

Cahier des charges :

Caractérisation et essais en vue de l'application d'un traitement par stabilisation physico-chimique

1. Introduction

Cette mission de caractérisation et essais intervient après la présélection des techniques et la caractérisation préliminaire du sol, qui permet notamment de définir la nature des contaminants (métalliques, organiques) et leur teneur globale, ainsi que la composition granulométrique du sol.

Rappel de la problématique	<u>Caractéristiques de la zone polluée :</u> <u>Nature de la pollution :</u> <u>Situation de la pollution vis-à-vis de la zone saturée :</u> <u>Etat physique de la pollution :</u>
Limites liées à la mise en œuvre	<i>Mise en œuvre in situ : Caractéristiques du sol</i> <i>Mise en œuvre sur site ou hors site : selon la quantité de sol à traiter</i>
Limites liées à la nature de la pollution	<i>Technique principalement adaptée au traitement des métaux lourds ; Des précautions sont nécessaires pour le traitement de polluants susceptibles de générer la formation d'espèces gazeuses et/ou toxiques par stabilisation ; Technique mal adaptée aux polluants susceptibles d'évoluer par voie biologique ou physico-chimique ; Technique inadaptée aux polluants dont le comportement chimique est incompatible</i>
Limites liées aux caractéristiques générales de la pollution	<i>Volume ou tonnage de sol à traiter : faisabilité économique à vérifier au-delà de 500 à 1000 m³ de terres à traiter</i>
Limites liées aux caractéristiques du sol	<i>Teneur en sels solubles</i>
Limites liées à la concentration en polluant	-
Limites liées à d'autres paramètres spécifiques	-

Tableau 1 : Rappel des caractéristiques à la base de la présélection des techniques de stabilisation physico-chimique

Les délais et coûts maximaux attendus pour la réalisation des essais sont précisés ci-dessous. Le candidat à la réalisation des caractérisations et essais en vue de l'application d'un lavage par agents chimiques ou tensio-actifs précisera les délais et coûts qu'il prévoit pour la réalisation de sa prestation au regard de ces objectifs.

2. Essais d'orientation

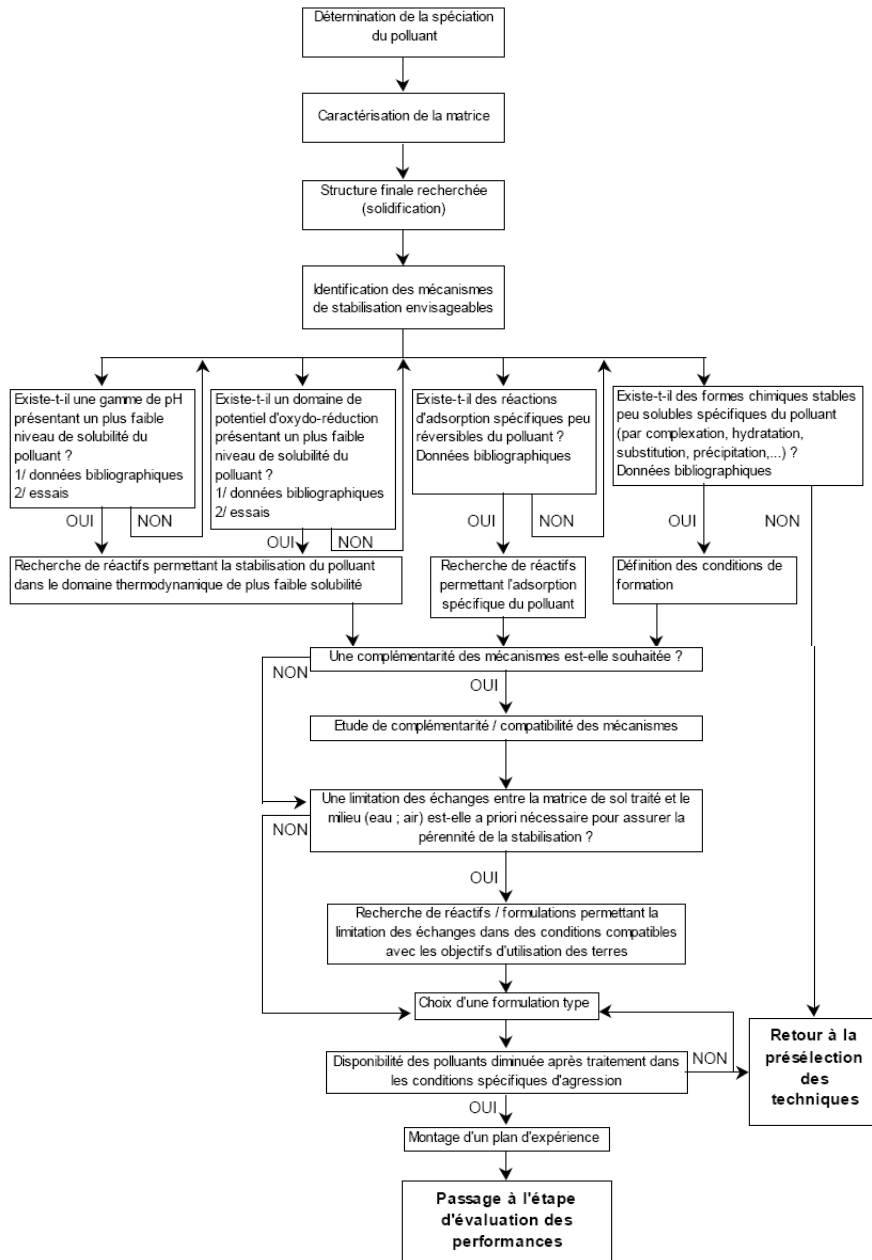


Figure 1 : Procédure d'essais d'orientation d'un traitement par stabilisation physico-chimique

Les essais d'orientation effectués à l'échelle du laboratoire interviennent après les étapes de caractérisation préliminaire des sols et de présélection des techniques au cours desquelles ont été déterminées notamment la nature et la concentration des espèces polluantes ainsi que la teneur en sels solubles.

Ces essais doivent permettre d'identifier les mécanismes de rétention envisageables et de choisir les formulations adéquates pour la mise en oeuvre de ces mécanismes. La faisabilité

du traitement par stabilisation physico-chimique est alors évaluée en terme de diminution de la disponibilité des polluants.

2.1. IDENTIFICATION DES MECANISMES ENVISAGEABLES

Les principaux mécanismes de rétention de polluants reposent sur des réactions

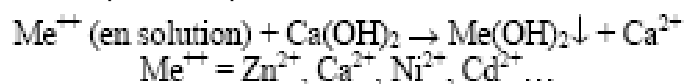
- d'insolubilisation par précipitation,
- d'adsorption
- de neutralisation
- de complexation

Parfois, la combinaison de deux mécanismes est nécessaire pour atteindre une bonne stabilisation

- Les mécanismes d'insolubilisation par précipitation sont des mécanismes faisant appel généralement au pH et au potentiel d'oxydo-réduction.

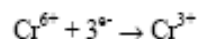
Il existe des lois chimiques telles que dans des conditions déterminées, toute évolution de l'acidité ou de l'alcalinité du milieu entraîne une modification de la nature de l'élément.

Celui-ci peut évoluer vers des formes où il se trouve moins soluble et/ou sous une forme précipitée. Ainsi, par exemple :

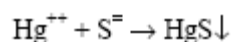


Les mécanismes d'oxydo-réduction pouvant amener à rendre moins soluble ou diminuer la toxicité des polluants, font appel à l'état d'oxydation du milieu caractérisé par son potentiel (en millivolt) mesuré par rapport à une électrode de référence. Plus le potentiel est bas et négatif, plus le milieu est réducteur. Plus le potentiel est élevé, plus le milieu est oxydant.

Les exemples caractéristiques de toxicité fonction de l'état d'oxydation, sont l'arsenic et le chrome :



Les milieux réduits ou oxydants peuvent aussi agir sur le degré de solubilité de certains polluants en les faisant évoluer vers des formes plus ou moins solubles. On ajoute alors des composés réducteurs (sulfites, sulfures...), ou oxydants (H₂O₂, O₂, javel...) pour modifier le potentiel du milieu :



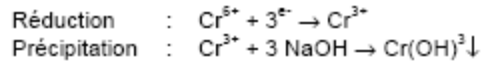
- Les mécanismes d'adsorption sur des matrices spécifiques font intervenir des propriétés d'interactions électriques des surfaces, de tailles d'ions et de liaisons entre éléments.

Ainsi, certains hydroxydes métalliques (de fer, d'aluminium) présentent en fonction du pH des points de charges électriques positifs ou négatifs permettant de fixer des ions. Les argiles, zéolithes, charbons actifs ont, quant à eux, des structures au niveau atomique telles que l'on peut assister à des piègeages d'ions ou des échanges d'ions.

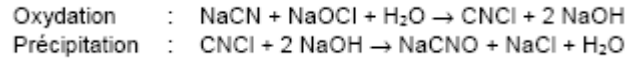
- Les mécanismes de neutralisation, complexation sont ceux qui font intervenir un réactif pour neutraliser un acide ou une base, ou complexer un élément en se liant à lui et en en modifiant ses propriétés chimiques.

La complexation d'ions cyanures, toxiques, par des sels de fer, beaucoup moins toxiques, est un exemple.

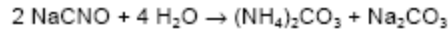
Ainsi, pour le chrome hexavalent (Cr⁶⁺), il faut associer des mécanismes complémentaires de réduction puis de précipitation :



L'exemple des cyanures est aussi classique :



Le thiocyanate s'hydrolyse ensuite :



Les paramètres choisis pour permettre l'identification des mécanismes de rétention envisageables sont les suivants :

- Nature et forme chimique du polluant (spéciation).
- Nature de la matrice.
- Structure finale recherchée
- Réponse des polluants au pH (solubilité en fonction du pH – Test ANC).
- Réponse des polluants aux conditions d'oxydo-réduction

2.1.1. NATURE DE L'ÉLÉMENT – SPECIATION

La connaissance de ce paramètre permet d'orienter les essais vers l'obtention du polluant sous une autre forme qui soit plus insoluble ou moins mobile en faisant intervenir des réactifs chimiques. Cela nécessite la connaissance du comportement chimique du polluant ou de sa forme minérale pour l'amener à un autre état chimique plus stable.

Certains métaux, de par leur état d'oxydation, sont connus pour présenter des types de comportement très différents. L'exemple le plus flagrant est probablement le chrome, particulièrement soluble et toxique à l'état chrome (VI) et peu soluble et moins toxique à l'état chrome (III). Il est donc particulièrement important, selon la nature des polluants à stabiliser, d'en connaître la forme chimique majoritaire et sa proportion.

Les extractions chimiques séquentielles sont d'un usage courant pour déterminer la répartition des éléments métalliques (comportement cationique) entre les diverses phases solides constitutives du sol et donne également des informations pour évaluer leur mobilité potentielle.

Parmi les principaux protocoles, la méthode de Tessier et al. [1], plus ou moins modifiée, est une des plus employées.

Dans le cas de polluants au comportement anionique comme les arsénates, de nouveaux protocoles de caractérisation chimique ont été développés [2].

2.1.2. NATURE DE LA MATRICE

De même, la nature de la matrice est utile à connaître. Celle-ci peut déjà avoir une aptitude à stabiliser certains polluants (carbonates, argiles, hydroxydes...), qu'il serait préjudiciable de

modifier. Au contraire, d'autres matrices peuvent être plus « inertes » vis-à-vis du polluant et nécessiteront un traitement plus poussé de stabilisation.

En effet, à titre d'exemple, une matrice particulièrement riche en carbonates présente une importante capacité de neutralisation acide et de ce fait limitera les procédés visant une stabilisation acide compte tenu des quantités importantes d'acide qui seront nécessaires pour dépasser cette capacité de neutralisation. En revanche, la nature argileuse d'un sol peut être mise à profit pour la rétention des polluants en combinant la mise en contact des polluants avec des agents stabilisants spécifiques et une limitation de la surface d'échange du sol par une technique de bouletage.

2.1.3. STRUCTURE FINALE RECHERCHEE

La mise en oeuvre de la stabilisation physico-chimique d'un sol pollué peut procéder, selon les objectifs de réutilisation envisagés, soit d'une simple immobilisation par mise en contact d'un agent stabilisant sans modification majeure de la structure physique du sol, soit d'une solidification, processus physico-chimique complexe conduisant à la formation d'un matériau solide, monolithique, au sein duquel les polluants peuvent être présents sous une forme stable peu soluble.

Ce procédé particulier de stabilisation agit également en faveur de la rétention des polluants en limitant la surface d'échange du sol pollué.

Son application est directement liée à l'objectif de réhabilitation du site, et s'avère particulièrement intéressante lorsqu'il est envisagé de disposer d'une dalle, de digues ou d'autres structures solides construites en incorporant le sol pollué dans des conditions techniquement et environnementalement acceptables.

2.1.4. REPONSE AU PH

L'essai de détermination de l'influence du pH sur la lixiviation fait l'objet de la norme ISO TS 21268-4. Ce test permet d'évaluer d'une part la capacité du sol à neutraliser une quantité d'acide ou de base connue et, d'autre part, de déterminer le potentiel de mobilisation (relargage et solubilisation) des polluants inorganiques présents dans un matériau granulaire en fonction du pH. L'essai est effectué sur échantillon de matériau broyé si nécessaire puis tamisé à 2 mm mis en suspension dans des solutions d'acide (HNO₃) ou de base (NaOH) selon un ratio liquide/solide L/S égal à 10 pendant une durée permettant l'atteinte de conditions stationnaires.

Les pH de solution sont en principe compris entre 4 et 12 unités. Ce protocole peut être volontairement modifié afin de couvrir une plus large gamme de pH (pH de 1 à 13). Après vérification du pH les échantillons liquides sont filtrés sur membrane d'acétate de cellulose de diamètre de pore de 0,45 µm avant analyse par ICP-AES des principaux métaux et métalloïdes extraits.

Les réponses peuvent se mettre sous forme graphique, ce qui permet d'apprécier les zones de stabilité du polluant. Suivant l'allure des courbes, il est possible d'évaluer la capacité de résistance du matériau face à une agression acide ou basique. Un exemple du type de réponse obtenu est présenté à la Figure suivante.

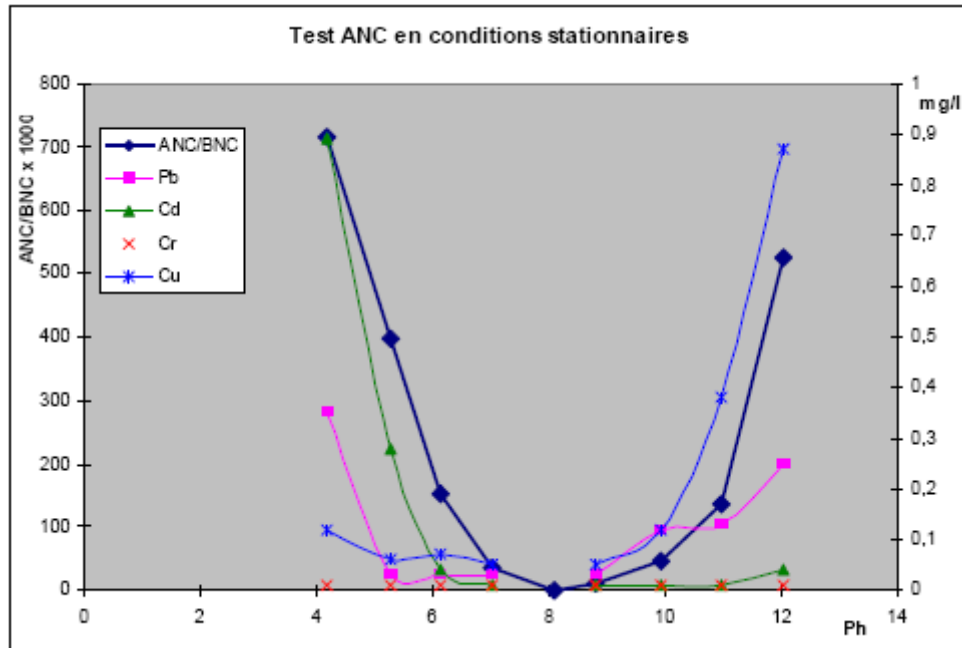


Figure 2 : Exemple de profil de solubilité de polluants selon le pH et de capacité de neutralisation acido-basique

2.1.5. REPONSE AUX CONDITIONS D'OXYDO-REDUCTION (DISPOSITIF SOXHLET)

Ce type de test permet de soumettre l'échantillon à un lessivage continu, permettant une altération oxydante ou réductrice de celui-ci. Il peut être appliqué de façon à caractériser la sensibilité des polluants au contexte rédox et à comparer un grand nombre de formulations d'inertage différentes. Un échantillon est placé dans une cartouche filtrante dans le tube extracteur du Soxhlet. L'eau, utilisée comme solvant, est vaporisée dans le bouilleur, puis condensée au contact du réfrigérant. Le liquide tombe goutte à goutte et lessive l'échantillon.

Lorsque le tube extracteur est plein, il se vidange et l'eau chargée en sels retombe dans le bouilleur. Les éléments lixiviés s'accumulent dans le bouilleur alors que l'eau repart pour un nouveau cycle d'extraction

Les conditions du test sont telles que l'échantillon subit environ 360 cycles de lixiviation en 10 jours ; il est donc plus sévère que les tests classiquement appliqués.

Ce type de test permet :

- une accélération des mécanismes d'altération des échantillons. Il est notamment plus efficace que des tests menés en bouteilles agitées,
- une meilleure adaptation pour les matériaux solidifiés peu perméables, par rapport à des tests en colonne,
- une rapidité d'exécution par rapport à des essais en cellule d'altération ou lysimètres,
- une facilité d'emploi.

La mise en oeuvre de l'essai nécessite

- une rampe de six chauffe-ballons
- des microdébimètres
- un groupe réfrigérant
- des extracteurs Soxhlet standard
- des cartouches d'extraction (f = 37 mm, h = 30 mm)
des tubes téflon
- du matériel courant de laboratoire

L'essai consiste à

- Placer environ 70 g pesés précisément d'échantillons préalablement concassés à 4 mm ou d'éprouvettes (stabilisation, solidification) de 20 mm² x 70 mm découpés à sec dans la cartouche d'extraction ;
- Mettre 300 ml d'eau déminéralisée dans le bouilleur ;
- Relier le bouilleur et l'alimentation en gaz par un tube téflon plongeant dans l'eau ;
- Mettre en fonctionnement les chauffe-ballons. Ajuster les débits de gaz à 2 l/h ;
- Changer les ballons et l'eau des Soxhlet à 2, 4, 8 et 10 jours ;
- Analyser les solutions pH, Eh et éléments concernés. Si les filtrats sont troubles, minéraliser les solutions avant analyses.

Les résultats sont donnés en mg d'éléments extraits par kg de mélange sec. Le traitement des données brutes en mg/L est fait comme suit :

$$\text{mg extraits/kg mélange sec} = \frac{x \cdot V}{m_0} \times 1\,000$$

x : concentration dans le lixiviat après reprise des sels en mg/L,

V : volume final du lixiviat après reprise des sels en L,

m₀ : poids sec de l'échantillon lixivié en g.

2.2. MISE EN OEUVRE DES MECANISMES – CHOIX DE FORMULATIONS

En fonction des paramètres décrits précédemment, complétés par l'aptitude du polluant à présenter des formes chimiques stables et insolubles ou des propriétés d'adsorption spécifiques avec certains supports, la recherche d'agents de stabilisation et l'établissement d'une formulation se fait en établissant des hypothèses de réactions chimiques, transformations, amenant l'élément à sa mobilité minimum. Une connaissance scientifique des produits de solubilité (K_s), de composés chimiques, ainsi que d'analogues minéraux naturels (minéralogie) est alors nécessaire.

L'appel à des diagrammes dit "pH – potentiel" est aussi utile afin d'appréhender quel est le milieu le plus favorable pour obtenir un composé chimique stable peu soluble.

Pour chaque type de mécanisme auquel on désire faire appel, des tests simples d'orientation sont entrepris pour évaluer leur efficacité. Ces essais consistent, dans des conditions de milieu adaptées (ratio liquide/solide, température, volume), à établir un mélange entre l'échantillon à stabiliser et un réactif (oxydant, réducteur, complexant, adsorbant,...) jusqu'à

obtenir la valeur du paramètre étudié (Eh, pH, stoechiométrie de réaction...). Il est généralement utile d'établir plusieurs points pour pouvoir analyser ensuite la réponse.

Une première évaluation de l'aptitude des formulations choisies à réaliser les mécanismes de rétention envisagés est effectuée au moyen de l'essai de lixiviation normalisé NF EN 12457-2, par comparaison de la fraction lixiviable en polluant du matériau issu de la formulation avec celle du sol initial.

Dans un deuxième temps, une évaluation sera faite, parmi les formulations présentant une diminution de la disponibilité des polluants dans les conditions de l'essai NF EN 12457-2, de la disponibilité des polluants avant et après traitement dans des conditions d'agression tenant compte de l'utilisation prévue du sol stabilisé. Cet essai devra permettre d'évaluer la stabilité de la rétention des polluants en fonction de la variation du principal phénomène agressif. Ainsi, on préconisera en règle générale, l'utilisation de l'essai PR NF EN 14429 (Juillet 2002) afin de comparer, sur la gamme de pH étudiée, l'évolution de la disponibilité du fait du traitement. Si le principal phénomène agressif à prendre en compte dans le scénario d'utilisation des sols stabilisés concerne les conditions oxydo-réductrices, l'essai sera mené au moyen du dispositif soxhlet d'étude de l'influence des conditions d'oxydo-réduction.

D'autres dispositifs d'essai méritent d'être développés. On se référera pour cela aux travaux de la commission AFNOR X 31 E concernant les procédures d'essai de lixiviation sur les sols.

2.2.1. OPTIMISATION DES FORMULATIONS – MONTAGE D'UN PLAN D'EXPERIENCE

Le protocole opératoire vise à faire une étude multi-paramétrique dans un domaine donné.

Généralement, les premiers facteurs étudiés sont ceux permettant d'établir une « formulation » à partir d'un certain nombre de réactifs.

Dans cette phase souvent l'objectif est de pouvoir optimiser le protocole d'essais en générant le moins d'essais possibles pour estimer la faisabilité d'une stabilisation sur un sol pollué.

La méthodologie par plans d'expériences a été utilisée pour cela. L'utilisation de matrices simples à trois paramètres permet de générer de 8 à 24 essais.

On cible généralement, les types d'additifs, les quantités mises en jeu, éventuellement l'ordre d'introduction, la durée des essais, l'énergie de mélange...

2.2.2. VALEURS "GUIDES"

La faisabilité du traitement est évaluée sur la base de l'aptitude des formulations, établies à partir d'une connaissance précise de la nature et de la forme chimique du polluant, à diminuer la disponibilité du polluant compte tenu des conditions prévisibles d'agression chimique du matériau traité.

De plus, il peut être envisagé, d'un point de vue "moral", que soient exclues les techniques de stabilisation ne conduisant à limiter la fraction de polluants résiduels disponibles que du fait d'une dilution dans une matrice quasi inerte. On proposera pour cela que le rapport de la masse de réactif mise en jeu à la masse sèche initiale de sol n'excède pas 0.33

3. Caractérisation en vue de l'évaluation des performances

Les performances de l'application d'un traitement par stabilisation physico-chimique doivent être jugées, en tenant compte des objectifs fixés, par comparaison des résultats d'analyses et essais obtenus sur le sol avant et après traitement.

4. Evaluation des performances

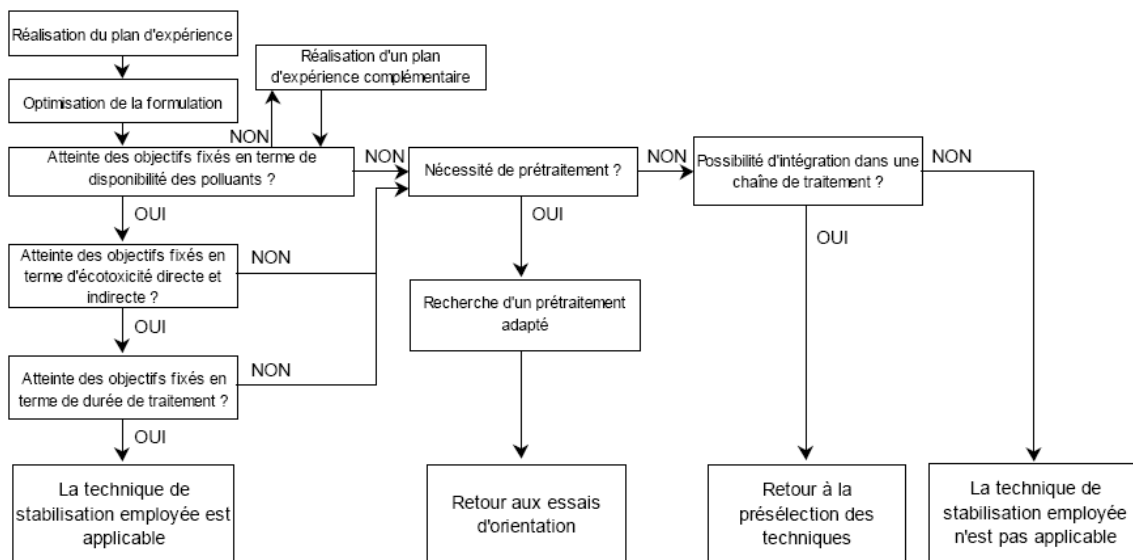


Figure 3 : Procédure d'essais d'évaluation des performances d'un traitement par stabilisation physico-chimique

4.1. OPTIMISATION DES FORMULATIONS

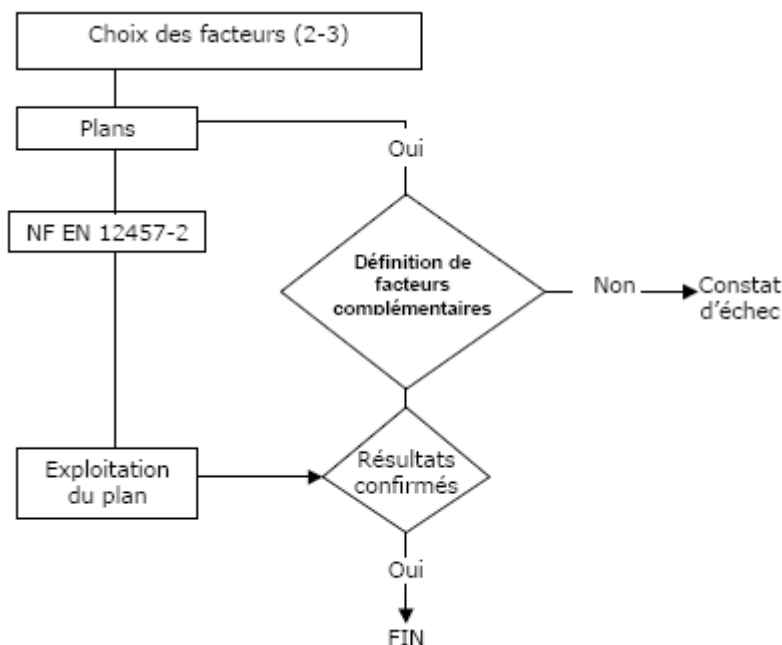
Sur la base des mécanismes envisagés dans le cadre des essais d'orientation, les formulations proposées nécessitent d'être optimisées en terme d'effet sur la disponibilité des polluants par les quantités de réactifs apportées. Dans l'objectif de minimiser le nombre d'essais, la méthodologie par plans d'expériences a été utilisée. L'utilisation de matrices simples à trois paramètres permet de générer de 8 à 24 essais.

On cible généralement : les types d'additifs, les quantités mises en jeu, éventuellement l'ordre d'introduction, la durée d'essais, l'énergie de mélange...

Les résultats de la stabilisation sont ensuite évalués à l'aide du test de lixiviation NF EN 12457-2. Ces résultats permettent d'exploiter statistiquement le plan, et d'optimiser (ou non) le domaine d'étude.

La mise en oeuvre est faite en malaxeur de laboratoire, dans des conditions d'agitation, de durée, de température adaptées.

Le système peut être amélioré de manière itérative suivant le schéma ci-après par la mise en oeuvre d'un plan d'expérience complémentaire basé sur d'autres mécanismes testés dans la phase d'orientation ou par l'application de dosages plus importants.



4.2. VALEURS "GUIDE"

À l'issue des essais de lixiviation suivant la méthode des plans d'expérience, l'évaluation des performances de la traitabilité par stabilisation physico-chimique est faite sur la base de la rétention du polluant, dans les conditions de l'essai de lixiviation normalisé, puis de la disponibilité des polluants, dans les conditions de l'essai le plus adapté.

5. Synthèse des résultats

Les résultats de faisabilité de ces techniques sur la base des essais d'orientation et de l'évaluation des performances du traitement par stabilisation physico-chimiques sont présentés selon le modèle de fiche ci-dessous.

DESCRIPTION DE LA PROBLEMATIQUE RENCONTREE ET DE L'USAGE PREVU	Typologie de pollution, caractéristiques du sol, du site, cibles à protéger, voies de transfert
OBJECTIFS DE REHABILITATION RECHERCHES	Réduction des risques sanitaires Réduction des risques environnementaux Réduction des nuisances et autres risques
RESULTATS DES ESSAIS D'ORIENTATION	<i>Passage à l'évaluation des performances</i> <i>Abandon de cette technique</i>
RESULTATS DE L'EVALUATION DES PERFORMANCES	<i>Technique applicable</i> <i>Technique non applicable</i>
COMPARAISON DES PERFORMANCES Teneur résiduelle / objectifs Concentration disponible / objectifs Ecotoxicité Aptitude à un support végétal / objectifs Durée de traitement / objectifs	
EQUIPEMENT COMPLEMENTAIRE NECESSAIRE (gestion des effluents)	
COMMENTAIRE	

6. Références

[1] Tessier A., Campbell P., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 7, pp. 844-851.

[2] Cornu S., Clozel B. (2000) : Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels : analyse critique - *Etude et Gestion des Sols*, 7, 3, pp. 179- 189