur aux Pays-Bas.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 6.2 Quantités cumulées relarguées pour les différents éléments au cours de la lixiviation des éprouvettes de type BPE-T et BPE-CLF.

Élément	*Quantités cumulées relarguées en mg·m^{-2}*		
	Béton témoin	*Béton avec cendre*	*Valeurs seuils*
	BPE-T	*BPE-CLF*	*BMD*
Cl^-	396,36	98,48	110000
SO_4^{2-}	2843,33	2144,10	165000
Ca	47611,59	62426,96	-
K	13833,19	11725,76	-
Si	2564,17	1906,81	-
S	1021,94	737,35	-
Al	732,01	1003,57	-
Sr	297,21	218,25	-
Mg	12,80	12,16	-
Fe	2,16	5,36	-
Cr	2,99	2,00	120
Zn	3,47	4,44	800
As, Co, Cu, Mo, P, Se	Non détectés		

Les éléments relargués en plus grandes quantités dans les lixiviats des deux types de bétons prêt à l'emploi sont les mêmes, à savoir, ce sont le Ca, le K, le Si, le S, et l'Al. Seuls le chrome et le zinc sont les éléments lourds qui ont été détectées. Dans la littérature, deux études [Cyr et al, 2007; Fontes et al, 2004] présentent les résultats obtenus lors de la lixiviation des matériaux contenant des cendres de boues d'épuration. Cyr et al. [2007] ont montré que le comportement à la lixiviation des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

mortiers contenant les cendres est comparable au mortier de référence sans résidu, avec des concentrations en éléments traces dans les lixiviats du même ordre de grandeur. Fontes et al. [2004] ont montré que les éléments polluants dans les cendres ont été encapsulés dans l'intérieur de béton. Ces résultats sont comparables aux résultats de cette étude.

Mais dans notre étude, seules les quantités cumulées des éléments Ca, Al, Fe, Zn dans les lixiviats des bétons prêt à l'emploi avec cendre sont plus élevées que celles des bétons prêts à l'emploi témoins.

Tous les éléments détectés, à l'exception du chrome, du zinc, des sulfates, et des chlorures, sont des éléments considérés comme étant non dangereux pour l'environnement. C'est pourquoi, il n'y a pas de seuils pour tous les éléments. Par contre, pour les quatre éléments concernés, il est possible d'observer que les quantités relarguées cumulées lors du test de lixiviation sur monolithes sont nettement inférieures aux valeurs seuils en vigueur aux Pays-Bas. Selon cette réglementation, les cendres de lit fluidisé sont donc valorisables en construction.

De plus, les quantités relarguées cumulées ramenées à une unité de masse ont été comparées aux valeurs disponibles dans le guide méthodologique rédigé par le SETRA (Service d'études sur les transports, les routes et leurs aménagements). Ce guide s'intitule « Acceptabilité de matériaux alternatifs en technique routière » Il date de mars 2011 Il est actuellement le seul disponible dans le domaine de la construction.

Dans ce guide, les valeurs seuils disponibles se réfèrent à la norme NF CEN/TS 14405, qui correspond à un essai de percolation. Au cours des présents travaux, c'est la norme NF EN 15863 avec un renouvellement périodique du lixiviant qui a été mise en œuvre. Toutefois, le guide SETRA a été utilisé. Ces valeurs seuils sont données pour un ratio L/S de 10 L/kg.

Les résultats obtenus lors de nos essais sont donc comparés avec les valeurs limites associées à la caractérisation environnementale pour un scénario de type

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

« sous-couche routière » et pour un scénario « remblai technique recouvert ». Les résultats sont présentés Figure 6.14.

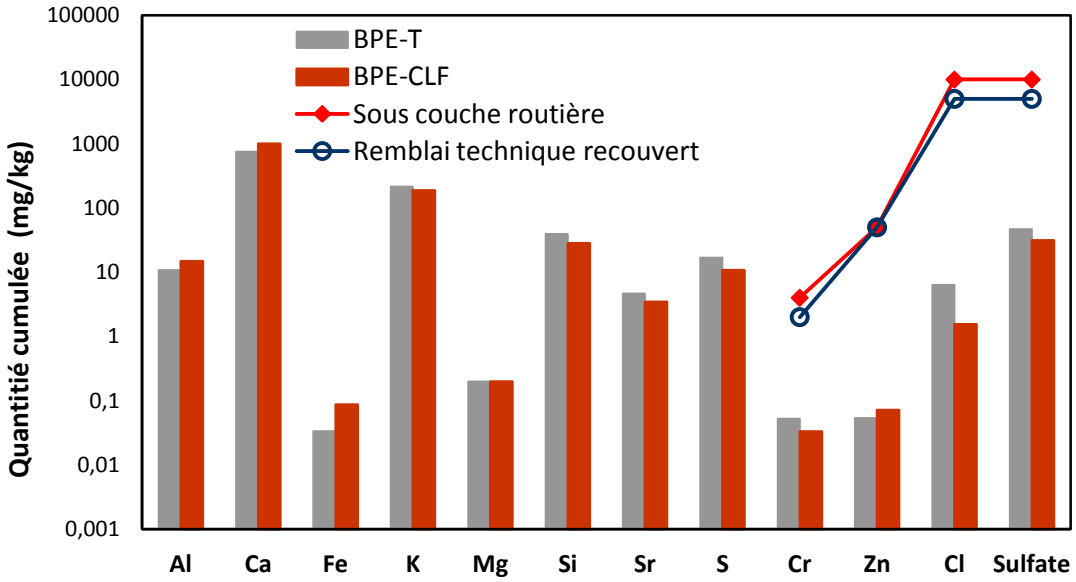


Figure 6.14 Quantités relarguées cumulées des différents éléments lors de l'essai de lixiviation sur monolithe des formulations de type BPE à L/S = 10 l/kg.

Les résultats montrent que les quantités relarguées cumulées sont toutes plus faibles que les valeurs limites des concentrations pour les scénarios « sous-couche routières » et « remblai technique recouvert ». Donc, pour tous les éléments, l'éprouvette du béton prêt à l'emploi avec cendre n'a pas a priori d'impact négatif sur l'environnement, et peut être acceptés en tant que matière premières secondaires dans la construction en France.

6.2 Essais sur éprouvettes de bloc béton à l'échelle du laboratoire

Pour l'application bloc-béton, une méthode d'évaluation environnementale a également été mise en œuvre. Par manque de temps, celle-ci est toutefois moins

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

complète. En effet, seuls des essais de lixiviation à l'échelle du laboratoire ont été réalisés. Les résultats obtenus lors de l'essai de lixiviation sur monolithe (NF EN 15863) pour les deux matériaux de type bloc béton, notés BB-T (sans cendres) et BB-CLF (avec 10 % de cendres) seront présentés.

6.2.1 Lixiviation sur monolithe NF EN 15863

1) pH et conductivité

Sur la Figure 6.15, nous pouvons voir les résultats obtenus lors de l'essai de lixiviation sur monolithe pour les deux formulations bloc-béton : BB-T et BB-CLF en termes de pH et conductivité.

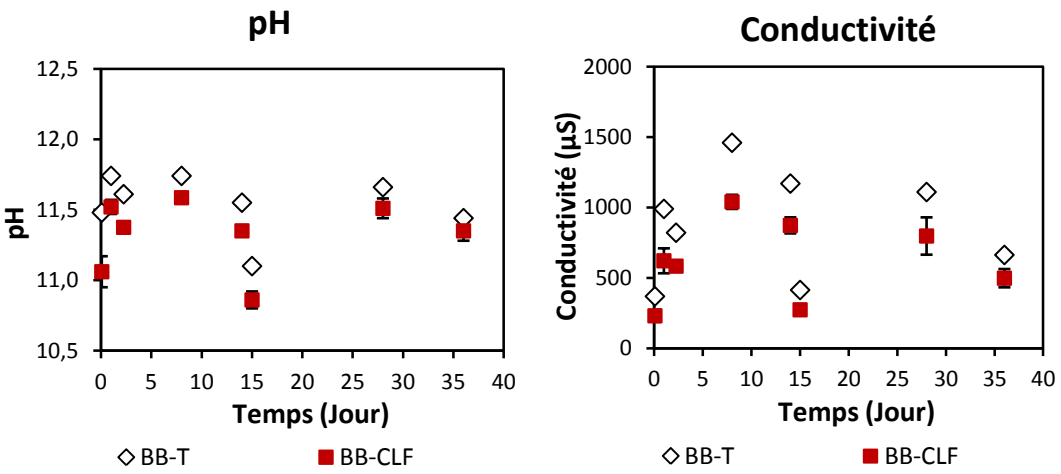


Figure 6.15 Évolutions du pH et de la conductivité des différents éluats lors de l'essai des lixiviations sur monolithe pour les blocs de béton

Les pH sont compris entre 10,8 et 11,8, ce qui correspond à des valeurs normales pour des matériaux cimentaires. Il est possible de remarquer que les éprouvettes BB-CLF présentent un pH et une conductivité toujours légèrement inférieurs, traduisant probablement la présence de phases cimentaires différentes, ou en quantités différentes. Les valeurs plus faibles de conductivité pour les matériaux contenant des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

cendres indiquent que les cendres sont bien stabilisées dans cette formulation bloc-béton.

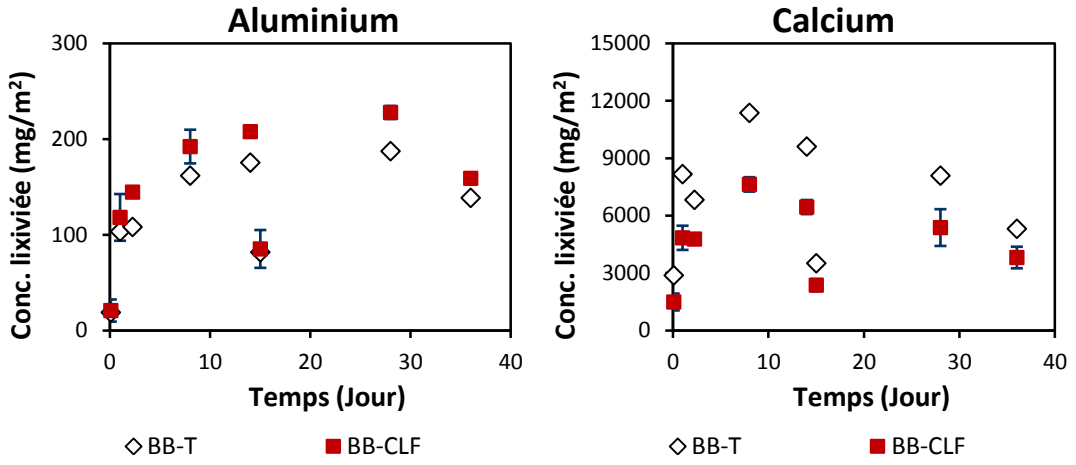
2) Lixiviation des éléments

✧ Éléments non relargués

Lors de cet essai, certains éléments n'ont pas été détectés. Il s'agit de l'arsenic, du cobalt, du cuivre, du molybdène, du sélénium et du phosphore. Il est intéressant de noter que cette liste correspond exactement à la liste des éléments non relargués dans le cas des formulations de type BPE. Ces éléments pourtant présents en quantité non négligeable dans les cendres sont donc bien stabilisés quelle que soit la formulation envisagée.

✧ Éléments relargués

Sur les Figure 6.16 à Figure 6.18, les concentrations relarguées des différents éléments obtenues pour les deux matériaux de type bloc-béton sont présentées.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

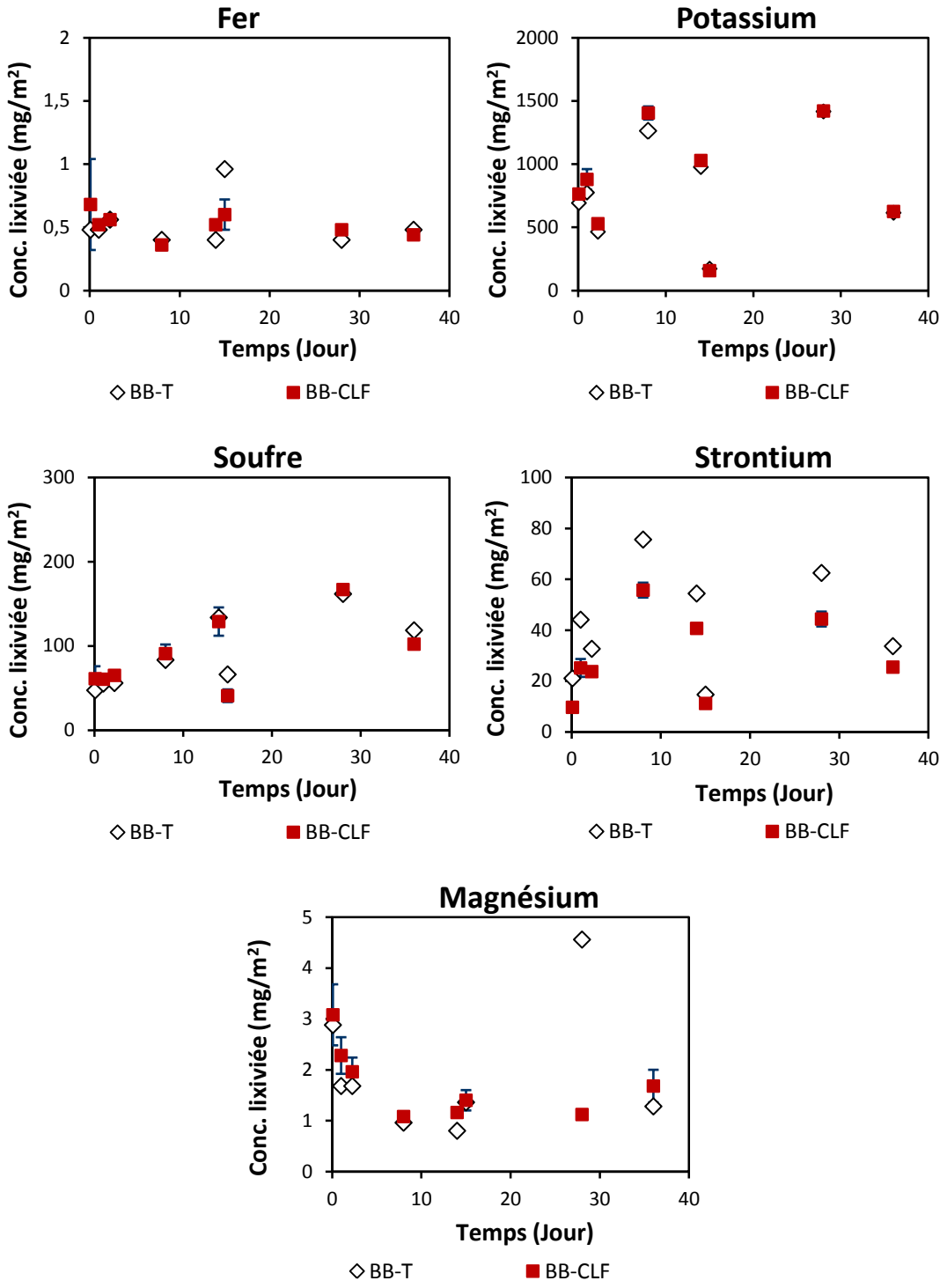


Figure 6.16 Évolution des concentrations en différents éléments lors de la lixiviation sur monolithes des matériaux BB-T et BB-CLF.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

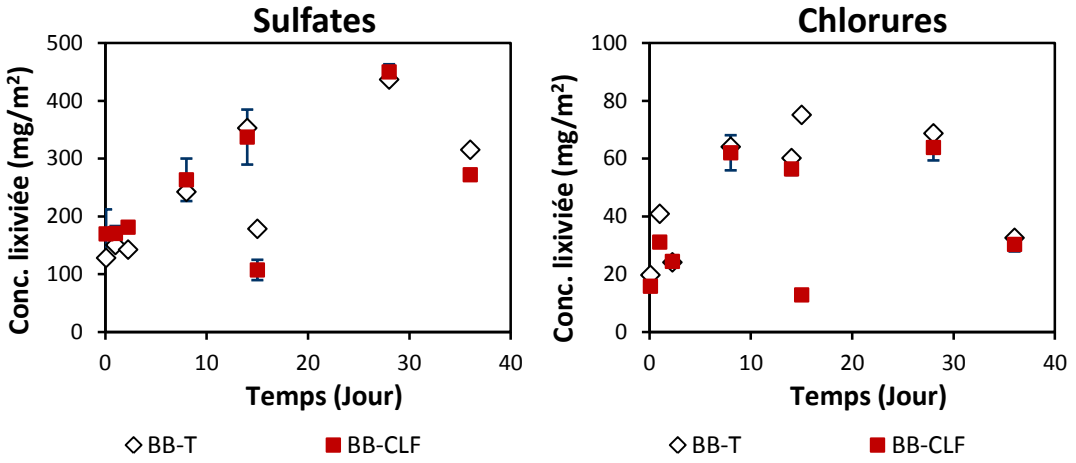


Figure 6.17 Évolution des concentrations en sulfates et en chlorures lors de la lixiviation sur monolithes des matériaux BB-T et BB-CLF.

Pour ces formulations de type bloc béton, quels que soient les éléments ou anions, les concentrations dans les lixiviats sont très proches pour les deux matériaux, avec et sans cendres. Il est toutefois possible de remarquer une différence pour le calcium et le strontium, deux éléments pas ou peu impactant pour l'environnement. La cendre a moins d'influence dans la formulation de type bloc béton que dans l'application de type béton prêt à l'emploi.

Pour les anions, les concentrations maximales sont de 450 et 64 $mg \cdot m^{-2}$ pour les sulfates et les chlorures respectivement dans les échantillons BB-CLF. Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles obtenues pour les échantillons BPE-CLF. Mais toutes les valeurs sont inférieures à celles du BPE-T.

Pour ce qui concerne les métaux lourds, comme pour l'application BPE, seuls le chrome et le zinc ont été détectés (*cf. Figure 6.18*).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

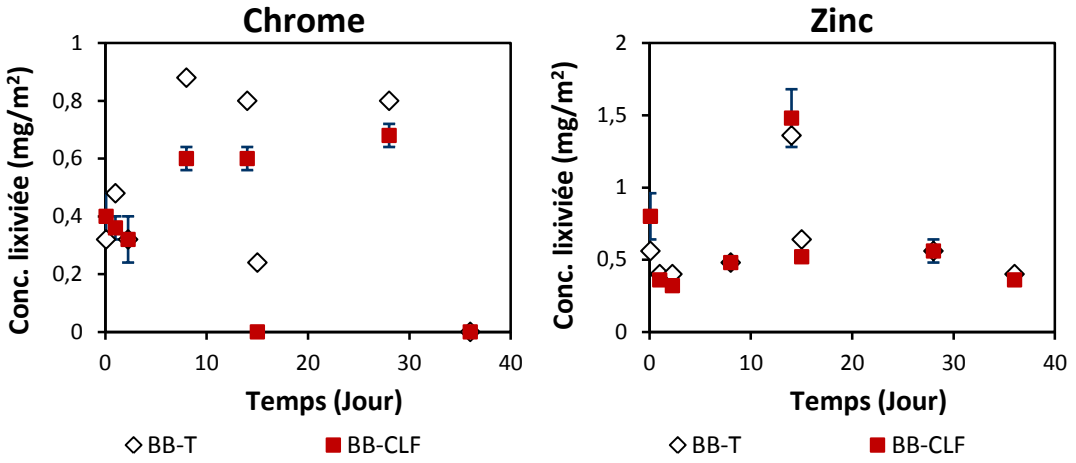


Figure 6.18 Évolution des concentrations en chrome et en zinc lors de la lixiviation sur monolithes des matériaux BB-T et BB-CLF.

Pour le chrome, à partir du 8ème jour, les concentrations ne changent pas beaucoup (à l'exception du point de prélèvement du 15ème jour). Après le 28ème jour, le chrome n'est plus lixiviable. Ceci s'explique par l'épuisement du chrome sur la surface. Et pour le zinc, après le lessivage de surface du premier jour, les concentrations augmentent jusqu'à 1,5 $mg \cdot m^{-2}$ correspondant au 14ème jour. Ensuite, les concentrations diminuent jusqu'à la dernière extraction.

À partir d'une représentation en échelle log, le principal mécanisme responsable du relargage de ces deux éléments a été déterminé (*cf. Figure 6.19*). Dans cette figure, la légende est identique à celle de la Figure 6.11.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

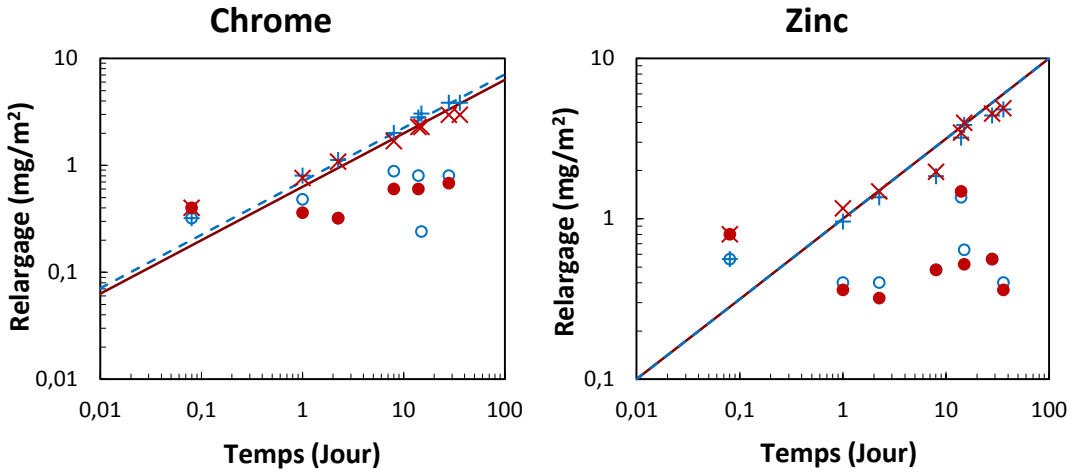


Figure 6.19 Concentrations relarguées du Cr et du Zn au cours de l'essai de lixiviation des BB-T et BB-CLF – représentation en échelle log-log.

Pour les deux éléments, la droite de pente 0,5 est parallèle aux quantités relarguées cumulées, tandis que les concentrations relatives à chaque interval de temps sont en-dessous de cette courbe. Ceci indique que le relargage de ces deux éléments entraine un appauvrissement à la surface.

Les courbes en log de relargage des sulfates et des chloruresspour l'éprouvette monolithique du bloc de béton sont présentées Figure 6.20 (légende identique à celle de la Figure 6.13).

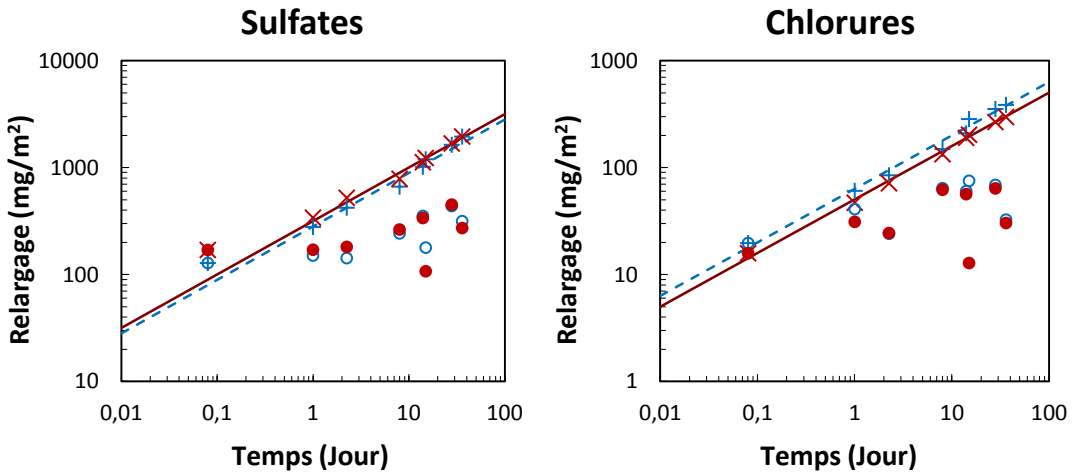


Figure 6.20 Concentrations relarguées des sulfates et des chlorures au cours de l'essai de lixiviation des BB-T et BB-CLF – représentation en échelle log-log.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour les anions, le mécanisme est le même que pour le chrome et le zinc, à savoir un appauvrissement à la surface.

6.2.2 Interprétation des résultats de lixiviation – Quantités cumulées relarguées – comparaison aux valeurs seuils du guide SETRA

Comme pour les BPE, les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs seuils qui s'appliquent à l'utilisation de matériaux de construction en Pays-Bas (noté avec « BMD ») (Tableau 6.3).

Tableau 6.3 Quantités cumulées relarguées pour les différents éléments au cours de la lixiviation des éprouvettes de type BB-T et BB-CLF.

Élément	*Quantités cumulées relarguées en mg·m^{-2}*		
	Béton témoin	*Béton avec cendre*	*Valeurs seuils*
	BB-T	*BB-CLF*	*BMD*
Cl^-	385,3	296,61	110000
SO_4^{2-}	1946,49	1950,89	165000
Ca	55698,64	36677,74	-
K	6373,10	6802,72	-
Si	1887,29	2106,54	-
S	721,23	715,43	-
Al	973,97	1154,17	-
Sr	338,58	235,81	-
Mg	15,20	13,76	-
Fe	4,16	4,16	-
Cr	3,84	2.96	120
Zn	4.80	4.88	800
As, Co, Cu, Mo, P, Se	Non détectés		

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette comparaison aux valeurs seuils des Pays-Bas permet d'arriver à la même conclusion que pour les formulations de type BPE. À savoir, les cendres de boues d'épuration étudiées peuvent être acceptées comme matière première secondaire pour la fabrication de bloc béton, selon la réglementation en vigueur aux Pays-Bas.

Comme pour les bétons prêts à l'emploi, les quantités relarguées cumulées ramenées à une unité de masse ont été comparées aux valeurs limites associées à la caractérisation environnementale pour un scénario de type « sous-couche routière » et pour un scénario « remblai technique recouvert ». Les résultats sont présentés Figure 6.21.

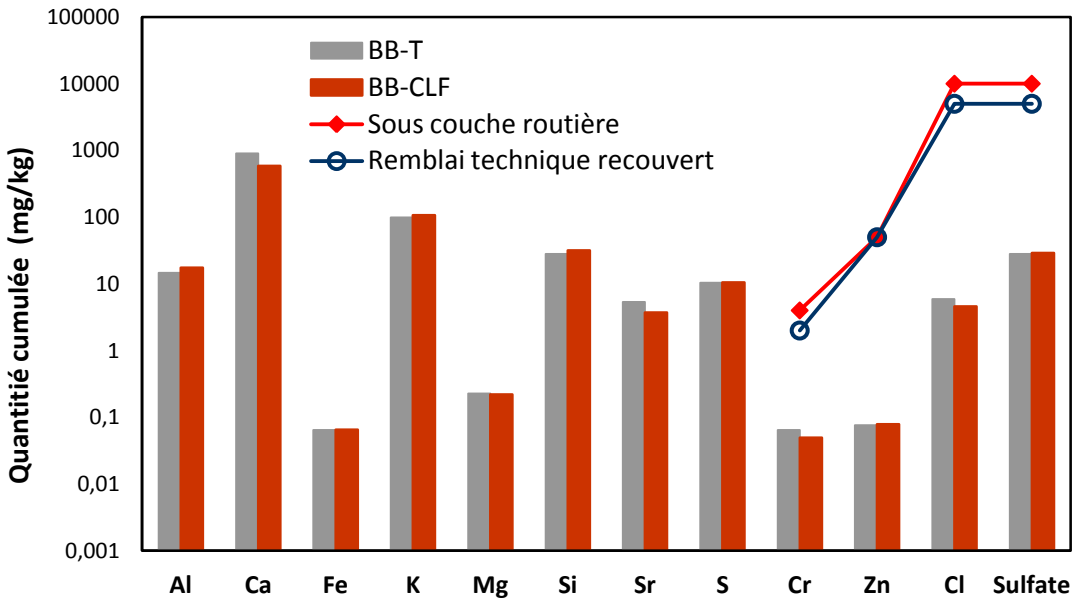


Figure 6.21 Quantités relarguées cumulées des différents éléments lors de l'essai de lixiviation sur monolithe des formulations de type BB à L/S = 10 l/kg.

Les résultats montrent que les quantités relarguées cumulées sont toutes plus faibles que les valeurs limites des concentrations pour les scénarios « sous-couche routières » et « remblai technique recouvert ». Donc, pour tous les éléments,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

l'éprouvette du bloc béton avec cendre n'a pas d'impact environnemental, et peut être acceptés en tant que matière première secondaire dans la construction en France.

6.3 Évaluation environnementale à l'échelle pilote

L'objectif principal de l'évaluation environnementale à l'échelle pilote consiste à reproduire en modèle réduit et en conditions contrôlées l'utilisation visée par le matériau de construction élaboré avec le déchet. Ces conditions d'essai permettent de suivre les effets d'un ensemble de facteurs d'influence qui ne sont pas dépendants d'une situation locale (en termes de conditions de température, d'intensité et de fréquence des pluies ou encore de contamination extérieure).

Cet essai permet de quantifier les émissions de polluants en conditions standard depuis le matériau vers les eaux en contact avec ce matériau selon les deux modes d'exposition à l'eau : exposition à une pluviométrie annuelle dans les conditions d'une façade Ouest, et exposition du même matériau à un contact permanent avec les eaux d'une nappe faiblement renouvelées.

Le suivi de l'évolution du relargage de l'ouvrage pilote, ainsi que d'un ouvrage témoin réalisé dans les mêmes conditions sans apport de déchet, a été effectué sur une période de 36 semaines par prélèvement périodique, sur les deux ouvrages, des eaux de ruissellement après contact avec la partie « façade » et des eaux au contact des « fondations ». Une photo du mur pilote est proposée Figure 6.22. Sur cette figure, il est possible d'observer le système d'arrosage de la façade.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Figure 6.22 Photo du mur pilote et système de lixiviation.

6.3.1 Suivi physico-chimique

1) Volumes cumulés

Compte-tenu du fait que l'arrosage est fait de manière régulière, l'évolution des volumes cumulés d'eaux de ruissellement et d'eaux de fondation collectées est, de la même façon, régulière (*cf. Figure 6.23*). Pour le témoin, l'aspersion d'eau sur la partie supérieure du mur ainsi que le renouvellement des eaux en contact avec les fondations ont été interrompus durant les semaines 21 à 24, ce qui explique la rupture de pente à ce niveau.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

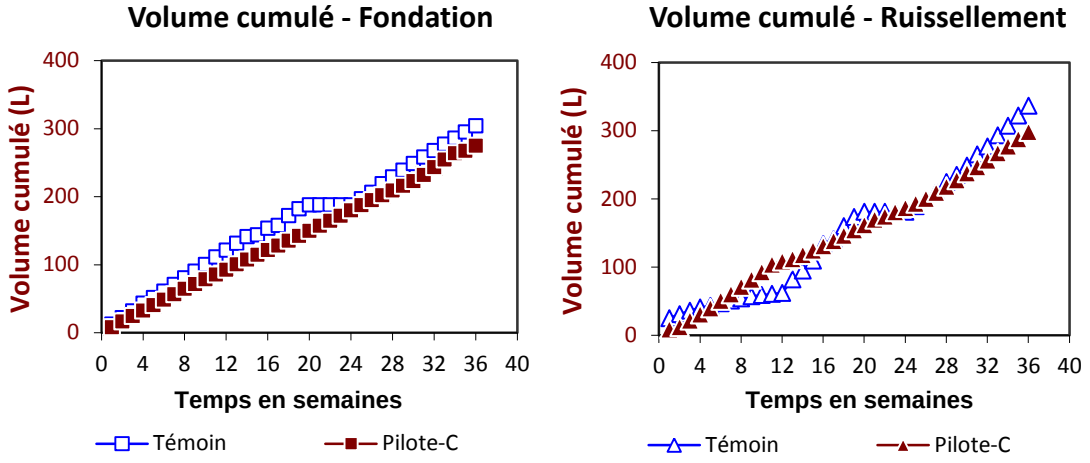


Figure 6.23 Évolution des volumes cumulés des eaux de fondation et de ruissellement collectées.

2) Évolution du pH des eaux de ruissellement et de fondation

Les pH des eaux de ruissellements et de fondations sont représentés Figure 6.24.

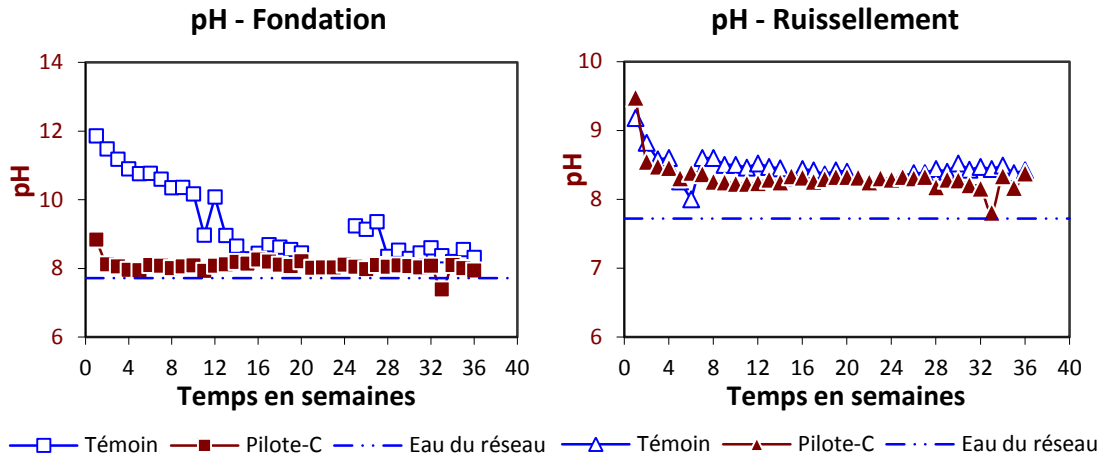


Figure 6.24 Évolution du pH des eaux de fondation et de ruissellement collectées.

Pour les eaux de fondation, le pH naturel du témoin est d'environ 12, et il diminue pendant les 3 premiers mois de l'ordre de 3,5 ou 4 unités de pH. Pendant toute la durée du test ensuite, il est stable entre 8 et 8,5. Le pH naturel du mur pilote contenant les cendres est de 9. Dès la 2ème semaine, le pH est stable et compris entre 8

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

et 8,5 sur l'ensemble de la durée de l'essai.

Pour les eaux de ruissellement, les pH des deux murs présentent la même évolution, à savoir la diminution d'environ 1 unité de pH au cours des 3 premières semaines, puis les pH restent relativement constants pour toute la durée de l'essai. Cette diminution semble correspondre à un épuisement rapide de la part d'éléments alcalins disponibles à la surface.

3) Évolution de la conductivité

Les conductivités des eaux de ruissellement et des eaux de fondation sont représentées Figure 6.25.

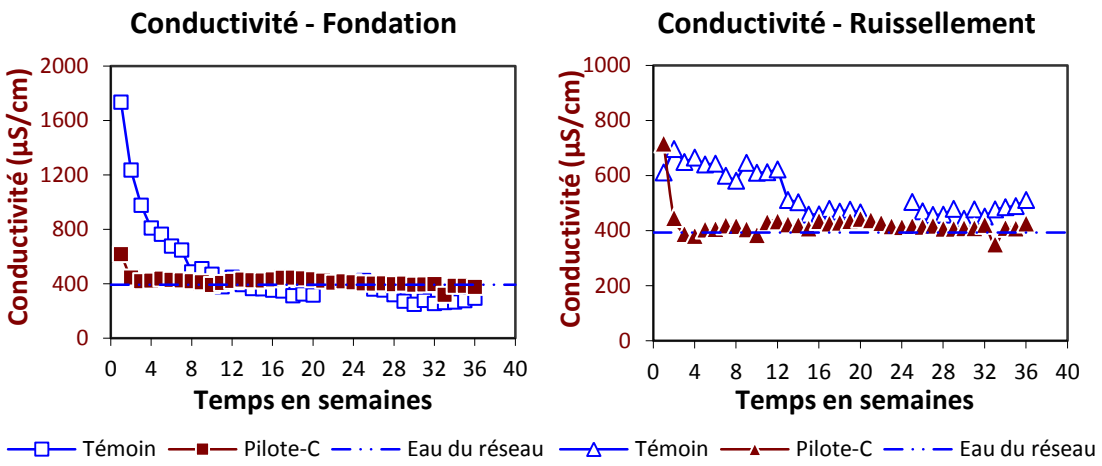


Figure 6.25 Évolution de la conductivité des eaux de fondation et de ruissellement collectées.

Pour les eaux de fondation, la conductivité du témoin présente deux phases successives : une diminution de la conductivité (1700 à 400 µS/cm) au cours des huit premières semaines, puis une conductivité constante et proche de celle des eaux alimentant les pilotes (de l'ordre de 400 µS/cm). Pour le mur contenant les cendres, la conductivité atteint la valeur de celle de l'eau du réseau dès la 2ème semaine.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Pour les eaux de ruissellement, la conductivité du témoin reste stable et de l'ordre de 600 µS/cm pendant les douze premières semaines. Ensuite, elle présente une diminution rapide (en trois semaines) jusqu'à la conductivité de 400 µS/cm, valeur proche de celle des eaux alimentant les pilotes. La conductivité des eaux de ruissellement du pilote contenant les cendres est pratiquement identique à celle des eaux de fondation de pilote contenant des cendres, avec une diminution au cours de la première semaine. Les conductivités des eaux de ruissellement pour les deux matériaux sont identiques.

En effet, la conductivité est directement liée à la teneur en ions (de toute sorte). Ici, l'évolution du pH et de la conductivité sont les mêmes. Pour le pilote-CLF, l'effet tampon est quasiment absent, tandis que le mur témoin sans doute plus chargé en portlandite ou phases AFm, voit son pH maintenu à une valeur supérieure à 7,5 pendant plus longtemps.

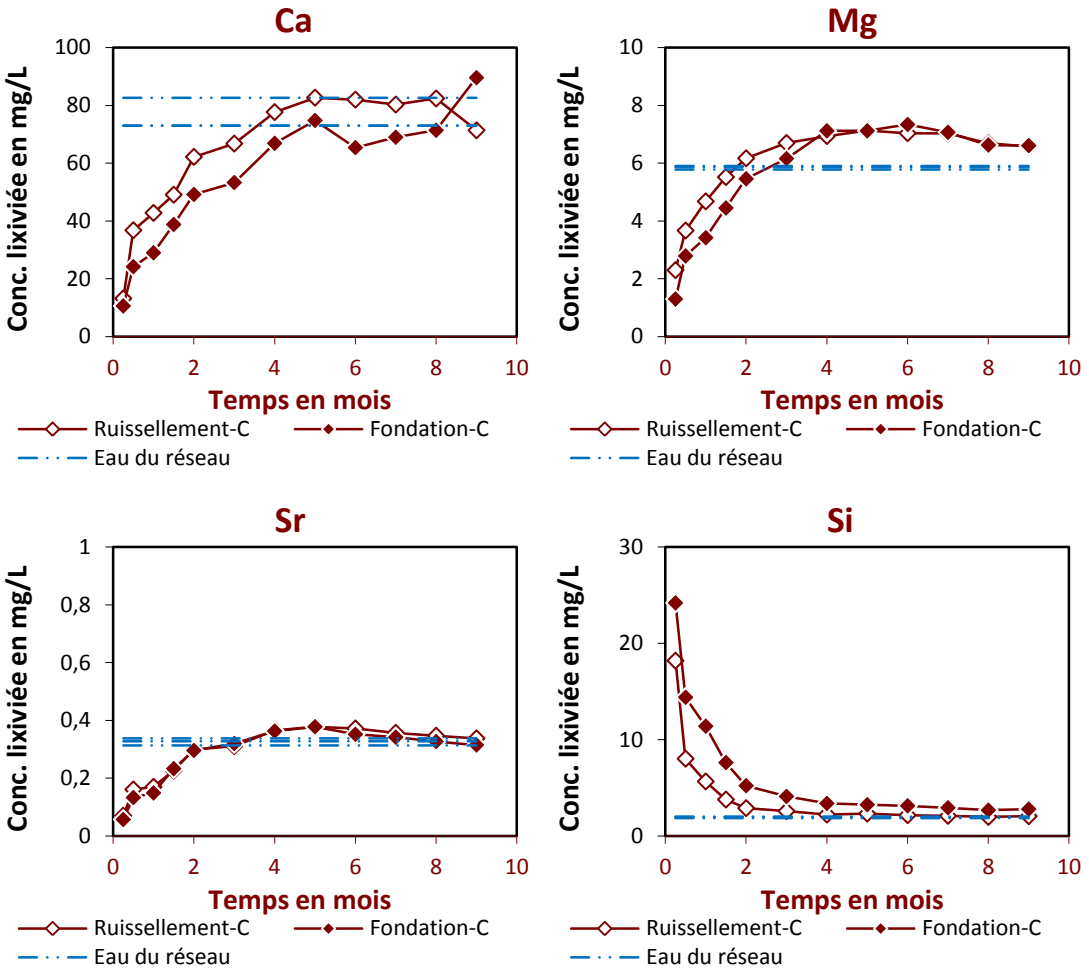
6.3.2 Lixiviation des éléments

L'évolution des concentrations en éléments potentiellement polluants relarguées dans les eaux de fondation et de ruissellement relève de différentes tendances selon les éléments. On peut distinguer :

- Les éléments présentant une tendance à l'épuisement de leur fraction disponible, dans ce cas, l'évolution du relargage tend globalement à diminuer en fonction du temps;
- Les éléments présentant d'abord une augmentation et ensuite une diminution de concentration durant la période d'essai;
- Les éléments présentant une augmentation ou une diminution et ensuite une stabilisation de leur concentration qui est proche de la concentration dans l'eau du réseau.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dans les figures suivantes, il est possible d'observer l'évolution des concentrations en fonction du temps pour les différents éléments mesurés lors de l'essai pilote. Pour certains éléments (peu impactant pour l'environnement), les mesures n'ont pas été réalisées pour le mur témoin. En effet, les deux essais n'ayant pas été réalisés en même temps, les protocoles suivis en terme d'éléments analysés n'ont pas été exactement les mêmes.



Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

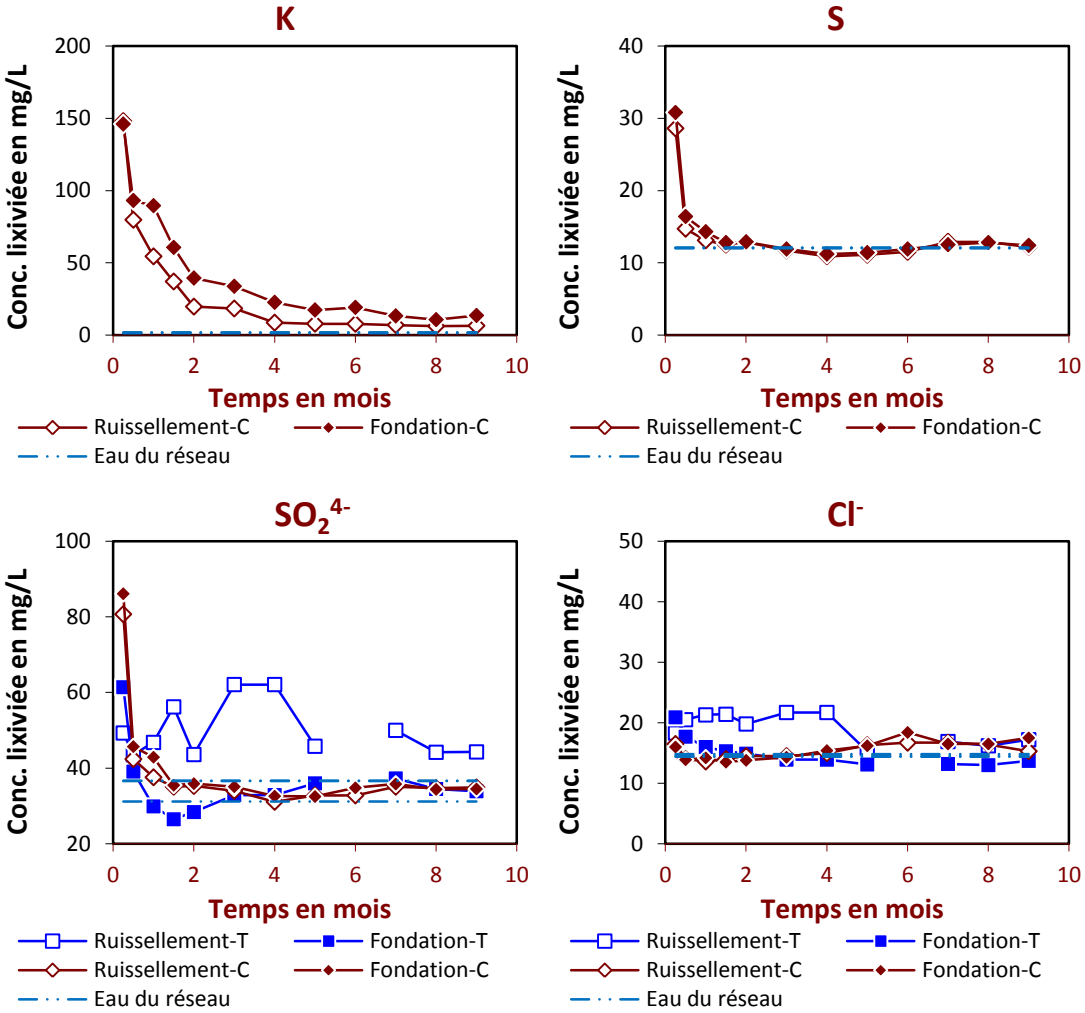


Figure 6.26 Évolution des concentrations du Ca, du Mg, du Sr, du Si, du K, du S, des ions SO_4^{2-} et Cl^- dans les eaux de fondation et de ruissellement pour les murs pilote T et C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

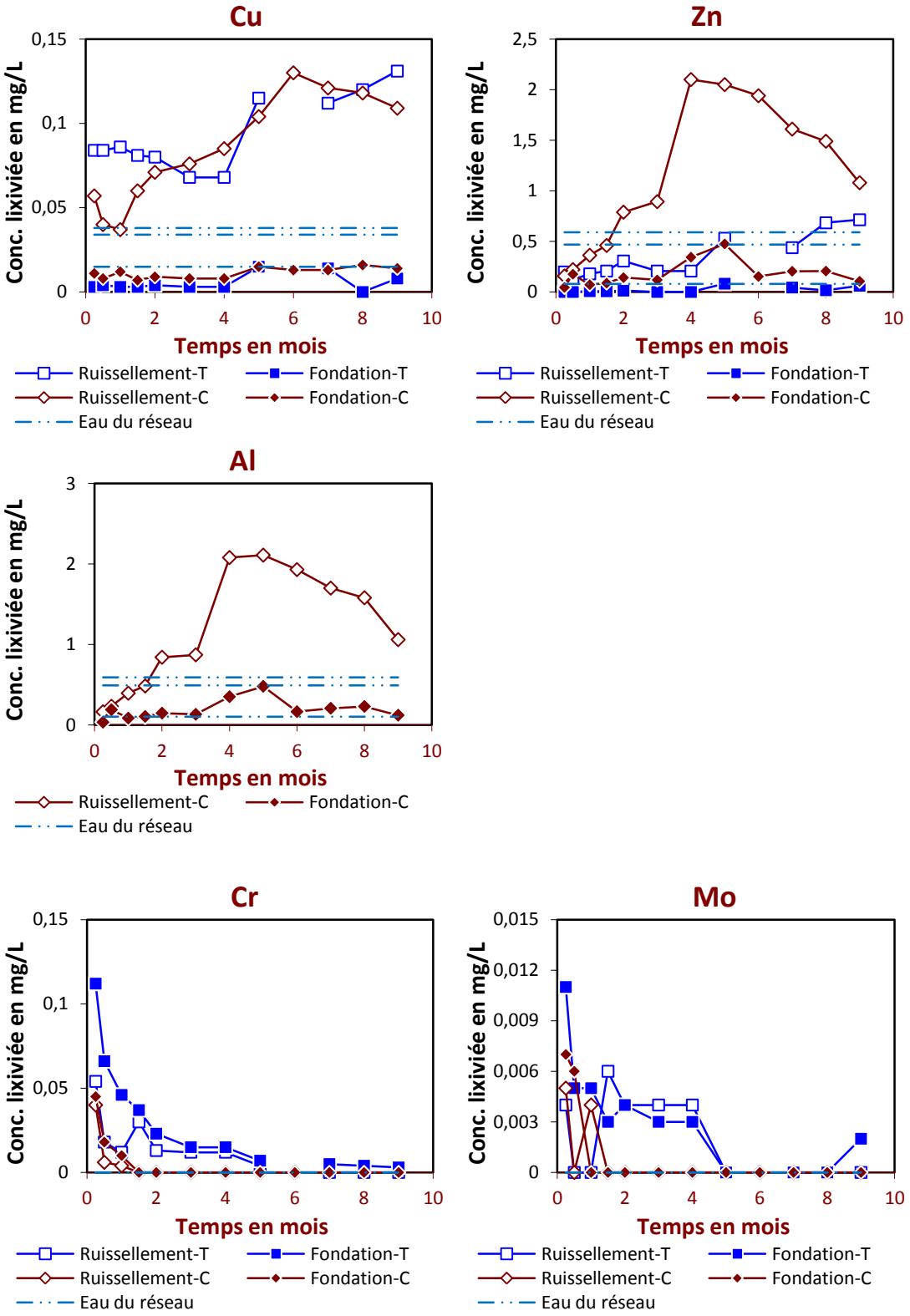


Figure 6.27 Evolution des concentrations du Cu, du Zn, de l'Al, du Cr et du Mo dans les eaux de fondation et de ruissellement pour les murs pilote T et C.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Le **calcium**, le **magnésium**, et le **strontium** présentent la même tendance de dynamique de relargage. Les concentrations de ces trois éléments dans les eaux de fondation sont presque identiques que celles des eaux de ruissellement durant toute la durée de l'essai. Elles augmentent pendant 4 mois, et ensuite restent stables à une valeur proche de la concentration dans l'eau du réseau. L'augmentation peut probablement être expliquée par l'absorption de ces éléments par les murs à partir de l'eau du réseau. En effet, dans les bétons, il existe des minéraux « facies zéolite » (SiO_2 et albite). Ces minéraux peuvent favoriser l'absorption du calcium et du magnésium contenus dans l'eau comme « zéolite » [Barros et al, 2008].

Le **silicium**, le **potassium**, et le **soufre** présentent tous les trois la même tendance. Leurs concentrations dans les eaux de fondation et de ruissellement diminuent d'abord, pour ensuite rester stables à des valeurs proches des concentrations de l'eau du réseau.

Le relargage des **ions sulfates** et des **ions chlorures** diminue légèrement au cours des 2 premiers mois. Ceci s'explique probablement par le « lavage » de la surface. Ensuite, le relargage est stable pendant toute la durée de l'essai avec une concentration comprise entre 34 et 35 $mg \cdot L^{-1}$ pour les sulfates et 15 à 17 $mg \cdot L^{-1}$ pour les chlorures. Ces concentrations étant très proches de celles de l'eau d'alimentation des pilotes.

Les concentrations en sulfates du pilote témoin dans les eaux de ruissellement sont un peu plus élevées. Cela peut probablement être expliqué par l'apport des sulfates dans les ciments utilisés. En effet, les deux ciments étaient du même type, mais pas strictement de la même provenance.

Le **chrome** et le **molybdène** présentent une cinétique de relargage très proche de celles des ions sulfates et chlorures. La concentration en ces éléments diminuent dans les premiers mois, jusqu'à tendre vers une concentration proche de zéro. Pour ces deux éléments, les concentrations dans l'eau du réseau sont sous la limite de détection.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Dès le 2ème mois, les teneurs en chrome et molybdène dans les eaux de fondation et de ruissellement du mur pilote contenant les cendres sont sous la limite de détection. Il faut un peu plus de temps au mur témoin pour atteindre cette valeur.

Le **cuivre** présente une cinétique de relargage spéciale. En effet, pour l'eau de fondation et l'eau de ruissellement, les tendances sont différentes. Les eaux de fondation contiennent une concentration en cuivre plus faible que les eaux de ruissellement. Ces concentrations sont très proches de celle de l'eau du réseau (la même conclusion pourrait être donnée pour le zinc et l'aluminium). Cela veut dire que pour la fondation, le cuivre et le zinc ne sont pas solubles, les petites variations observées sont certainement dues aux faibles variations de concentrations de l'eau du réseau.

Pour le cuivre (comme pour le zinc et l'aluminium), pour les eaux de ruissellement, les concentrations du mur pilote contenant les cendres augmentent jusqu'à une valeur maximale. Elles diminuent ensuite. Ceci peut s'expliquer sans doute par le fait que ces éléments arrivent jusqu'à la surface du mur par diffusion. Dans un premier temps, le flux est plus grand que la cinétique de solubilisation à la surface. Mais lorsque la concentration dans les eaux de ruissellement diminuent, il est possible de penser à un changement de mécanisme, la diffusion devient alors le paramètre limitant de la lixiviation de ces éléments. Toutefois, les concentrations dans les eaux de ruissellement du mur témoin semblent augmenter durant toute la durée de l'essai. Cela correspond aux éléments de cuivre et de zinc, leur vitesse de solubilisation pour le témoin est plus lente, il faut plus longtemps pour compléter la solubilisation jusqu'à ce que les concentrations diminuent et que le paramètre limitant soit la diffusion.

L'**aluminium** et le **zinc** présentent tous deux une évolution très semblable au niveau de leur concentration pour le mur contenant les cendres (*cf. Figure 6.28*). Cela peut s'expliquer probablement par que le fait que l'aluminium et le zinc sont portés par des phases communes en partie solubles.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

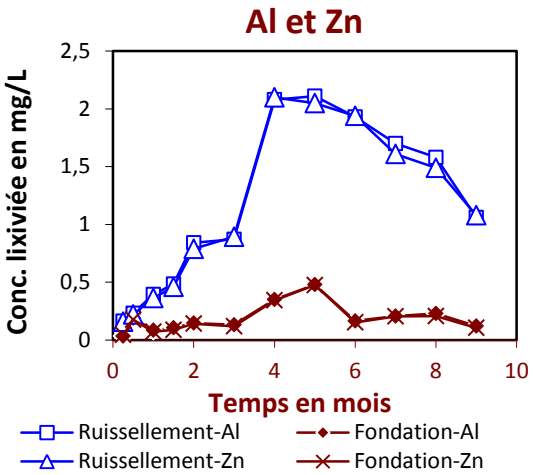


Figure 6.28 Comparaison de l'évolution des concentrations en Al et en Zn dans les eaux de fondation et de ruissellement pour le mur pilote C.

6.3.3 Concentrations relarguées cumulées

Afin de pouvoir utiliser ces résultats de façon pragmatique, les quantités relarguées cumulées ont été calculées. La méthode utilisée est la même que celle présentée dans le paragraphe 6.1.3.

Les résultats obtenus sont comparés selon le cas aux seuils en vigueur aux Pays-Bas et/ou aux contenus totaux dans les cendres. Les quantités cumulées des éléments de métaux lourds sont montrées en $mg \cdot m^{-2}$, et sont comparés avec les contenus totaux des cendres dans la partie en fondation noyée dans l'eau du réseau.

Les résultats obtenus pour chaque élément sont détaillés en Annexe 9. De plus, le Tableau 6.4 propose un résumé des résultats.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tableau 6.4 Quantités cumulées relarguées pour les différents éléments au cours de la lixiviation des murs pilotes.

Quantité relarguée cumulée (mg·m^{-2}) (T-Témoin, C-Cendre, F-Fondation, R-Ruissellement, CT-Contenu total)						
Élément	***pilote-T***		***pilote-C***		***Référence***	
	Eau-F	***Eau-R***	***Eau-F***	***Eau-R***	***CT-F***	***Seuils BMD***
SO_4^{2-}	21961	14043	21070	8901	$5{,}74\times10^{7}$	$1{,}65\times10^{5}$
Cl^-	9045	5102	9101	3846	$5{,}42\times10^{5}$	1,1×105
Ca	-	-	35337	17324	$3{,}80\times10^{5}$	-
K	-	-	18400	4815	91167	-
S	-	-	7415	3151	34625	-
Mg	-	-	3523	1592	53292	-
Si	-	-	2851	775	9458	-
Al	-	-	120	323	$2{,}37\times10^{5}$	-
Sr	-	-	176	78,6	1292	-
Zn	16,8	125	111	310	7667	800
Cu	3,90	28,6	6,75	23,4	5708	98
Cr	12,1	2,50	1,40	0,38	1500	120
Mo	1,49	0,40	0,23	0,01	83,3	144

Pour tous les éléments, les quantités relarguées cumulées depuis les murs pilote témoin et avec cendres sont très inférieures aux seuils en vigueur aux Pays-Bas (valeur en 64 jours). À l'échelle pilote, la conclusion de l'évaluation environnementale reste la même, à savoir que les cendres de boues d'épuration peuvent être acceptées comme matières premières secondaires dans le domaine de la construction.

Cette conclusion est valable pour les métaux lourds, ce qui indique qu'ils sont bien stabilisés dans la matrice solide, du moins dans les conditions de l'essai.

À l'exception de l'aluminium, pour tous les éléments majeurs, les quantités relarguées dans les eaux de fondation sont plus élevées que celles relarguées dans les eaux de ruissellement. Ceci est probablement dû au meilleur contact entre le solide et la solution lixiviante.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

6 Évaluation environnementale des produits de la valorisation des cendres comme matériau de construction

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

7 Conclusions et perspectives

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Conclusions générales

La gestion des déchets et des sous-produits industriels est aujourd'hui un enjeu technique, économique et environnemental pour la société dans son ensemble et les entreprises en particulier.

Dans la station d'épuration, le traitement des eaux municipales génère des quantités considérables de boues, qui sont ensuite incinérées générant les cendres.

Nos travaux de recherche s'inscrivent dans une perspective de valorisation des cendres de boues d'épuration comme matière première secondaire dans le domaine du bâtiment et des travaux publics (BTP). Le gain économique de ce scénario est indéniable. Il permet d'éviter la mise en décharge de cendres d'une part, et transforme un déchet en matière première secondaire d'autre part. La méthodologie mise en œuvre pour cette étude comprend trois étapes principales :

- Une caractérisation physique, chimique, minérale, et comportementale des cendres ;
- Une partie technologique permettant d'évaluer l'influence de l'introduction du résidu sur les propriétés mécaniques des matériaux ;
- Une évaluation des impacts environnementaux liés à l'emploi de ce résidu, à savoir l'observation du comportement à la lixiviation de ces matériaux.

Pour la caractérisation des cendres de boues de l'incinération de boues de station d'épuration, différentes mesures ont été réalisées : une analyse physico-chimique avec la mesure du taux d'humidité, de la masse volumique, de la porosité, de la granulométrie, une évaluation du contenu total par l'eau régale, de la composition élémentaire par fluorescence des rayons X (FRX), la détermination de la teneur en matières organiques à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (TG/DSC) ; une analyse de la phase minérale par diffraction des rayons X (DRX) ; une analyse comportementale avec la détermination de la concentration lixiviée des éléments polluants.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'évaluation technique a été principalement centrée sur la mesure des résistances mécaniques des matériaux contenant les cendres.

Pour l'étude environnementale, la procédure suivie comprend deux tests de lixiviation différents : une lixiviation sur matériaux broyés (à l'eau et à différents pH, test de capacité de neutralisation acide « ANC ») et une lixiviation sur matériaux monolithiques (Test de lixiviation sur monolithe « TLM »).

Pour les résultats de l'ANC pour les cendres et les matériaux de béton, une modélisation a été réalisée avec le logiciel PhreeqC.

En premier lieu, la présente étude a été réalisée sur les cendres issues de l'incinération des boues dans la station d'épuration.

Les résultats de la caractérisation de ces cendres ont montré qu'elles ont un comportement intermédiaire entre le ciment et le sable : les cendres ont un taux d'humidité de 0 %, une masse volumique réelle de 2,7 $kg \cdot m^{-3}$, une masse volumique apparente de 0,66 $kg \cdot m^{-3}$, une granulométrie moyenne de 100 µm. La composition chimique des cendres est similaire à celle du ciment, mais leur granulométrie est plus élevée que celle du ciment.

Les cendres sont inorganiques, et les éléments majeurs dans la cendre de boue d'épuration sont similaires aux éléments majeurs présents dans les ciments (le Si, l'Al, le Ca, le Fe et le Mg). Mais les teneurs en phosphore et en silice sont plus élevées que celles du ciment. Les principales phases minérales dans la cendre sont le $CaSO_4$, le $CaCO_3$, le $Ca_9Fe(PO_4)_7$, le Fe_2O_3, le CaO, le $Fe_{0.23}(Fe_{1.95}Ti_{0.42})O_4$, le $KAlSi_3O_8$, $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, SiO_2.

En ce qui concerne l'exposition de ces cendres aux agressions acides extrêmes (ANC), 1,5 mol H^+/kg de cendres est nécessaire pour les neutraliser. De plus, la solubilisation des espèces chimiques suivies (aluminium, chrome, vanadium, arsenic, bore, cuivre, nickel, zinc, sélénium, strontium, molybdène, sulfates et chlorures) est dans l'ensemble dépendante du pH. Sur la lixiviation des cendres, la plupart des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

éléments ont des taux de relargage inférieurs aux déchets inertes ou non-dangereux, mais la fraction lixiviable du Se et du Mo à la limite supérieure des seuils de déchets non-dangereux. Le sélénium et le molybdène probablement présents dans l'éluat sous forme d'ions sélénate (SeO_4^{2-}) et d'ions molybdate (MoO_4^{2-}).

L'indice d'activité de la cendre à 28 jours est de 81,4 %, ce qui est conforme à la spécification (75 %) de la NF EN 450-1. Mais cet indice d'activité évolue peu à long terme et à 90 jours (82,5 %), il est légèrement inférieur aux spécifications (85 %) du NF EN 450-1.

Les résultats des tests de résistance sur le mortier ont montré que la résistance du mortier diminue quand le taux de substitution du ciment par les cendres augmente. Ce résultat peut en partie être dû, à la quantité d'eau ajoutée dans les formulations de mortier, d'une part, et à la faible teneur en CaO dans les cendres, d'autre part. Après la comparaison des résistances pour toutes les formulations, un taux de substitution de 10 % a été retenu.

Pour les formulations de produits de construction retenues, les résistances à la compression à 28 jours sont de 27,1 MPa pour le béton prêt à l'emploi, et de 6,7 MPa pour le bloc béton, ce qui est satisfaisant vis-à-vis du seuil des projets de construction, pour le béton prêt à l'emploi (17 MPa) et pour le bloc béton (4 MPa).

Par contre, les essais de durabilité mettent en évidence une forte diminution des résistances mécaniques pour la formulation incorporant les cendres d'incinération après la sollicitation au gel/dégel. Une conséquence de ces résultats pourrait être la diminution de la classe d'exposition.

Lors de l'étude de l'impact environnemental des matériaux incorporant les cendres, le test de l'ANC pour le matériau broyé a mis en évidence l'important pouvoir alcalin des cendres ainsi que leurs grandes résistances aux milieux acides (10 mol H^+/kg de cendres sont nécessaires pour les neutraliser). La solubilisation des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

espèces chimiques suivies (calcium, magnésium, soufre, silicium, aluminium, cuivre, zinc) est dans l'ensemble dépendante du pH. Les résultats expérimentaux des tests ANC suivis au cours de cette étude, ont permis d'alimenter les paramètres d'entrée du modèle chimique mis en place. Les résultats de simulation obtenus présentent en général une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

Des essais de lixiviation ont été réalisés sur les matériaux monolithiques. Les deux formulations différentes (une formulation de type béton prêt à l'emploi et une formulation de type bloc-béton) ont été étudiées. De plus, pour le béton prêt à l'emploi, les essais ont été réalisés à différentes échelles. Les relargages de différents éléments ont été présentés en fonction du temps.

Pour les deux types de matériaux, le mécanisme qui contrôle le relargage des métaux lourds semble être un appauvrissement de la surface pour l'ensemble des constituants. Les quantités relarguées cumulées de chaque élément polluant et des anions ont été comparées aux seuils en vigueur pour la réutilisation en construction aux Pays-Bas et en France. Tous les résultats sont inférieurs aux seuils, ce qui indique que les cendres sont bien acceptables en construction aux Pays-Bas et en France.

A l'échelle pilote, les émissions de polluants en conditions standards depuis le matériau vers les eaux en contact avec le matériau ont été quantifiées selon deux modes d'exposition : exposition à un contact permanent avec les eaux d'une nappe faiblement renouvelées (eau de fondation), et exposition à une pluviométrie annuelle (eau de ruissellement). L'évolution des concentrations en éléments majeurs et en anions dans les eaux de fondation et de ruissellement relève de trois principales tendances selon les éléments : les éléments présentant (aluminium) d'abord une augmentation et ensuite une diminution de leur concentration dans les lixiviats durant la période d'essai ; les éléments (calcium, magnésium, strontium) présentant une augmentation et ensuite une stabilisation de leur concentration, concentration alors proche de celle de l'eau du réseau ; enfin, les éléments (potassium, soufre, silicium, sulfates, chlorures) présentant une diminution et ensuite une stabilisation de leur concentration (concentration également proche de celle de l'eau du réseau).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

L'évolution des concentrations en éléments potentiellement polluants relarguées dans les eaux de fondation et de ruissellement relève de deux principales tendances selon les éléments : les éléments (chrome, molybdène) présentant une tendance à l'épuisement de leur fraction disponible, dans ce cas, l'évolution du relargage tend globalement à diminuer dans le temps ; les éléments (cuivre, zinc) présentant d'abord une augmentation et ensuite une diminution de concentration durant la période d'essai. Les quantités relarguées de ces quatre éléments sont inférieures aux seuils sans impact environnemental important.

Perspectives

Les principales perspectives qui apparaissent à l'issue de cette thèse sont :

- **Compléter la modélisation :**

Afin de compléter l'évaluation environnementale, il serait intéressant de modéliser les essais de lixiviation sur monolithes. C'est-à-dire coupler au modèle déjà réalisée, un modèle de transport. Celui-ci prendrait en compte à la fois la diffusion des éléments dans le matériau, ainsi que les réactions de dissolution-précipitation déjà introduites.

- **Compléter la caractérisation**

Cette thèse met en évidence une très forte diminution des performances mécaniques (plus de 50 %) de la formulation incorporant les cendres d'incinération (BPE-CLF) après la sollicitation au gel/dégel. Une conséquence de ces résultats pourrait être la diminution de la classe d'exposition. Une caractérisation complémentaire des matériaux pourrait permettre de mieux comprendre les raisons de cette diminution de performance, et ainsi, tenter de pallier ce problème.

- **Application de la méthode sur d'autres matériaux**

Cette thèse a exploré la valorisation des cendres de boues de station d'épuration dans le domaine de la construction, ces travaux pourraient servir de base

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

méthodologique à d'autres études, comme la valorisation d'autres matériaux secondaires ,potentiels : MIOM, sédiments…

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Références bibliographiques

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

ACI Committee 232, 1996. Use of Fly Ash in Concrete, ACI 232.2R-96. American Concrete Institute, *Farmington Hills*, Michigan, pp. 34.

Adamiec P., Bénézet J.C., Benhassaine A, 2005. Relation entre une cendre volante silico-alumineuse et son charbon. *Poudres & Grains*, Volume 15, Issue 3, pp. 35-46.

ADEME, 2007. Boues résiduaires de station d'épuration [En ligne]. Disponible sur « http://guide.sindra.org/index.php/site/guide/menages/bouesresiduairesstationepuration# » (consulté le 23.01.2011).

AFNOR NF X31-151 : Qualité des sols - sols, sédiments, boues de station d'épuration - Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acides, 2003.

Ali M.T., Chang W.F., 1993. Strength properties of cement - stabilized municipal solid waste incinerator ash masonry bricks. *ACI Materials Journal*, Volume 91, Issue 3, pp. 256-263.

Analytical services, 2008. X-Ray fluorescence spectrometry - Determination of composition using XRF by LSM analytical services [En ligne]. Disponible sur « http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4231 » (consulté le 25.01.2012).

ASTM D1883–87 Specification : American Society for Testing and Materials, ASTM D1883, California Bearing Ratio (CBR) of Laboratory - Compacted Soils.

Appelo C.A.J., Postma D., 2005. Geochemistry, Groundwater, and Pollution, 2nde edition. Balkema, 649 pp.

Barros M.A.S.D., Arroyo P.A., Sousa-Aguiar E.F., Tavares C.R.G., 2008. Multicomponent ion exchange isotherms in Nax zeolite: evaluation of Cr/Ca/Mg, Cr/Ca/K and Cr/Mg/K systems. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Volume 83, Issue 7, pp. 983-990.

Basista M., Weglewski W., 2008. Micromechanical modeling of sulphate corrosion in concrete: influence of ettringite forming reaction. *Journal of Theoretical and Applied*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Mechanics, Volume 35, Issue 1-3, pp. 29-52.

Bhatty J.I., Reid K.J., 1989. Lightweight aggregates from incinerated sludge ash. *Waste Management & Research*, Volume 7, Issue 4, pp. 363-376.

Braun Intertec Environmental. Sewage Sludge Ash Use in Bituminous Paving, Report on Additional Testing. Prepared for Metropolitan Waste Control Commission, 1991.

Braun Intertec Environmental. Sewage Sludge Ash Use in Bituminous Paving, Report on Additional Testing, Prepared for Metropolitan Waste Control Commission, 1992.

Bridgewater A.V., Lidgren K., 1981. Household waste management in Europe: Economics and techniques. Van Nostrand Reinhold Company.

BS EN 12390-2 : Testing hardened concrete - Part 2 : Making and curing specimens for strength tests, 2008.

BS EN 12390-3 : Testing hardened concrete - Part 3 : compressive strength of test specimens, 2001.

Budke C.C., Knecht L.A., 1969. Precipitation of lead as lead molybdate from homogeneous solution. *Analytica Chimica Acta*, Volume 44, Issue 1, pp. 185-192.

CCAA (Cement concrete and Aggregates Australia), 2004. Concrete basics: A guide to concrete practice (Sixth Edition), Australia, pp.5-8.

Cenni R., Janisch B., Spliethoff H., Hein K.R.G., 2001. Legislative and environmental issues on the use of ash from coal and municipal sewage sludge co-firing as construction material. *Waste management*, Volume 21, Issue 1, pp. 17-31.

CEN/TS 14429 : Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base.

CEN/TS 14997 : Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

CEN/TS 14405 : Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées).

Cerny P., Novak M., Chapman R., 1992. Effects of sillimanite-grade metamorphism and shearing on Nb-Ta oxide minerals in granitic pegmatites : Marsikov, Northern Moravia, Czechoslovakia. *Canadian Mineralogist*, Volume 30, Issue 3, pp. 699-718.

Chahidi Elouazzani D., 2005. Caractérisation physico-chimique et valorisation en bâtiment et travaux publics des cendres issues de l'incinération des boues de papeterie. Thèse de l'INSA de Lyon, 202 p.

Cheeseman C.R., Virdi G.S., 2005. Properties and microstructure of lightweight aggregate produced from sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 45, Issue 1, pp. 18-30.

Chen L., Lin D.F., 2009(a). Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 162, Issue 1, pp. 321-327.

Chen L., Lin D.F., 2009(b). Applications of sewage sludge ash and nano-SiO2 to manufacture tile as construction material. *Construction and Building Materials*, Volume 23, Issue 11, pp. 3312-3320.

Chen M., Ma L.Q., 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. Soil Science Society of America Journal, Volume 65, Issue 2, pp. 491-499.

Cho K., Cho Y.J., Shrivastava D.K., Kapre S.S., 1994. Acute lung disease after exposure to fly ash. *CHEST*, Volume 106, Issue 1, pp. 309-311.

Cohen M.D., Mobasher B., 1991. Effects of sulfates and expansive clinker contents on expansion time of expansive-cement paste. *Cement and Concrete Research*, Volume 21, Issue 1, pp. 147-157.

Corella J., Toledo J.M., 2000. Incineration of doped sludges in fluidized bed. Fate and

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

partitioning of six targeted heavy metals. I. Pilot plant used and results. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 80, Issue 1-3, pp. 81-105.

Craw D., Rufaut C.G., Haffert L., Todd A., 2006. Mobilisation and attenuation of boron during coal mine rehabilitation. *Science of the Total Environment*, Volume 368, Issue 2-3, pp. 444-455.

Crest M., 2007. Etude multi-échelle de percolations instationnaires à travers un résidu mineral réactif et modélisations hydrogynamiques associées. Thèse de l'INSA de Lyon, 35-36p.

CSTB, 2010. Etude de la faisabilité technique, économique, environnementale et sanitaire de l'utilisation de résidus de traitement thermique de boues comme MPS pour le BTP - Application aux résidus des procédés thermiques de traitement des boues d'épuration (incinération). Rapport Programme RASH^2, 11p.

Cyr M., Coutand M., Clastres P., 2007. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 8, pp. 1278-1289.

Davraz M., Gunduz L., 2005. Engineering properties of amorphous silica as a new natural pozzolan for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, Volume 35, Issue 7, pp. 1251-1261.

Degrémont, 1989. Memento technique de l'eau (Edition du cinquantenaire). LAVOISIER - Technique et Documentation, pp. 72-73.

Directive 91/689/CEE : Directive 91/689/CEE du Conseil, du 12 décembre 1991, Relative aux déchets dangereux.

Donatello S., Tong D., Cheeseman C.R., 2010. Production of technical grade phosphoric acid from incinerator sewage sludge ash (ISSA). *Waste Management*, Volume 30, Issues 8-9, pp. 1634-1642.

Dreher G.B., Finkelman R.B., 1992. Selenium mobilization in a surface coal mine,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

powder river basin, Wyoming, U.S.A. *Environmental Geology and Water Sciences*, Volume 19, Issue 3, pp. 155-167.

Dunster M.A., 2007. Characterization of mineral wastes, resources and processing technologies-integrated waste management for the production of construction material - Case Study: Incinerated sewage sludge ash (ISSA) in autoclaved aerated concrete (AAC).

EN 12920 : Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées.

EPA, 2011. Guide for industrial waste management – Chapter 2 : Characterizing waste [En ligne]. Disponible sur « http://www.epa.gov/osw/nonhaz/industrial/guide/chap2s.htm » (consulté le 25.01.2012)

Eurostat, 2011a. Total sewage sludge production from urban wastewater [En ligne]. Disponible sur « http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=0&pcode=ten00030&language=en » (consulté le 23.01.2012).

Eurostat, 2011b. Incineration of sewage sludge from urban wastewater [En ligne]. Disponible sur « http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=0&pcode=ten00034&language=en » (consulté le 23.01.2012).

Eurostat, 2011c. Landfill of sewage sludge from urban wastewater [En ligne]. Disponible sur « http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=0&pcode=ten00033&language=en » (consulté le 23.01.2012).

Eurostat, 2011d. Agricultural use of sewage sludge from urban wastewater [En linge]. Disponible sur « http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=0&p

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

code=ten00031&language=en » (consulté le 23.01.2012).

Eurostat, 2011e. Composting of sewage sludge from urban wastewater [En ling]. Disponible sur « http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=0&pcode=ten00032&language=en » (consulté le 23.01.2012).

Eurostat, 2011f. Other methods of disposal of sewage sludge from urban wastewater [En ligne]. Disponible sur « http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=0&pcode=ten00035&language=en » (consulté le 23.01.2012).

Fontes C.M.A., Barbosa M.C., Toledo Filho R.D., Goncalves J.P., 2004. Potentiality of sewage sludge ash as mineral additive in cement mortar and high performance concrete. *International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, 8-11 November 2004, Barcelona, Spain, pp. 797-806.

Franz M. 2008, Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management*, Volume 28, Issue 10, pp. 1809-1818.

Garcés P., Carrión M.P., García-Alcocel E., Payá J., Monzó J., Borrachero M.V., 2008. Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. *Waste Management*, Volume 28, Issue 12, pp. 2495-2502.

Giergiczny Z., 2006. The hydraulic activity of high calcium fly ash. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Volume 83, Issue 1, pp. 227-232.

Gondi F., Danto G., Feher J., Bogye G., Alfthan G., 1992. Selenium in Hungary. The Rock-Soil-Human System. *Biological Trace Element Research*, Volume 35, Issue 3, pp. 299-306.

Gress, D.L., Zhang, X., Tarr, S., Pazienza, I., Eighmy, T.T., 1991. Municipal solid waste combustion ash as an aggregate substitute in asphaltic concrete. In: *Proceedings of the International Conference on Environmental Implications of Construction with*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Waste Materials (WASCON 91), 10-14 November, Maastricht, The Netherlands, pp.. 161-175.

Han F.X., 2007. Biogeochemistry of Trace Elements in Arid environments. ENVIRONMENTAL POLLUTION, Volume 13, pp.47.

Hartwell S.W., Calovini F., 1999. Science Applications International Corporation. Overview of Current Approaches. Proceedings of the Environmental Protection Agency - Public meeting on waste leaching (Session III - Leaching Science).

Helena Lopes M., Abelha P., Lapa N., Oliveira J.S., Cabrita I., Gulyurtlu I., 2003. The behavior of ashes and heavy metals during the co-combustion of sewage sludges in a fluidized bed, *Waste Management*, volume 23, Issue 9, pp. 859-870.

Helgeson H.C., 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamic relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 32, Issue 8, pp. 853-877.

Helgeson H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, Volume 267, Issue 7, pp. 729–804.

Hill G., Holman J., 2001. Chemistry in Context (Fifth Edition). Nelson Thornes Ltd, pp 283-284.

Holtzman S.A., 1994. Cyanide and heavy metal removal - A comparison of different chemistries with emphasis on an innovative new treatment method [En ligne]. Disponible sur « http://www.actglobal.net/products_wastewater_heavy_metals.htm » (consulté le 25.01.2012).

Huggins F.E., Senior C.L., Chu P., Ladwig K., Huffman G.P., 2007. Selenium and arsenic speciation in fly ash from full-scale coal burning utility plants. *Environmental Science and Technology*, Volume 41, Issue 9, pp. 3284-3289.

IMOA. Background Chemistry of Molybdenum [En linge]. Disponible sur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

« http://www.imoa.info/HSE/environmental_data/chemistry/species_in_aqueous_solutions.php » (consulté le 25.01.2012).

Imyim, A., 2000. Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés / solidifiés par liants hydrauliques. Thèse de l'INSA de Lyon, 161p.

ISO 13320-1 : Particle size analysis - Laser diffraction methods - Part 1 : General principles, 1999.

Jackson B.P., Miller W.P., 1999. Soluble arsenic and selenium species in fly ash/organic waste-amended soils using ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Environmental Science and Technology*, Volume 33, Issue 2, pp. 270-275.

Jennings H., Thomas J., 2007. Materials of cement science primer. *A final report submitted to the Infrastructure Technology Institute for TEA-21 funded projects designated A474*, pp. 11.

Kandhal P.S., Wu Y., Parker Jr F. Spellerberg P.A., 1996. Precision of Marshall Stability and Flow test using 6-in. (152.4-mm) diameter specimens. *Journal of Testing and Evaluation*, Volume 24, Issue 1, pp. 20-25.

Karim Z., Mumtaz M., Siddique A., Karim A., 2008. Simultaneous determination of common inorganic anions in water samples by ion chromatography. *Journal of Basic and Applied Sciences*, volume 4, Issue 2, pp. 63-66.

Kassim T.A., Williamson K.J., 2005. Environmental impact assessment of recycled wastes on surface and ground waters (Volume 1 Concepts; Methodology and Chemical analysis). Springer, pp. 109.

Kézdi A., 1979. Stabilized Earth Roads, Elsevier, North-Holland, pp. 327.

König C., 2006. Au cœur de la silice du silex au wafer [En ligne]. Disponible sur « http://www.futura-sciences.com/fr/doc/t/geologie/d/au-coeur-de-la-silice-du-silex-au-wafer_567/c3/221/p4/ » (consulté le 03.03.2012).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Kopel D.B., 1993. Burning mad: The controversy over treatment of hazardous waste in incinerators, boilers, and industrial furnaces. *Environmental Law Reporter*, Volume 23, pp. 10216-10227.

Kosmatka S.H., Kerkhoff B., Panarese W.C., 2003. Design and Control of concrete mixtures (fourteenth edition). PCA (Portland Cement Association), pp. 57-61, 315-318.

Kumar Mehta P., Monteiro P.J.M., 2005. Concrete microstructure, properties, and materials (Third edition), McGraw-Hill, pp. 26, 30, 213.

Lee C.I., Yang W.F., Hsieh C.I., 2004. Removal of copper (II) by manganese-coated sand in a liquid fluidized-bed reactor. *Journal of hazardous materials*, Volume 114, Issue 1-3, pp. 45-51.

Lin K.L., Chiang K.Y., Lin C.Y., 2005. Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers. *Cement and Concrete Research*, Volume 35, Issue 6, pp. 1074-1081.

Lin D.F., Chang W.C., Yuan C., Luo H.L., 2008. Production and characterization of glazed tiles containing incinerated sewage sludge. *Waste Management*, Volume 28, Issue 3, pp. 502-508.

Liu D.M., Fang S.H., Zhang L., 2006. Effects of phosphorus slag on strength and porosity structure of cement paste. *Cement*, Issue 8, pp. 4-6 (en chinois).

Linus P., 1988. General Chemistry (Dover edition). Dover Publications, pp.702.

Lothenbach B., Winnefeld F., 2006. Thermodynamic modeling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, volume 36, issue 2, pp. 209-226.

Manning T.J., Grow W.R., 1997. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *The Chemical Educator*, Volume 2, Issue 1, pp. 1-19.

Mattenberger H., Fraissler G., Brunner T., Herk P., Hermann L., Obernberger I., 2008.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser: Variables influencing heavy metal removal during thermochemical treatment. *Waste Management*, Volume 28, Issue 12, pp. 2709-2722.

Mattenberger H., Fraissler G., Jöller M., Brunner T., Obernberger I., Herk P., Hermann L., 2010. Sewage sludge ash to phosphorus fertiliser (II): Influences of ash and granulate type on heavy metal removal. *Waste Management*, Volume 30, Issues 8-9, pp. 1622-1633.

Mehta P.K., 1977. Properties of blended cements, cements made from rice husk ash. *Journal of the American Concrete Institute*, Volume 74, Issue 9, pp. 440-442.

Mehta, P.K., Pirtz, D., 1978. Use of rice husk to reduce temperature in high-strength mass concrete. *Journal of the American Concrete Institute*, Volume 75, Issue 2, pp. 60-63.

Merino I., Arévalo L.F., Romero F., 2005. Characterization and possible uses of ashes from wastewater treatment plants. *Waste Management*, Volume 25, Issue 10, pp. 1046-1054.

Merino I., Arévalo L.F., Romero F., 2007. Preparation and characterization of ceramic products by thermal treatment of sewage sludge ashes mixed with different additives. *Waste Management*, Volume 27, Issue 12, pp. 1829-1844.

Metropolitan Waste Control Commission, 1990. Sewage sludge ash use in bituminous paving: report to legislative commission on waste management. Minnesota Department of Transportation, Minnesota Pollution Control Agency.

Misra A., 1998. Stabilization characteristics of clays using class C fly ash. Transport. Research Record, Issue 1611, pp. 46-54.

Monzó J., Payá J., Borrachero M. V., Girbés I., 2003. Reuse of sewage sludge ashes (SSA) in cement mixtures: the effect of SSA on the workability of cement mortars. *Waste Management*, Volume 23, Issue 4, pp. 373-381.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Monzó J., Payá J., Borrachero M.V., Córcoles A., 1996. Use of sewage sludge ash (SSA)-cement admixtures in mortars. *Cement and Concrete Research*, Volume 26, Issue 9, pp. 1389-1398.

Monzó J., Payá J., Borrachero M.V., Peris-Mora E., 1999. Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content. *Cement and Concrete Research*, Volume 29, Issue 1, pp. 87-94.

Monzó J., Payá J., Borrachero M.V., Bellver A., Peris-Mora E., 1997. Study of cement-based mortars containing Spanish ground sewage sludge ash. *Studies in Environmental Science*, Volume 71, pp. 349-354.

Morgan K.A., 1977. Miller M. Recovery of vanadium values, United States Patent US4061712.

NF EN 494 : Plaques profilées en fibres-ciment et accessoires.

NF EN 934-2 : Adjuvants pour béton, mortier et coulis - Partie 2 : Adjuvants pour bétons - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage.

NF EN 206-1 : Béton - Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité.

NF EN 196-1 : Méthodes d'essais des ciments - Détermination des résistances mécaniques.

NF EN 197-1 : Ciment – Composition - Spécifications et critère de conformité - Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciment courants.

NF EN 15863 : Caractérisation des déchets-essai de comportement à la lixiviation pour la caractérisation de base - Essai de lixiviation dynamique des monolithes avec rénovation périodique du lixiviant, dans des conditions d'essai fixes.

NF EN 15864 : Caractérisation des déchets-essais de comportement à la lixiviation

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

pour la caractérisation de base - Essai de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement continu du lixiviant dans des conditions pertinentes pour des scénarios spécifiés.

NF EN 12620 : Granulats pour béton.

NF EN 12457 : Caractérisation des déchets - Lixiviation-Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues.

NF EN 12457-2 : Caractérisation des déchets-Lixiviation-Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : Essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 L/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).

NF EN 450: Cendres volantes pour béton-Définitions, exigences et contrôle de qualité, 1994.

NF ISO 11465 : Qualité du sol - Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau.

NF ISO 11272 : Qualité du sol - Détermination de la masse volumique apparente sèche, 1998.

NF ISO 11508 : Qualité du sol - Détermination de la masse volumique des particules, 1998.

NF P 18-451 : Essai d'affaissement au cône d'Abrams slump test.

Nishida, K., Nagayoshi, Y., Ota, H., Nagasawa, H., 2001. Melting and stone production using MSW incinerated ash. *Waste Management*, Volume 21, Issue 5, pp. 443-449.

Nishikawa T., Suzuki K., Ito S., Sato K., Takebe T., 2003. Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, Volume 22, Issue 1, pp. 6-14.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Nakamura A., Iwasaki T., Noto T., Hashimoto H., Sugiyama N., Hattori M., 2002. Application of CFB (Circulating Fluidized Bed) to sewage sludge incinerator. *NKK Technical review*, Issue 86, pp. 30-35.

Nmai C.K., Suchorski D.M., McDowell P.L., 1999. Aggregates for concrete (Developed by Committee E-701, Materials for concrete construction). ACI Education Bulletin E1-99, *American Concrete Institute*, pp. 9.

Nurse R.W., 2007. The effect of phosphate on the constitution and hardening of Portland cement. Journal of Applied Chemistry, Volume 2, Issue 12, pp. 708-716.

Okoli R.E., Balafoutas G., 1998. Landfill sealing potentials of bottom ashes of sludge cakes. *Soil and Tillage Research*, Volume 46, Issues 3-4, pp. 307-314.

Owens P.L., Newman J.B., 1999. Increasing the environmental acceptability of new energy from waste plant by integration with cost effective concrete concrete aggregate manufacture. *IWM Scientific Technical Review*, Volume 2, pp. 21-26.

Ozaki M., Watanabe H., Wiebusch B., 1997. Characteristics of heavy metal release from incinerated ash, melted slag and their re-products. *Water Science & Technology*, Volume 36, Issue 11, pp. 267-74.

Pan S.C., Lin C.C., Tseng D.H., 2003a. Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 39, Issue 1, pp. 79-90.

Pan S.C., Tseng D.H., 2001. Sewage sludge ash characteristics and its potential applications. *Water Science and Technology*, Volume 44, Issue 9, pp. 261-267.

Pan S.C., Tseng D.H., Lee C.C., Lee C., 2003b. Influence of the fineness of sewage sludge ash on the mortar properties. *Cement and Concrete Research*, Volume 33, Issue 11, pp. 1749-1754.

Pan S.C., Tseng D.H., Lee C., 2002. Use of sewage sludge ash as fine aggregate and pozzolan in Portland cement mortar, *Journal of Solid Waste Technology and*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Management, Volume 28, Issue 3, pp. 121-130.

Park Y.J., Moon S.O., Heo J., 2003. Crystalline phase control of glass ceramics obtained from sewage sludge fly ash. *Ceramics International*, Volume 29, Issue 2, pp. 223-227.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. 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, Denver, Colorado.

Parks J.L., Edwards M., 2007. Boron removal via formation of magnesium silicate solids during precipitative softening. *Journal of Environmental Engineering*, Volume 133, Issue 2, pp. 149-156.

Pekmezci B.Y., Akyuz S., 2004. Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete, *Cement and concrete research*, Volume 34, Issue 12, pp. 2175-2179.

Persson S.A., Ahlberg M., Berghem L., Könberg E., Nordberg G.F., Bergman F., 1988. Long-term carcinogenicity study in Syrian golden hamster of particulate emissions from coal- and oil-fired power plants. *Environmental health perspectives*, Volume 77, pp. 109-120.

Peyronnard O., 2008. Apports méthodologiques pour la modélisation du comportement à la lixiviation de résidus minéraux. Application aux solidifiats de boues d'hydroxydes métalliques. Thèse de l'INSA de Lyon, 29-31p, 75-76p, 95-98p, 101-102p, 107p.

Pimraksa K., Kurzweil J., Wruss W., 2006. Advantages of fly ash and fly ash-based granule production for unfired brick making. *Chiang Mai Journal of Science*, volume 33, Issue 3, pp. 309-320.

Pinarli V., 2000. Sustainable waste management - Studies on the Use of Sewage

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sludge Ash in Construction Industry as Concrete Material. In: Telford T. Use of Incinerator Ash, pp. 415–426.

Prokisch J., Katz S.A., Kovacs B., Gori Z., 1999. Speciation of chromium from industrial wastes and incinerated sludges. *Journal of Chromatography A*, Volume 774, Issue 1-2, pp. 363-371.

Rahman I., 2009. Removal of boron from produced water by co-precipitation / adsorption for reverse osmosis concentrate. Thesis to the Faculty of California Polytechnic State University, 17p.

Rakotoarisoa Z., 2003. Prédiction du comportement environnemental des résidus de procédés thermiques (RPT) utilisés comme matériaux de travaux publics. Thèse de l'INSA de Lyon, 25p.

Rand T., Haukohl J., Marxen U., 2000. Municipal solid waste incineration. The International Bank for Reconstruction and Development / THE WORLD BANK, Washington, D.C., pp. 79.

Reijnders, L., 2005. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: a review. *Resources conservation and recycling*, Volume 43, Issue 3, pp. 313-336.

Robertson D.E., Cataldo D.A., Napier B.A., Krupka K.M., Sasser L.B.,2003. Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling. U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research Washington, DC 20555-0001, pp. 3.14-3.15.

Sabbas T., Polettini A., Pomi R., Astrup T., Hjelmar O., Mostbauer P., Cappai G., Magel G., Salhofer S., Speiser C., Heuss-Assbichler S., Klein R., Lechner P., 2003. Management of municipal solid waste incineration residues, *Waste Management*, Volume 23, Issue 1, pp. 61-88.

Saikia N., Kato S., Kojima T., 2006. Compositions and leaching behaviors of combustion residues. *Fuel*, Volume 85, Issue 2, pp. 264-271.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Sato T., Beaudoin J.J., 2010. Effect of nano-$CaCO_3$ on hydration of cement containing supplementary cementitous materials. *Advances in Cement Research*, Volume 23, Issue 1, pp. 1-29.

Sayed M.H.A., Madany I.M., Buali A.R.M., 1995. Use of sewage sludge ash in asphaltic paving mixes in hot regions. *Construction and Building Materials*, Volume 9, Issue 1, pp. 19-23.

Shen W., 1991. Cement technology (Version 1). Wuhan University of Technology Press, pp. 140-147 (en chinois).

Somerset V., Petrik L., White R., Klink M., Key D., Iwuoha E., 2004. The use of X-ray fluorescence (XRF) analysis in predicting the alkaline hydrothermal conversion of fly ash precipitates into zeolites, *Talanta*, Volume 64, Issue 1, pp. 109-114.

Stronach S.A., Glasser F.P., 1997. Modeling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO_2-H_2O system at 25 °C: Na^+, K^+, SO_4^{2-}, Cl^- and CO_3^{2-}. *Advances in Cement Research*, Volume 9, Issue 36, pp. 167-181.

Sun J., Huang J.C., 2002. Co-removal of hexavalent chromium during copper precipitation. *Water Science and Technology*, Volume 46, Issue 4-5, pp. 413-419.

Takaoka M., Oshita K., Sun X.C., Matsukawa K., Fujiwara T., 2010. Phosphorus material flow and its recovery from wastewater and solid waste. *UNEP-DTIE-IETC, Regional Workshop on waste Agricultural Biomass*, March 2-5th, 2010 at Global Environment Centre Foundation in Osaka.

Tao J.F., 2010. Influence of the hazardous aggregate to the strength of concrete [En ling]. Disponible sur « http://www.lqgcs.com/test/cailiao/201004/151901.html » (consulté le 12.03.2012) (en chinois).

Tate M., 2005. The most important property of cement-lime mortar in masonry construction. *International Building Lime Symposium*, Orlando, Florida, pp. 3.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Tay J.H., Show K.Y., 1992. Utilization of municipal wastewater sludge as building and construction materials. *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 6, Issue 3, pp. 191-204.

Tkaczewska E., Malolepszy J., 2009. Hydration of coal-biomass fly ash cement. *Construction and building materials*, Volume 23, Issue 7, pp. 2694-2700.

Travar I., Lidelöw S., Andreas L., Tham G., Lagerkvist A., 2009. Assessing the environmental impact of ashes used in a landfill cover construction. *Waste management*, Volume 29, Issue 4, pp. 1336-1346.

Turanli L., Uzal B., Bektas F., 2004. Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans. *Cement and Concrete Research*, Volume 34, Issue 12, pp. 2277-2282.

Ubbriaco P., Bruno P., Traini A., Calabrese D., 2001. Fly ash reactivity formation of hydrate phases. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, volume 66, Issue 1, pp. 293-305.

Van de Velden M., Dewil R., Baeyens J., Josson L., Lanssens P., 2008. The distribution of heavy metals during fluidized bed combustion of sludge (FBSC). *Journal of Hazardous Materials*, Volume 151, Issue 1, pp. 96–102.

Van der Sloot H.A., Kosson, D.S., Hejlmar, O., 2001. Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. *Waste Management*, Volume 21, Issue 8, pp. 753–765.

Van der Sloot H.A., Kosson D.S., Hjelmar O., 2009. Characterisation of coal fly ash leaching in relation to long term release behavior and judgment of its use in construction applications. *Internationnal Workshop on Environmental Aspects of Coal Ash Utilization*, Aviv, Israel.

Wang K.S., Chiou I.J., Chen C.H., Wang D., 2005a. Lightweight properties and pore structure of foamed material made from sewage sludge ash. *Construction and*

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Building Materials, Volume 19, Issue 8, pp. 627-633.

Wang K.S., Tseng C.J., Chiou I.J., Shih M.H., 2005b. The thermal conductivity mechanism of sewage sludge ash lightweight materials. *Cement and Concrete Research*, Volume 35, Issue 4, pp. 803-809.

Wang Y.G., Liu F.Q., Peng Y.C., 2010. Ferrovanadium process in the smelting of calcium vanadium. *Sichuan Metal Association*. [En ligne] Disponible sur « http://scsm.ourmetal.com/default.php?mod=article&do=detail&tid=230337 » (consulté le 18.03.2012) (en chinois).

Wei X.C., Viadero Jr R.C., Buzby K.M., 2005. Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. *Environmental Engineering Science*, Volume 22, Issue 6, pp. 745-755.

Wiebusch B., Ozaki M., Watanabe H., Seyfried C.F., 1998. Assessment of leaching tests on construction material made of incinerator ash (sewage sludge): Investigations in Japan and Germany. *Water Science and Technology*, Volume 38, Issue 7, pp. 195-205.

Xiao J., Gou C., Jin Y., Xing H., 2010. Effects of $CaCO_3$ on hydration performance of C_3S. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, Volume 41, Issue 5, pp. 1894-1899 (en chinois).

XP P 18-545 : Granulats : éléments de définition, conformité et codification.

Zhang C., Wang S., Zhu W., Liu Q., Ohki T., 2008a. Influence of initial water content on cement solidification effect of dredged material. *Rock and soil mechanics*, Volume 29 supp., pp. 567-570 (en chinois).

Zhang G., Zhao Z., Li J., Chen A., Huo G., Li H., 2008b. Thermodynamics analysis on sodium hydroxide decomposition of wulfenite. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, Volume 39, Issue 5, pp 902-906.

Zhang P., Sparks D.L., 1990. Kinetics of Selenate and Selenite adsorption/desorption

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

at the goethite/water interface. *Environmental Science and Technology*, Volume 24, Issue 12, pp. 1848-1856.

Zhu C., Anderson G., 2002. Environmental applications of geochemical modeling. Cambridge University Press, 23-28p.

Zhu W.H., Yin Y.F., Jiang L.H., Che L.M., 2004. Study of micropore size distribution and its effect on the strength of silica fume cement paste, *Journal of Building Materials*, Volume 7, Issue 1, pp. 14-18 (en chinois).

Ziegler F., Johnson C., 2001. The solubility of calcium zincate ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$). *Cement and Concrete Research*, Volume 31, Issue 9, pp. 1327-1332.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexes

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 1 : Les différents types de ciment (extrait de la norme NF EN 197-1, article 6, tableau 1)

Principaux types	**Notation des 27 produits** (types de ciment courant)		**Composition** (pourcentage en masse)										Constituants secondaires
			Constituants principaux										
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire		
						Naturelle	Naturelle calcinée	Silicieuse	Calcique				
			K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL	
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	—	0-5
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5
	Ciment Portland composé	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →									0-5
		CEM II/B-M	65-94	← 21-35 →									0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5
CEM IV	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	—	0-5
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	—	0-5
CEM V	Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →			—	—	—	—	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →			—	—	—	—	0-5

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 2 : Résultats de l'ANC des cendres (14429) (mg·kg^{-1})

H^+	pH	Al	Cr	As	B	Cu	Ni	Zn	Se	Sr	Mo	SO_4^{2-}
-0,38	12,7	1318	0,45	1	2,82	0,82	<LD	1,18	<LD	<LD	8,55	8080
0	11,1	32,7	0,45	0,73	0,45	0,55	<LD	1,73	1,27	7,45	6,64	3610
0,04	10,5	25,4	0,55	1,18	0,64	0,27	<LD	1	<LD	10,3	6,82	4130
0,07	10	27,6	0,55	<LD	1	<LD	<LD	1,82	1,73	13,3	7,45	5230
0,11	9,66	41,4	0,45	<LD	1,82	<LD	<LD	0,36	1,91	16	7,55	6720
0,15	9,46	50,2	0,64	<LD	2,18	<LD	<LD	0,82	1,09	18,6	7,91	7960
0,22	9,28	45,1	0,45	<LD	1,45	<LD	<LD	0,82	<LD	19,9	7,18	8880
0,3	9,15	39,4	0,55	<LD	2,27	<LD	<LD	0,73	<LD	21	7,36	9590
0,37	8,92	24,6	0,36	<LD	6,55	<LD	<LD	0,45	<LD	22,4	7	10190
0,56	8,03	1,55	<LD	<LD	14,2	<LD	<LD	0,73	<LD	24	6,09	10910
0,63	7,2	<LD	<LD	2,73	20,4	<LD	<LD	0,55	1,09	30	4,82	11170
0,74	6,28	1,73	<LD	7	23,3	<LD	1,09	1,45	3,36	36	4,18	11320
0,93	5,1	<LD	<LD	13	24,6	1,18	1,82	5,55	3,64	44,4	2,82	10700
1,11	4,81	2,55	<LD	13,4	26,1	2,73	2	9,55	3,91	47,6	2,36	10530
1,3	4,55	9	<LD	14,8	26,2	5,09	2,64	12,4	5,09	57	1,73	11940
1,48	3,83	57,4	0,08	15,1	28,2	124	3,16	169	2,76	117	0,34	13780

pH	12,11	10,35	9,93	9,44	8,56	7,29	5,93	4,51	4,36	3,83
V	5,72	0,3	0.32	0.32	0.46	1,3	1	0,74	0.76	0.94
Cl⁻	111	111	115	118	121	122	122	129	130	126

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 3 : Résultats de la lixiviation des cendres (NF EN 12457) ($mg \cdot L^{-1}$)

Al	***As***	***B***	***Ba***	***Cd***	***Co***	***Cr***	***Cu***	***Hg***	***Mn***	***Mo***
3,58	<LD	0,07	0,13	<LD	0,01	0,04	0,01	<LD	<LD	0,79
Ni	***Pb***	***Sb***	***Se***	***Sn***	***Sr***	***V***	***Zn***	***Cl^-***	***SO_4^{2-}***	***F^-***
<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	0,92	0,02	0,1	11,45	577	<LD

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 4 : Code PhreeqC pour la simulation du test ANC des cendres

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Calcite      0 0.06
    Anhydrite    0 0.008
    Gypsum       0 0.013
    Cattierite 0 0.005
    Whitlockite 0 0.03
    Lime         0 0.01
    Boehmite     0 0
    Brucite      0 0.017
    Dolomite     0 0.00001
    Chrysotile 0 0.0001
    Corundum     0 0.0001
    Cuprite      0 0.0003
    Eskolaite 0 0
    Hematite     0 0
    K-feldspar 0 0.0001
    Magnetite 0 0
    Muscovite 0 0.001
    Quartz       0 0.005
    Tenorite     0 0.0002
    Zincite      0 0
    Zn(OH)2(beta) 0 0.0013
```


Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

```
    Andradite 0 4e-6
    Lanarkite 0 5.3e-4
    CSH1.1 0 0.022
    Portlandite 0 0.01
    CSH0.8 0 0.018
    Ca3(AsO4)2 0 1e-6
    Cd3(AsO4)2 0 1e-5
    PbMoO4 0 1.2e-5

SOLUTION 1
    temp        25
    pH          11.38
    pe          4
    redox       pe
    units       mol/l
    density     1
    Cl(-1)      0.0004
    -water      1 # kg

REACTION 1
    NO3-        1
    0.4 moles in 100 steps

SELECTED_OUTPUT
```


Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

-file ANCcendre.xls

-step true

-reaction true

-totals Ca Si Mg S Al Cu Zn As Mo Pb Fe Se

-equilibrium_phases Calcite Anhydrite Gypsum Cattierite Whitlockite LimeBoehmite Brucite Dolomite Chrysotile Corundum Cuprite Eskolaite Hematite K-feldspar Magnetite Muscovite Quartz Tenorite Zincite Zn(OH)2(beta) Andradite Lanarkite CSH1.1 Portlandite CSH0.8 Ca3(AsO4)2 Cd3(AsO4)2 PbMoO4

-saturation_indices Cl(-1)

End

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 5 : Code PhreeqC pour la simulation du test ANC du béton contenant les cendres

```
SOLUTION 1
    temp        25
    pH          12.28
    pe          4
    redox       pe
    units       mol/l
    density     1
    -water      1 # kg

EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Anhydrite 0 0.003
    Albite_low 0 5e-005
    Ca-hydroxyzincate 0 2e-005
    Calcite     0 0.3
    Portlandite 0 0.1
    CSH0.8      0 0.02
    CSH1.1      0 0.01
    CSH1.8      0 0.001
    Fe-Ettringite 0 0.001
    Ettringite 0 1e-006
    Muscovite 0 1e-005
    Quartz      0 0.001
```


Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

```
    Zn(OH)2(epsilon) 0 2e-005
    Brucite      0 0.004
    Brochantite 0 1e-005
    Tenorite    0 1e-006
    Al-tricarbonate 0 3e-005
    Amesite-14A 0 1e-006
    Chrysotile 0 0.0013
    C2ASH8 0 5e-007

REACTION 1
    NO3-            1
    0.95 moles in 100 steps

SELECTED_OUTPUT
    -file                       ANC-BPE.xls
    -ph                         true
    -reaction                   true
    -totals                     Ca  Si  Mg  S  Al  Cu  Zn
    -equilibrium_phases         Albite_low  Anhydrite  Brochantite  Brucite
Ca-hydroxyzincate  Calcite  Lime  Muscovite  Portlandite  Quartz  Zn(OH)2(epsilon)
CSH0.8  CSH1.1  CSH1.8  Fe-Ettringite  Ettringite  Tenorite  Al-tricarbonate
Amesite-14A C2ASH8

END
```


Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 6 : Résultats de l'ANC de béton contenant les cendres ($mg \cdot L^{-1}$)

H^+	pH	Al	Ca	Cu	Mg	S	Si	Zn	Cl^-
0	12,28	0,012	638	0,004	0,013	1	0,40	0,011	1,8
74	11,64	0,075	1610	0,021	0,063	2	1,9	0,085	3
148	10,85	0,107	3130	0,015	0,816	71	9,4	0,11	4,4
222	9,9	0,1	4510	<LD	28	89	19,8	0,036	5
259	8,64	0,326	5660	<LD	46,9	100	20,4	0,062	5,9
296	7,45	0,304	6170	0,048	64,3	107	33,2	0,219	5,2
370	7,15	0,478	7750	0,036	77,9	122	33,6	0,394	5,2
741	7,04	2,43	15900	0,063	169	190	33,4	2,4	8,8
778	5,72	3,5	15700	1,03	174	193	54,7	3,38	5,3
852	4,4	3,89	17200	1,94	187	196	101	3,81	5,7
926	3,36	3,8	18000	2,47	195	188	767	3,7	5,1

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 7 : Résultats des tests des résistances des mortiers

7 Jour	***Éprouvette A***			***Éprouvette B***			***Éprouvette C***		
	F-A	***C-A1***	***C-A2***	***F-B***	***C-B1***	***C-B2***	***F-C***	***C-C1***	***C-C2***
0 %	2350	33	33	2660	40	41	2680	28	34
10 %	2200	27.5	27.5	2270	27.5	28	2310	30	31
20 %	1910	23	21	1860	20.5	22	1810	22	21
25 %	1810	17	18	1600	17	18	1750	18	17
30 %	1525	15.5	15	1590	16	15	1555	15	15
28 Jour	***Éprouvette A***			***Éprouvette B***			***Éprouvette C***		
	F-A	***C-A1***	***C-A2***	***F-B***	***C-B1***	***C-B2***	***F-C***	***C-C1***	***C-C2***
0 %	3325	47	49	2640	40	40	2550	43	41
10 %	2630	32	31	2370	33	33	2635	33	33
20 %	2065	28	26	2310	28	28	2100	27	27
25 %	2040	21	23	1790	20	22	2015	22	22
30 %	1810	20	21	1800	20	22	1795	19	21

F=Flexion (Unité : N), C=Compression (Unité : MPa)

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 8 : Résultats de la lixiviation des bétons prêts à l'emploi et bloc de béton (mg·L^{-1})

Béton prêt à l'emploi									
		0,08	***1***	***2,25***	***8***	***14***	***15***	***28***	***36***
Al	BPE-T	0,151	1,007	1,130	1,320	1,360	0,935	1,687	1,560
	BPE-CLF	0,294	1,305	1,525	1,990	1,845	1,080	2,195	2,310
Ca	BPE-T	48,33	91,73	73,40	101,3	83,20	36,25	91,233	69,70
	BPE-CLF	63,70	109,4	101	150	111,5	45,4	110,5	88,85
Cr	BPE-T	0,007	0,008	0,006	0,008	0,005	<LD	0,003	<LD
	BPE-CLF	0,002	0,004	0,004	0,005	0,004	0,001	0,004	0,002
Fe	BPE-T	0,005	0,008	0,006	0,000	<LD	<LD	<LD	0,008
	BPE-CLF	0,015	0,011	0,008	0,008	<LD	0,007	0,006	0,007
K	BPE-T	18,133	25,933	14,633	31,733	23,233	4,273	34,467	20,50
	BPE-CLF	16,35	23,55	13,5	30,35	18,15	2,665	27,45	14,55
Mg	BPE-T	0,022	0,021	0,023	0,017	0,016	0,023	0,016	0,023
	BPE-CLF	0,028	0,022	0,023	0,015	0,014	0,024	0,013	0,015
S	BPE-T	1,167	2,383	2,127	2,173	1,497	0,857	1,317	1,253
	BPE-CLF	0,567	1,105	1,13	1,15	1,165	0,73	1,54	1,83
Si	BPE-T	1,004	4,080	4,773	4,227	5,007	4,295	3,565	5,1
	BPE-CLF	0,664	2,605	3,24	2,57	3,36	3,61	3,6	4,185
Sr	BPE-T	0,244	0,505	0,387	0,739	0,556	0,155	0,656	0,474
	BPE-CLF	0,2	0,428	0,296	0,585	0,362	0,097	0,452	0,31
Zn	BPE-T	0,008	0,007	0,004	0,005	0,005	0,005	<LD	0,009
	BPE-CLF	0,014	0,006	0,007	0,008	0,006	0,004	0,007	0,006
Cl^-	BPE-T	0,506	0,848	0,534	0,955	0,582	0,132	0,889	0,508
	BPE-CLF	0,098	0,172	0,128	0,258	0,165	0,053	0,206	0,153
SO_4^{2-}	BPE-T	3,223	6,610	5,92	5,86	3,97	2,36	3,977	3,62
	BPE-CLF	1,425	3,220	3,395	3,44	3,435	2,11	4,385	5,39

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Bloc de béton									
		0,08	***1***	***2,25***	***8***	***14***	***15***	***28***	***36***
Al	BB-T	0,234	1,29	1,35	2,02	2,19	1,02	2,34	1,73
	BB-CLF	0,2585	1,475	1,805	2,4	2,595	1,063	2,845	1,985
Ca	BB-T	35,9	102	85,2	142	120	43,8	101	66,3
	BB-CLF	18,5	60,4	59,6	95,3	80,5	29,5	67,1	47,55
Cr	BB-T	0,004	0,006	0,004	0,011	0,01	0,003	0,01	<LD
	BB-CLF	0,005	0,0045	0,004	0,0075	0,0075	<LD	0,0085	<LD
Fe	BB-T	0,006	0,006	0,007	0,005	0,005	0,012	0,005	0,006
	BB-CLF	0,0085	0,0065	0,007	0,0045	0,0065	0,0075	0,006	0,0055
K	BB-T	8,65	9,68	5,8	15,8	12,2	2,15	17,7	7,68
	BB-CLF	9,535	10,98	6,6	17,55	12,85	1,955	17,75	7,81
Mg	BB-T	0,036	0,021	0,021	0,012	0,01	0,017	0,057	0,016
	BB-CLF	0,0385	0,0285	0,0245	0,0135	0,0145	0,0175	0,014	0,021
S	BB-T	0,591	0,69	0,698	1,04	1,67	0,826	2,02	1,48
	BB-CLF	0,762	0,7545	0,812	1,134	1,61	0,51	2,085	1,275
Si	BB-T	1,2	2,97	2,99	2,52	2,98	3,42	3,3	4,21
	BB-CLF	1,0555	3,31	3,69	3,44	3,68	2,89	4	4,265
Sr	BB-T	0,263	0,551	0,408	0,945	0,68	0,183	0,781	0,421
	BB-CLF	0,1205	0,314	0,296	0,6965	0,5085	0,1395	0,5545	0,318
Zn	BB-T	0,007	0,005	0,005	0,006	0,017	0,008	0,007	0,005
	BB-CLF	0,01	0,0045	0,004	0,006	0,0185	0,0065	0,007	0,0045
Cl^-	BB-T	0,246	0,511	0,301	0,801	0,752	0,939	0,859	0,407
	BB-CLF	0,1975	0,3885	0,305	0,775	0,705	0,16	0798	0,3785
SO_4^{2-}	BB-T	1,6	1,88	1,78	3,03	4,41	2,23	5,46	3,94
	BB-CLF	2,12	2,13	2,265	3,29	4,215	1,34	5,625	3,4

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

Annexe 9 : Résultats de la lixiviation des murs pilotes

1) Suivi des pilotes

Temps	Pilote-T						Pilote-CLF					
	Eau fondation			Eau de ruissellement			Eau de fondation			Eau de ruissellement		
(semaine)	V (L)	pH	Cond	V (L)	pH	Cond	V (L)	pH	Cond	V (L)	pH	Cond
1	12,5	11,86	1735	25,1	9,18	611	8	8,84	618	9	9,48	717
2	9,5	11,48	1236	5,905	8,82	696	8,5	8,12	446	3,5	8,55	447
3	9,9	11,18	977	5,025	8,58	649	8	8,06	419	9,5	8,48	389
4	11,4	10,90	810	4,800	8,60	665	8	7,96	423	9	8,46	382
5	8,26	10,76	764	2,270	8,26	640	8	7,95	438	9	8,31	405
6	9,4	10,77	677	3,825	8,00	643	8	8,10	429	11	8,39	407
7	9,86	10,60	648	3,97	8,60	599	8	8,08	425	9,5	8,37	420
8	9,735	10,35	487	3,22	8,60	581	8	8,01	419	11	8,26	418
9	9,81	10,36	511	3,15	8,50	646	7	8,06	411	10,5	8,25	406
10	9,825	10,17	470	1,805	8,50	610	7	8,09	391	11	8,23	385
11	11,13	8,97	378	1,68	8,46	612	7	7,93	406	11	8,23	432
12	10	10,08	448	1,37	8,52	622	7	8,08	421	4,6	8,24	435
13	10,11	8,96	394	19,8	8,47	511	8	8,12	431	3,5	8,29	424
14	9,745	8,65	365	12,96	8,45	503	7	8,19	426	6	8,25	421
15	2,595	8,28	363	14,62	8,32	458	7	8,14	424	6,5	8,34	409
16	10	8,44	353	24	8,44	459	7	8,26	432	6,5	8,32	436
17	4,12	8,69	347	7,01	8,42	479	6,5	8,20	444	7,5	8,26	427
18	14,43	8,62	312	19,19	8,36	469	7,2	8,11	445	7,8	8,30	430
19	10,04	8,55	325	13,43	8,42	476	7,1	8,07	440	8	8,33	436
20	5,71	8,45	317	7,62	8,40	466	7,4	8,21	433	7,5	8,33	444
21							7,5	8,02	423	8	8,32	439
22							7,3	8,03	408	4,5	8,25	429
23							7,35	8,03	418	6,5	8,31	417

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

24							8	8,11	411	6,1	8,29	414
25	9	9,24	424	8,19	8,34	504	7,6	8,05	403	6,3	8,33	418
26	9,44	9,14	361	11	8,38	470	7,4	7,98	401	7,2	8,31	415
27	12,7	9,36	354	9,7	8,38	457	7,2	8,10	403	8,8	8,33	419
28	9,96	8,35	320	14,7	8,44	458	7	8,05	397	8,9	8,18	408
29	9,92	8,53	272	10,5	8,40	479	6,9	8,09	401	9,5	8,29	408
30	9,86	8,29	249	13,6	8,52	443	6,9	8,07	393	10,2	8,28	410
31	9,48	8,45	278	16,4	8,43	477	9	8,03	395	9	8,21	410
32	9,48	8,60	255	11,62	8,47	451	11,5	8,08	398	9,6	8,16	422
33	9,47	8,37	262	16,3	8,44	477	11,2	7,39	319	10,9	7,81	351
34	8,8	8,20	266	14,11	8,49	485	9,3	8,10	385	9,7	8,34	411
35	9,07	8,55	276	14,94	8,38	489	3,5	8,01	385	10,8	8,17	409
36	9,13	8,32	294	14,38	8,42	511	7,5	7,94	377	10,6	8,38	427

2) Solubilisation des éléments polluants

	Pilote-T (mg·L^{-1})											
	Eau de fondation						***Eau de ruissellement***					
	Cr	***Cu***	***Mo***	***Zn***	***SO_4^{2-}***	***Cl^-***	***Cr***	***Cu***	***Mo***	***Zn***	***SO_4^{2-}***	***Cl^-***
S1	0,112	0,003	0,011	<LD	61,4	20,9	0,054	0,084	0,004	0,198	49,3	18,3
S2	0,066	0,004	0,005	<LD	39,1	17,7	0,018	0,084	<LD	0,12	43,5	20,5
S3-4	0,046	0,003	0,005	0,008	29,9	16	0,012	0,086	<LD	0,179	46,8	21,3
S5-6	0,037	0,003	0,003	0,007	26,5	15,3	0.03	0,081	0,006	0,207	56,2	21,4
S7-8	0,023	0,004	0,004	0,013	28,4	14,9	0.013	0,08	0,004	0,306	43,6	19,8
M3	0,015	0,003	0,003	<LD	32,9	13,9	0,012	0,068	0,004	0,207	62,1	21,7
M4	0,015	0,003	0,003	<LD	32,9	13,9	0,012	0,068	0,004	0,207	62,1	21,7
M5	0,007	0,015	<LD	0,082	36	13,1	0.004	0,115	<LD	0,531	45,8	15,3
M7	0,005	0,014	<LD	0,044	37,3	13	<LD	0,112	<LD	0,438	50	16,9
M8	0,004	<LD	<LD	0,017	34,5	13	<LD	0,12	<LD	0,684	44,2	16,2

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

M9	0,003	0,008	0,002	0,061	33,9	13,7	<LD	0,131	<LD	0,714	44,3	17,2

	Pilote-CLF (mg·L^{-1})											
	Eau de fondation						***Eau de ruissellement***					
	Cr	***Cu***	***Mo***	***Zn***	***SO_4^{2-}***	***Cl^-***	***Cr***	***Cu***	***Mo***	***Zn***	***SO_4^{2-}***	***Cl^-***
S1	0,045	0,011	0,007	0,045	86,1	16	0,04	0,057	0,005	0,158	80,7	16,5
S2	0,018	0,008	0,006	0,176	45,7	13,9	0,006	0,04	<LD	0,221	42,4	14
S3-4	0,01	0,012	<LD	0,072	42,9	14,2	0.004	0,037	0,004	0,363	37,6	13,6
S5-6	<LD	0,007	<LD	0,088	35,5	13,5	<LD	0,06	<LD	0,46	35,1	14
S7-8	<LD	0,009	<LD	0,142	35,9	13,8	<LD	0,071	<LD	0,789	35,3	14,5
M3	<LD	0,008	<LD	0,119	35,1	14,3	<LD	0,076	<LD	0,893	34	14,5
M4	<LD	0,008	<LD	0,344	32,6	15,4	<LD	0,085	<LD	2,1	31,1	15
M5	<LD	0,015	<LD	0,475	32,5	16,2	<LD	0,104	<LD	2,05	32,8	16,3
M6	<LD	0,013	<LD	0,153	34,8	18,4	<LD	0,13	<LD	1,94	32,8	16,7
M7	<LD	0,013	<LD	0,205	35,8	16,5	<LD	0,121	<LD	1,61	35,1	16,7
M8	<LD	0,016	<LD	0,207	34,4	16,5	<LD	0,118	<LD	1,49	34,7	16,4
M9	<LD	0,014	<LD	0,106	34,5	17,5	<LD	0,109	<LD	1,08	34,9	15,3

3) Solubilisation des autres éléments

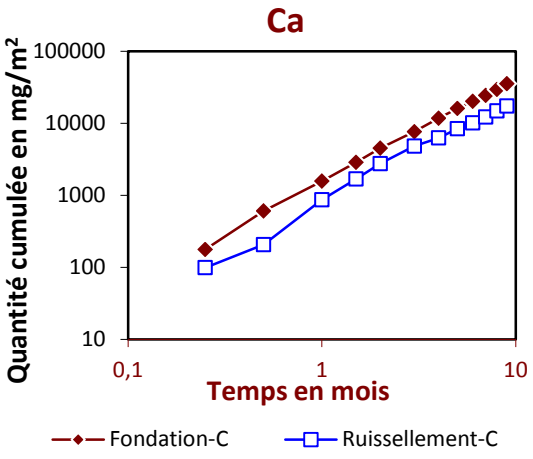
	Pilote-CLF (Eau de fondation) (mg·L^{-1})									
	Al	***Ca***	***Fe***	***K***	***Mg***	***P***	***S***	***Si***	***Se***	***Sr***
S1	0,034	10,6	0,006	146	1,3	<LD	30,8	24,2	<LD	0,057
S2	0,19	24,2	<LD	93,1	2,79	<LD	16,4	14,4	<LD	0,133
S3-4	0,085	29	<LD	89,5	3,42	<LD	14,3	11,4	<LD	0,149
S5-6	0,106	38,8	<LD	60,6	4,45	<LD	12,8	7,62	<LD	0,233
S7-8	0,147	49,2	<LD	39,4	5,46	<LD	12,9	5,22	<LD	0,296
M3	0,132	53,3	<LD	33,7	6,16	<LD	11,9	4,11	<LD	0,32
M4	0,351	66,9	<LD	22,6	7,12	<LD	11,2	3,38	<LD	0,363
M5	0,48	74,8	<LD	17,3	7,12	<LD	11,4	3,25	<LD	0,378

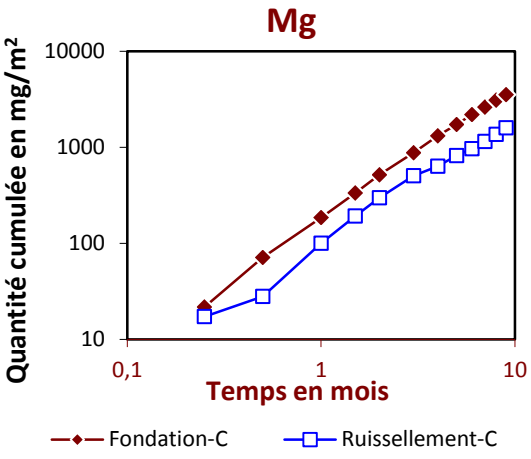
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

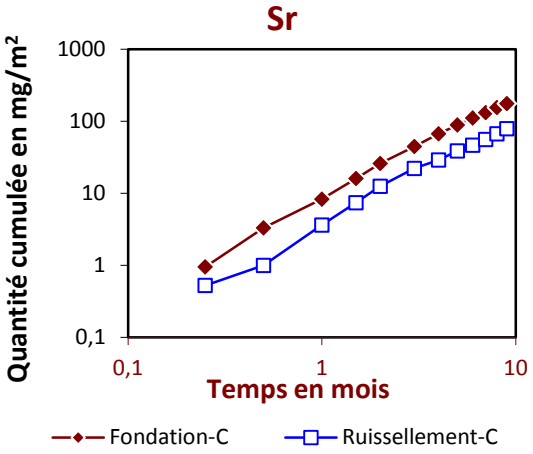
M6	0,165	65,4	<LD	19,1	7,34	<LD	11,9	3,13	<LD	0,352
M7	0,207	69	<LD	13,2	7,07	<LD	12,5	2,93	<LD	0,342
M8	0,23	71,4	<LD	10,6	6,63	<LD	12,8	2,68	<LD	0,327
M9	0,121	89,6	<LD	13,5	6,61	<LD	12,4	2,79	<LD	0,315
	Pilote-CLF (Eau de ruissellement) (mg·L^{-1})									
	Al	***Ca***	***Fe***	***K***	***Mg***	***P***	***S***	***Si***	***Se***	***Sr***
S1	0,163	13,2	0,005	148	2,3	<LD	28,6	18,2	<LD	0,07
S2	0,231	36,8	<LD	79,7	3,67	<LD	14,7	8	<LD	0,161
S3-4	0,394	42,8	<LD	54,4	4,68	<LD	13,1	5,7	<LD	0,17
S5-6	0,484	49,1	<LD	37	5,52	<LD	12,5	3,78	<LD	0,226
S7-8	0,841	62,2	<LD	19,6	6,17	<LD	12,9	2,89	<LD	0,299
M3	0,871	66,8	<LD	18,3	6,7	<LD	11,7	2,58	<LD	0,311
M4	2,08	77,7	<LD	8,53	6,94	<LD	10,9	2,22	<LD	0,366
M5	2,11	82,7	<LD	7,77	7,13	<LD	11,1	2,32	<LD	0,378
M6	1,93	82	<LD	7,69	7,04	<LD	11,5	2,16	<LD	0,372
M7	1,7	80,3	<LD	6,89	7,03	<LD	12,8	2,09	<LD	0,357
M8	1,58	82,4	<LD	6,09	6,69	<LD	12,9	1,98	<LD	0,347
M9	1,06	71,4	<LD	6,38	6,58	<LD	12,2	2,05	<LD	0,338

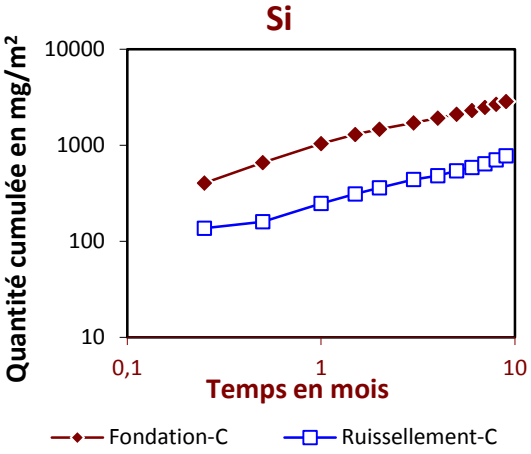
4) Courbe des quantités relarguées cumulées en comparaison avec les seuils « BMD »

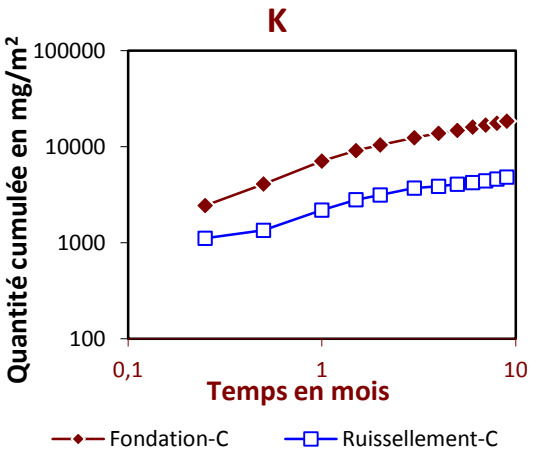
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

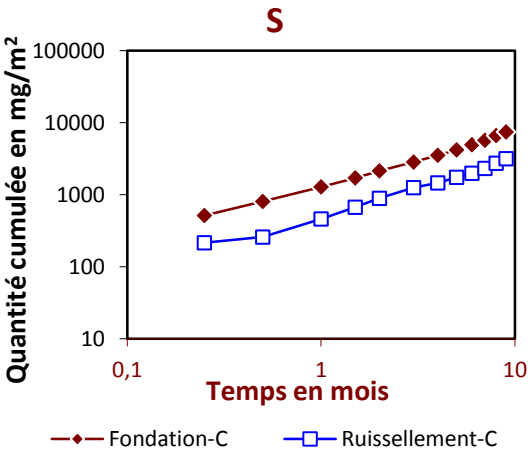




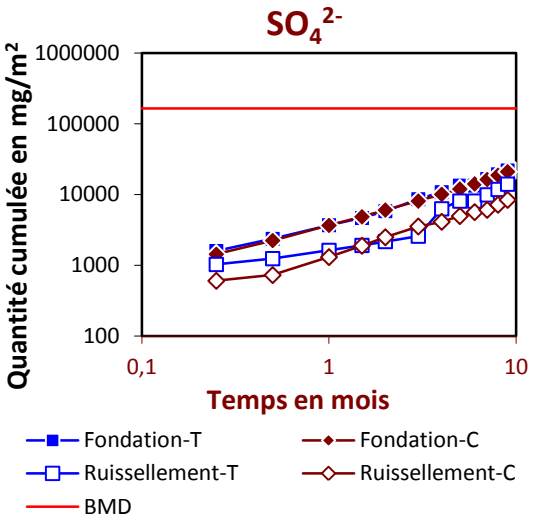


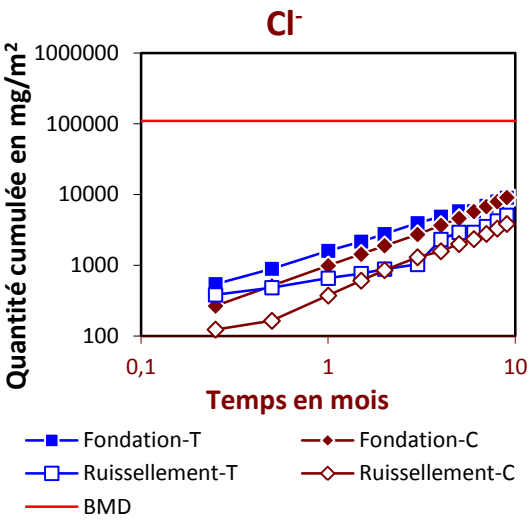


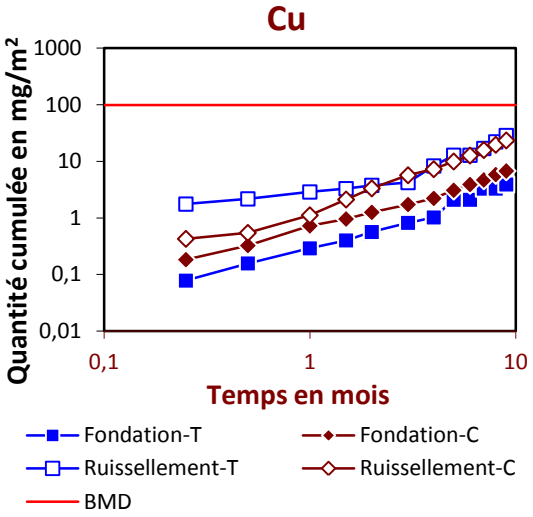


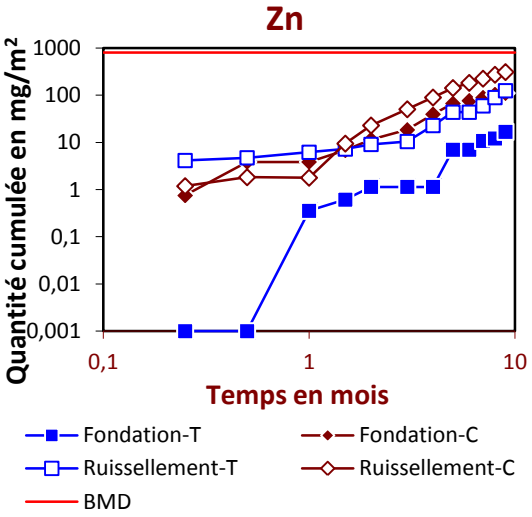


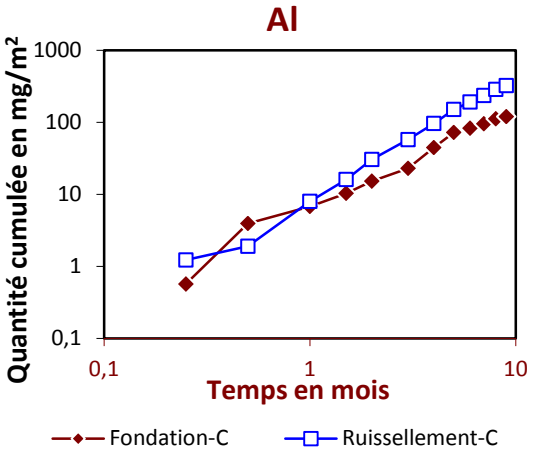
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés



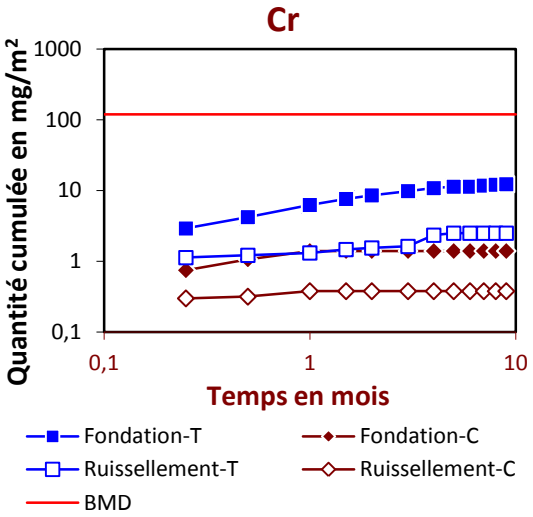


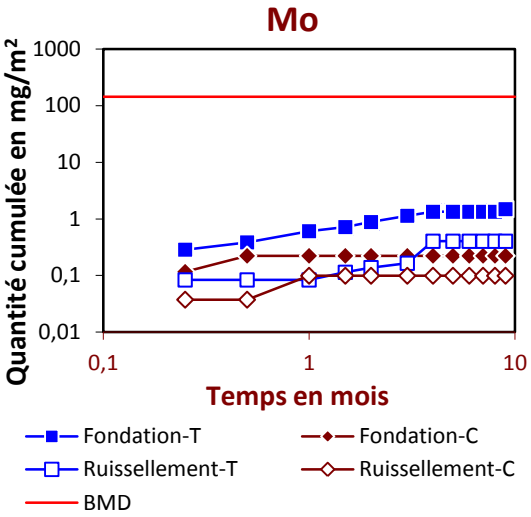




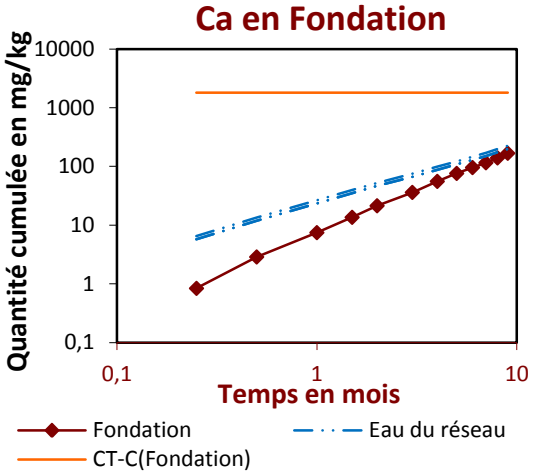


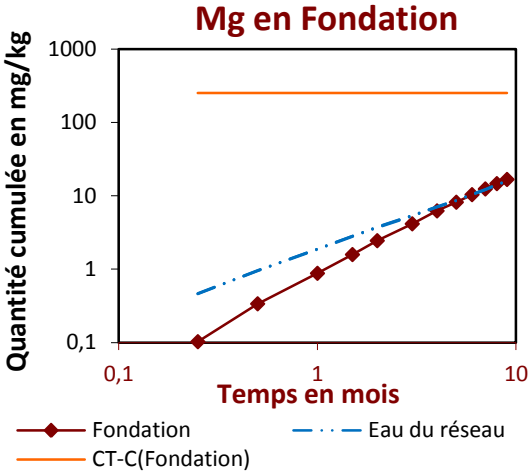
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

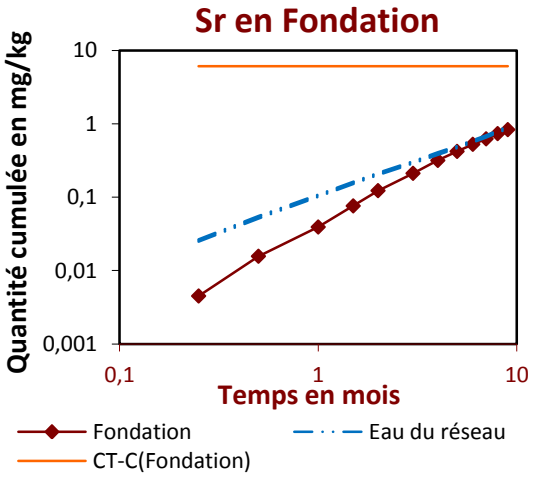


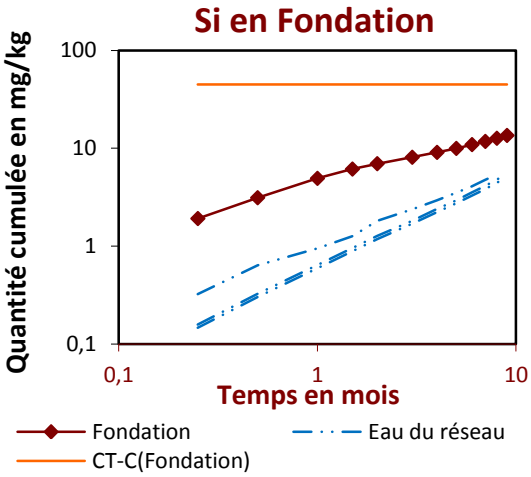


5) *Courbe des quantités relarguées cumulées des eaux de fondation en comparaison avec les contenus totaux*

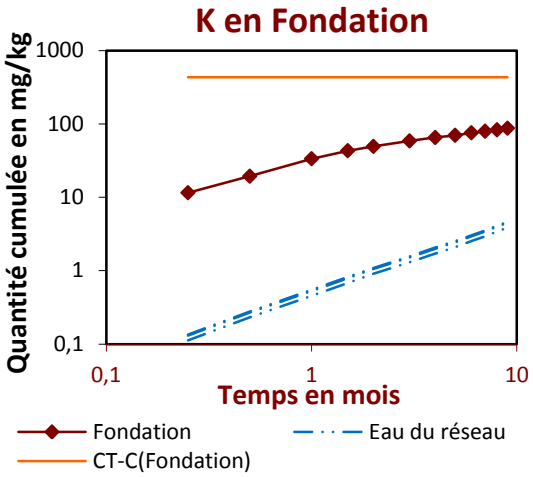


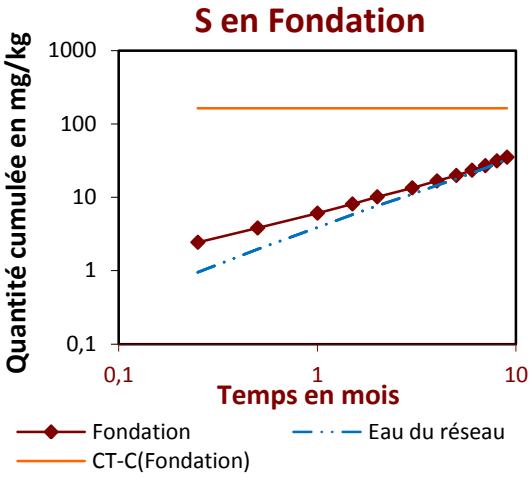


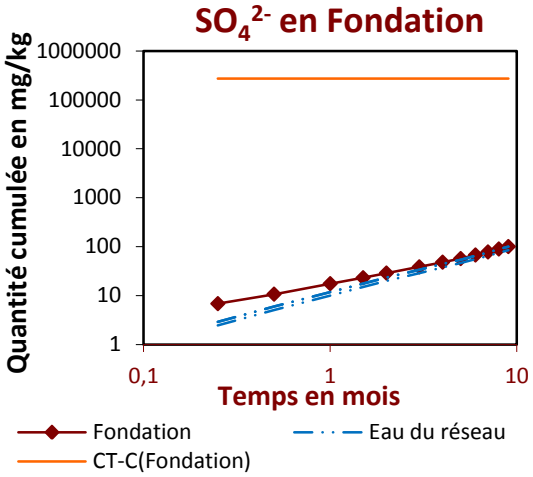


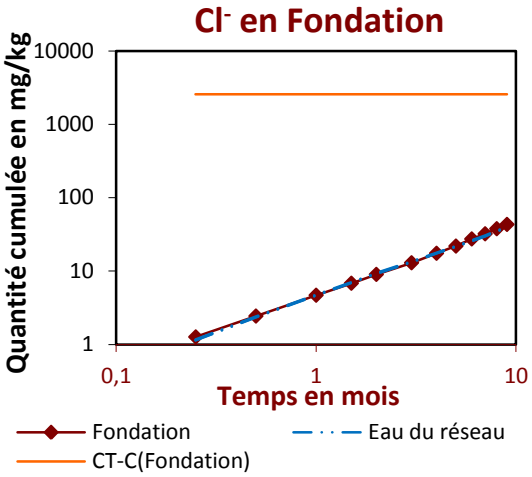


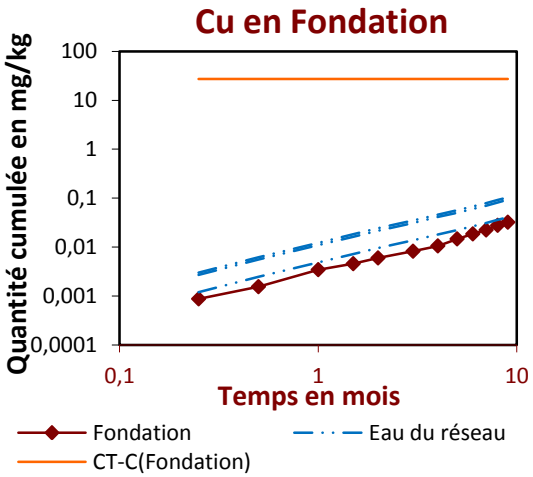
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés

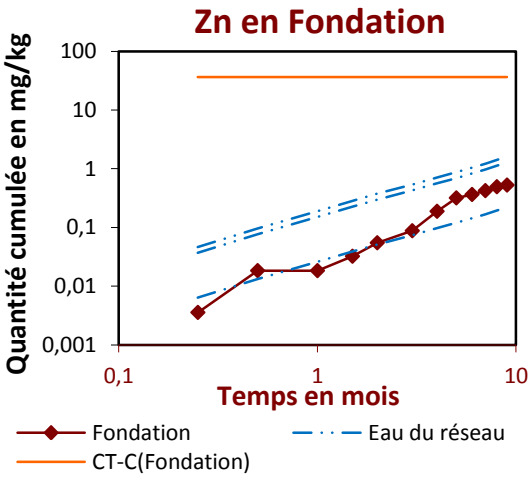




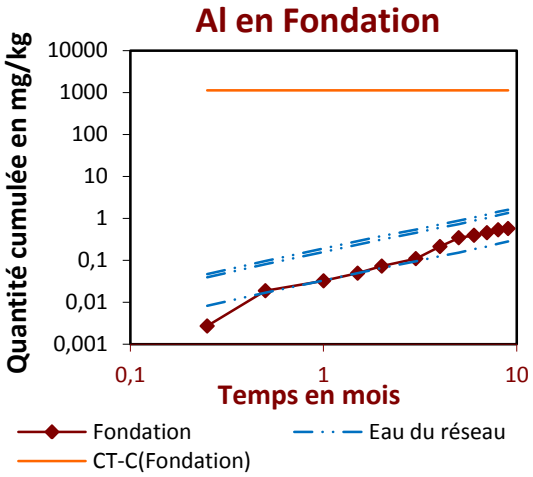


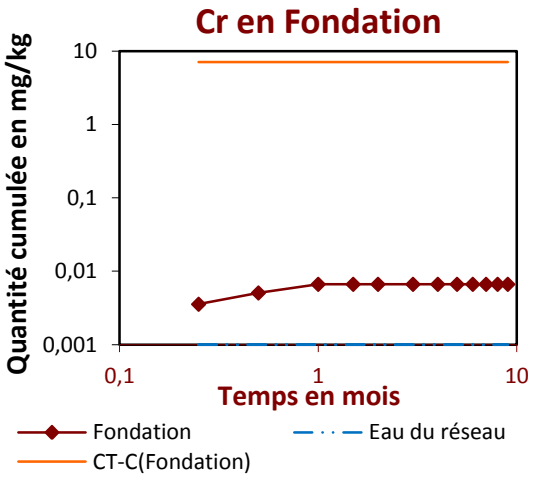


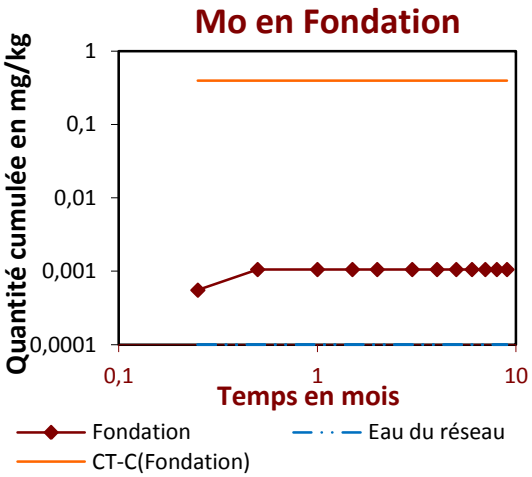




Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés







Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2012ISAL0046/these.pdf
© [M. Chen], [2012], INSA de Lyon, tous droits réservés