

TRAITEMENT PAR STABILISATION/SOLIDIFICATION À L'AIDE DE LIANTS HYDRAULIQUES DES BOUES ISSUES DES INDUSTRIES DE TRAITEMENT DE SURFACE PAR GALVANOPLASTIE

Mohamed Choura^{*,**}, Maïssoune Keskes^{**}, Jamel Rouis^{**}

^{*}Département des sciences de la terre, Sfax - Tunisie

^{**}Unité de recherche en géotechnique environnementale et matériaux civils, Sfax - Tunisie

Les travaux réalisés concernent le traitement des boues solides contaminées issues des industries de traitement de surface par galvanoplastie. Le procédé consiste en un traitement de stabilisation/solidification à l'aide d'un liant hydraulique dans le but de diminuer la surface à travers laquelle se font les transferts ou les pertes de polluants et de limiter la solubilité et/ou la mobilité des constituants. En fait, l'idéal serait un traitement qui rendrait cette boue totalement inoffensive en transformant les produits dangereux en produits pas ou peu toxiques. La boue, après homogénéisation, est malaxée avec une quantité de ciment et l'eau qui correspond à la formulation testée. La pâte lisse ainsi obtenue sert pour la réalisation d'éprouvettes normalisées sur lesquelles sont effectués, après 28 jours de prise, les tests de lixiviation et les mesures de résistances à la compression.

La stabilisation/solidification adsorbe physiquement, encapsule ou change la forme physico-chimique du polluant, en formant un produit plus stable. Les concentrations de polluants largués dans la boue traitée sont plus faibles.

The achieved works concern the treatment of strong contaminated mud originating from the industry of surface treatment by electroplating. The procedure consists in a Stabilisation/Solidification treatment with the help of hydraulic binding for the purpose of decreasing the surface through which pollutant transfers or losses are made and limiting the solubility and/or the mobility of the constituents. In fact, the ideal think would be a treatment that would make this mud completely innocuous by transforming the dangerous products into less toxic ones. The mud passes after homogenisation to mixing with an amount of cement and water corresponding to the tested formulation. The thus gotten smooth dough will serve for the realisation of normalised test tubs on which, after 28 days of hardening, tests of lixiviation and measures of compression resistance are carried out.

The Stabilisation/Solidification adsorbs physically, traps or changes the physico-chemical shape of the pollutant by forming a more stable product. The concentrations of pollutants in the treated mud are weaker.

INTRODUCTION

Le secteur de la protection de l'environnement et de l'aménagement du territoire en Tunisie connaît une évolution remarquable, en faveur des réalisations accomplies jusqu'à présent. En témoigne, notamment, les indicateurs enregistrés, dans les domaines de l'assainissement urbain, de l'aménagement du territoire et des énergies renouvelables, dans le cadre du IX^e plan de développement économique et social.

Le chemin est encore difficile et la question de la protection de l'environnement commande à tous de déployer davantage d'efforts pour atteindre les objectifs fixés dans le cadre d'un développement durable: répondre aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures et à répondre à un développement économiquement efficace, socialement équitable et écologiquement soutenable.

Face aux quantités des rejets industriels, les décisions politiques partout dans le monde ont tranché pour diminuer les volumes de déchets à stocker; ils doivent être limités au strict minimum. Mais, quelles que soient les performances actuelles ou futures de nos procédés, il restera un résidu dont personne ne voudra et il faudra bien l'"éliminer" dans une décharge. La législation impose une diminution maximale de la quantité de résidus c'est à dire une concentration des produits polluants qui seront, pour l'essentiel des métaux lourds toxiques. Cette même législation précise quels sont les déchets admissibles et les conditions de stockage.

En matière des déchets solides, la politique nationale est en cours de mise en place et la Tunisie a mis en priorité la gestion rationnelle des déchets, les défis sont nombreux et les effets des actions en ce domaine ne se manifestent qu'à moyen et long terme. Pour ces raisons, les autorités ont mis en vigueur une stratégie à long terme et un plan d'action à travers la création de cadres législatif, financier, juridique et technologique indispensables pour assurer une gestion rationnelle et durable dans le domaine de déchets solides.

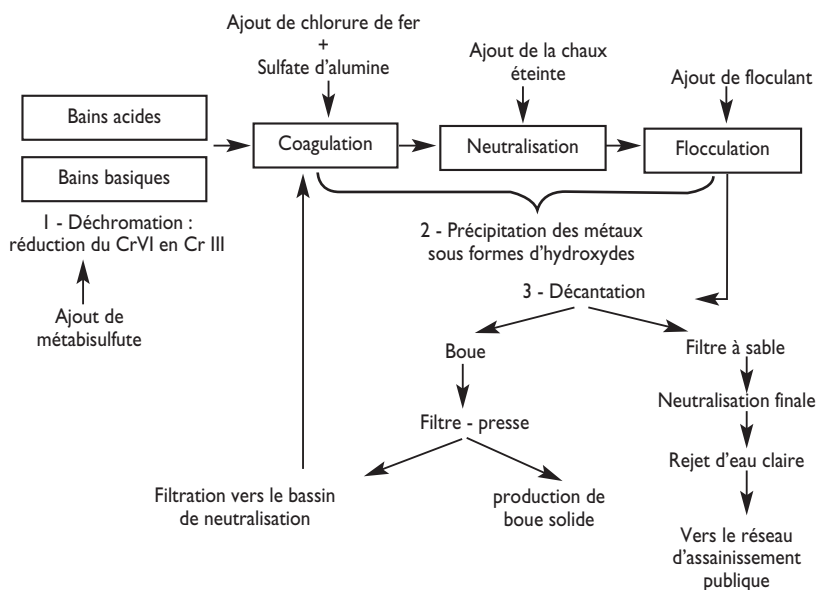


Figure 1 : Chaîne de traitement des eaux résiduaires d'industrie de zingage électrolytique

La réglementation préconise, et même impose, le concept de la double barrière entre les déchets et l'environnement. La première est constituée par la décharge elle-même, la deuxième est obtenue par le traitement des déchets en vue de minimiser les possibilités de transfert des polluants (confinement, traitement par solidification, traitements thermiques, physico-chimiques, biologiques). Parmi les possibilités qui s'offraient, nous avons choisi une technique susceptible de répondre à nos questions: traitement "S/S" de stabilisation/solidification au moyen de liants hydrauliques dont nous présentons les principes.

CADRE D'ÉTUDE, PROBLÉMATIQUE ET MÉTHODES

Cadre d'étude

Il nous a fallu, pour les besoins de l'étude choisir un déchet répondant à ces exigences imposées par la réglementation. Nous sommes arrêtés sur les boues contaminées issues des industries de traitement de surfaces dont les quantités générées représentent à elles seules 68 % de la quantité totale des déchets industriels spéciaux (DIS) par an en Tunisie. De plus, la société des ateliers mécaniques industriels rencontrant des problèmes relativement importants avec ce type de déchet, a souhaité faire réaliser une étude sur ces boues.

Méthodologie

L'approche méthodologique adoptée est basée dans un premier temps, sur la réalisation de deux séries de lixiviations sur un échantillon considéré représentatif et

homogène. La première est réalisée dans le but de caractériser la boue homogénéisée avant traitement. La deuxième a pour but de vérifier le comportement de la boue après traitement.

Dans un deuxième temps, nous avons comparé les résultats des analyses obtenues avant et après traitement.

Analyse et caractérisation de la boue industrielle contaminée

Ce type de boue contaminée produite en grande quantité (1 m³/jour), est issue du traitement des eaux résiduaires des bassins de traitement de surface par zingage électrolytique d'articles de quincaillerie.

Il s'agit d'une chaîne de traitement physico-chimique des

effluents liquides en appliquant des méthodes permettant de séparer les eaux chromées, acides, et alcalines mélangées, selon trois étapes (déchromatation, précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes et décantation) illustrées par la figure 1.

Échantillonnage:

Nous avons effectué un carottage manuel et à l'air libre, d'éprouvettes cylindriques conformément à la norme Afnor X 31-211 (diamètre = 4 cm, h = 8 cm).

Les échantillons sont pris durant une période de trois mois. Chaque échantillon contient, et en moyenne, dix-sept éprouvettes. Les éprouvettes sont prises en plusieurs points du tas de boue sous le filtre-pressé. Ces échantillons sont ensuite séchés à t = 105 °C et broyés (Ø = 100 µm).

Caractérisation:

Nous avons pris un aliquot représentatif des échantillons prélevés et que nous avons séché, finement broyé et homogénéisé en laboratoire.

Sur cet échantillon solide, nous avons réalisé des analyses physiques (détermination de la teneur en eau libre après séchage à une température t = 105 °C, de la masse volumique, de la matière sèche et résidu calciné après 2 heures de calcination à t = 550 °C et de siccité après chauffage à t = 1100 °C).

Les analyses chimiques (pH, DCO, DBO, dosage des métaux lourds, métaux alcalins...) ont été effectuées aussi bien sur le lixiviat de cet échantillon (réalisé selon la norme Afnor X 31-210) que sur le produit de l'attaque acide de ce dernier pour mettre en évidence les éléments insolubles qui peuvent exister dans la boue solide.

Essais préliminaires de traitement de la boue par stabilisation/solidification à l'aide de liants hydrauliques

Principe :

Les liants hydrauliques sont des matériaux qui ont la propriété d'acquérir une structure solide lorsqu'ils sont hydratés. Ils peuvent ainsi fixer les métaux par adsorption ou complexation d'où leur immobilisation.

Mode de confection des éprouvettes :

Deux types de ciments : CPA 42,3 et HRS I (classe I) ont été utilisés. Nous avons confectionné des éprouvettes normalisées ($\varnothing = 4$ cm, $h = 8$ cm) et selon différentes formulations de S/S comportant chacune une quantité constante de l'échantillon représentatif (500 g) avec un pourcentage varié de ciment allant de 50 à 160 %.

La valeur du rapport $R = \frac{E}{C+B}$ a été fixée à 0.5 (E = eau; C: ciment; B: boue).

Les différentes formulations mises en œuvre sont illustrées dans le tableau 1. Les différentes étapes du protocole sont illustrées par la figure 2.

Après 28 jours de prise, ces éprouvettes cylindriques ser-

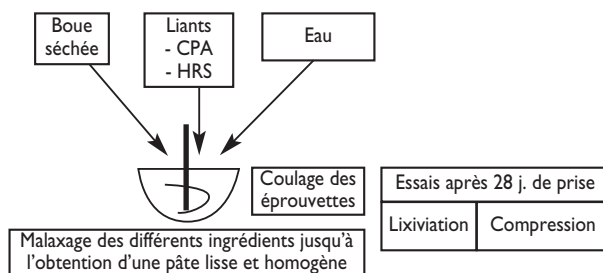


Figure 2 : Protocole expérimentale des essais de stabilisation/solidification (principe d'élaboration des éprouvettes)

viront pour les mesures de résistance mécanique à la compression à l'aide d'une presse tri-axial et pour les tests de lixiviation selon la norme Afnor X 31-211 afin de vérifier le comportement des polluants dans la matrice solide et de déterminer la formulation la plus stabilisante.

RÉSULTATS

Caractérisation de la boue

Les résultats de la caractérisation physique sont représentés par le tableau 2. La boue originelle est très riche en eau, ce qui explique sa faible densité après séchage à $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle présente une siccité de 35 %.

Tableau 2 : Caractérisation physique de la boue homogénéisée

Caractéristiques	Masse volumique (g/cm^3)	Teneur en eau W %	Matière sèche %	Siccité
Moyenne	$1,17 \pm 0,01$	$74,36 \pm 0,01$	$25,63 \pm 0,01$	$34,33 \pm 0,01$

Résultats des dosages effectués sur des échantillons de lixiviats :

Les résultats sont présentés dans les tableaux 3 et 4. Les éluats de la boue (obtenus selon la norme Afnor X 31-210), sont très concentrés en chlorures et en chrome. Le rapport DCO/DBO $> 3,5$ indique que la matière organique présente dans la boue est non biodégradable.

Résultats des dosages effectués sur des échantillons de boue solide (tableau 5) :

Le zinc est l'élément le plus présent (plus que 50 % de la charge métallique est constituée par le zinc). La boue solide est concentrée en métaux lourds toxiques (Cr, Zn, Mn) et en chlorures. Elle est riche également en sulfates et métaux alcalins.

Cette boue est donc basique, nocive et toxique par sa

Tableau 1 : Formations testées pour chaque type de ciment

Taux en liant (%)	Quantité de boue sèche (g)	Quantité de liant (CPA ou HRS) (g)	Quantité d'eau (ml)			Temps de malaxage (min.)	Temps de vibration (min.)	Nombre d'éprouvettes
			R = 0,4	R = 0,45	R = 0,5			
50	500	250	300	337,5	375	3	I	36
60	500	300	320	360	400	3	I	36
70	500	350	340	382,5	425	3	I	36
80	500	400	360	405	450	3	I	36
90	500	450	380	427,5	475	3	I	36
100	500	500	400	450	500	3	I	36
110	500	550	420	472,5	525	3	I	36
120	500	600	440	495	550	3	I	36
130	500	650	460	517,5	575	3	I.	36
140	500	700	480	540	600	3	I	36
160	500	800	520	585	650	3	I	36

Tableau 3 : Résultats des dosages de métaux lourds, des métaux alcalins, des chlorures et des sulfates dans les échantillons de lixiviats des échantillons de la boue homogénéisée

Échantillon	pH	Dosage de méaux lourds, des métaux alclins, des chlorures et des sulfates sur les échantillons de lixiviats							
		Zn ²⁺	Cr ³⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Moyenne	7,75	1,31 ± 0,01	27,18 ± 0,01	67,30 ± 0,01	112,7 ± 0,01	45,4 ± 0,01	41,8 ± 0,01	310 ± 0,01	1,02 ± 0,01

Tableau 4 : Résultats des dosages des nitrates, nitrites de DCO et de DBO dans les lixiviats des échantillons de la boue homogénéisée

Éch	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	DCO (mg/l)	DBO (mg/l)	DCO/DBO
Moyenne	24,05 ± 0,01	10,66 ± 0,01	341,5 ± 0,01	5 ± 0,01	68,3 ± 0,01

Tableau 5 : Résultats de dosages des métaux lourds, des métaux alcalins, des sulfates et des chlorures dans les échantillons de boue homogénéisée

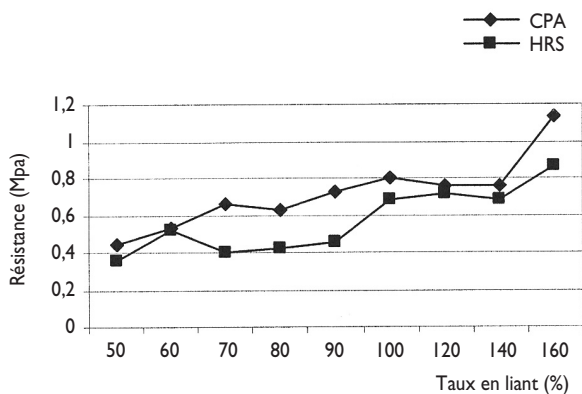
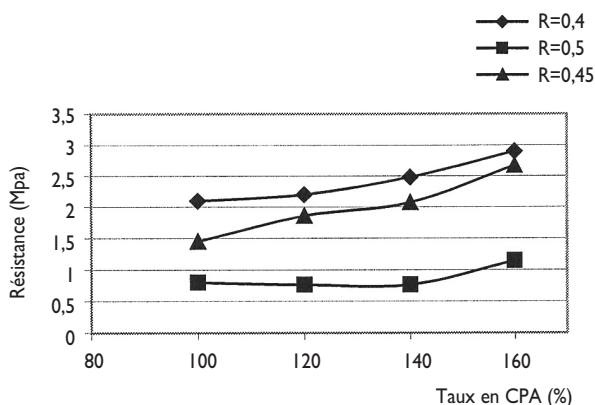
Éch	Dosage de méaux lourds, des métaux alclins, des chlorures et des sulfates dans la boue solide (ppm)										
	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	CU ²⁺	CA ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
Moyenne	81666,71 ± 0,01	34266,71 ± 0,01	17542,22 ± 0,01	1480 ± 0,01	52 ± 0,01	142667 ± 0,01	24933,32 ± 0,01	13666,72 ± 0,01	508 ± 0,01	3712,51 ± 0,01	24272,62 ± 0,01

composition importante en métaux lourds qui dépasse les normes de rejet des DIS stabilisés. D'autre part, elle est non biodégradable (DCO/DBO > 3,5). D'où la nécessité de son traitement avant stockage.

Vérification du comportement des polluants dans la matrice solide après traitement par la technique S/S

Comportement mécanique: tests de la résistance mécanique à la compression après 28 jours de prise:
L'évolution de cette résistance en fonction du dosage en liant pour R = 0,5 est présentée par la figure 3. La comparaison de l'évolution de la résistance à la compression en fonction du dosage en CPA pour les trois ratios, est montrée par la figure 4.

Les meilleurs résultats sont obtenus par les forts pourcentages en liants. Cependant la valeur (1 MPa) requise pour la mise en décharge de classe I des déchets industriels spéciaux stabilisés (d'après la norme française), n'est obtenue qu'à 160 % de ciment CPA si on travaille avec R = 0,5. Alors que pour CPA avec R = 0,4; cette

**Figure 3 : Évolution de la résistance à la compression en fonction du taux en liant (à 28 jours avec R=0,5)****Figure 4 : Évolution de la résistance à la compression en fonction du taux en CPA (à 28 jours avec R=0,5 ; R=0,45 ; R=0,4)**

valeur dépasse 2 MPa dès la formulation 100 % de liant. Avec le ciment HRS la résistance ne dépasse pas 0,87 MPa pour l'ensemble des formulations.

Il s'avère ainsi que la résistance des solidifiants n'est pas très satisfaisante par l'utilisation de HRS.

D'après la figure 4 on peut déduire que la résistance souhaitée peut être obtenue avec 100 % de CPA à condition que le rapport R soit compris entre 0,5 et 0,45.

Comportement à la lixiviation: relargage des polluants

Pour vérifier le comportement des polluants dans la matrice solide au niveau des éprouvettes traitées et pour déterminer la formulation la plus efficace, nous avons cherché sur les lixiviats des éprouvettes de boue traitée, les mêmes éléments que nous avons détecté dans la boue avant traitement (tableaux 6, 7 et 8).

Les concentrations de tous ces éléments sont moins importantes que celles trouvées sur les lixiviats avant traitement. Ces concentrations sont d'autant plus faibles que le pourcentage de dosage en liant est fort.

Tableau 6 : Résultats de dosages des chlorures, sulfates, nitrates, nitrites, DCO et DBO effectués sur les éprouvettes de boue traitée par le ciment HRS avec R = 0,5

Taux en liant (%)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	DCO (mg/l)	DBO (mg/l)
HRS 100	140,8	0,3	10	2	542	2
HRS 120	128	0,25	6	1,6	523	1
HRS 140	38,4	0,22	2,6	1,1	322	0
HRS 160	64	0,09	0,35	0,55	336	0

Tableau 7 : Résultats de dosages des chlorures, sulfates, nitrates, nitrites, DCO et DBO effectués sur les éprouvettes de boue traitée par le ciment CPA avec R = 0,4

Taux en liant (%)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	DCO (mg/l)	DBO (mg/l)
CPA 100	51,2	0,52	6,6	1,94	601	1
CPA 120	64	0,34	3,1	1,3	355	0
CPA 140	64	0,28	1,32	0,87	194	0
CPA 160	38	0,2	0,3	0,5	184	0

Les sulfates sont retenus essentiellement par HRS.

Les variations des concentrations en ces éléments sont données par les figures 6 à 11. Nous avons remarqué que les concentrations en métaux lourds, pour les trois dosages, diminuent en fonction des taux en liants. Elles sont moins importantes que celles trouvées dans le lixiviat de boue avant traitement. La concentration en chlorures diminue en fonction du taux en liant. Les concentrations les moins importantes sont obtenues par la formulation CPA avec R = 0,4.

C'est la formulation CPA avec R = 0,4 qui nous a permis une meilleure rétention des métaux alcalins. Les faibles concentrations en potassium sont obtenues par les forts pourcentages en liants. Cependant, la concentration en potassium demeure élevée.

La concentration minimale du potassium (50 mg/l) dépasse la concentration trouvée dans les lixiviats de boue non traitée

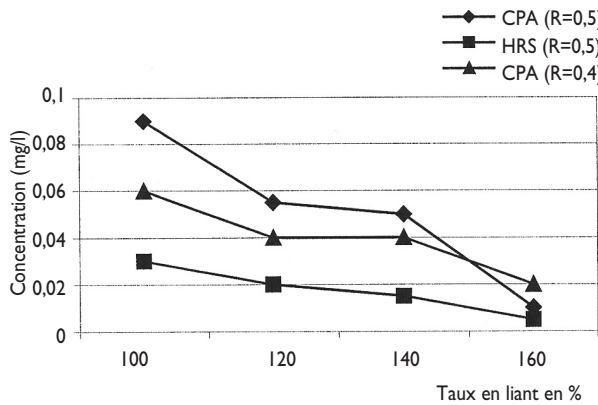


Figure 5 : Variation de la concentration en zinc dans le lixiviat de la boue traitée en fonction du taux de liant

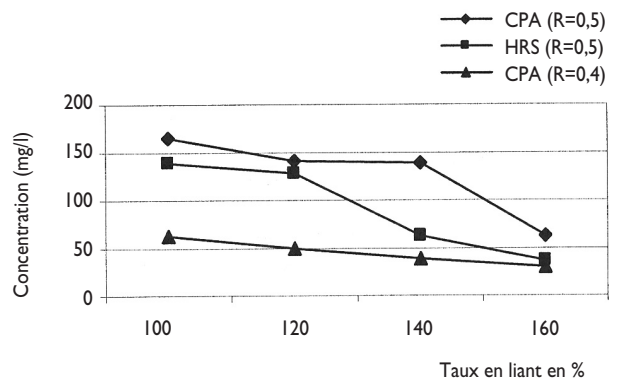


Figure 7 : Variation de la concentration en chlorures dans le lixiviat de la boue traitée en fonction du taux de liant

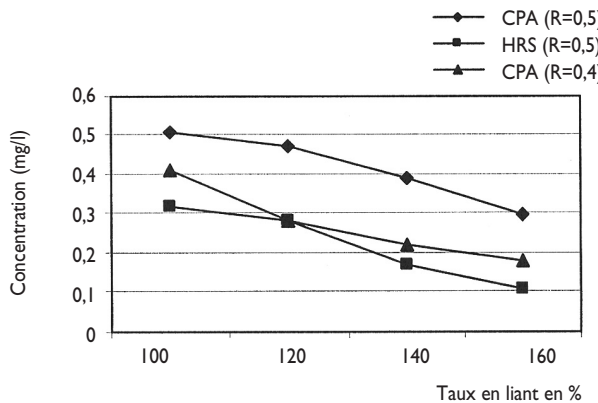


Figure 6 : Variation de la concentration en chrome dans le lixiviat de la boue traitée en fonction du taux de liant

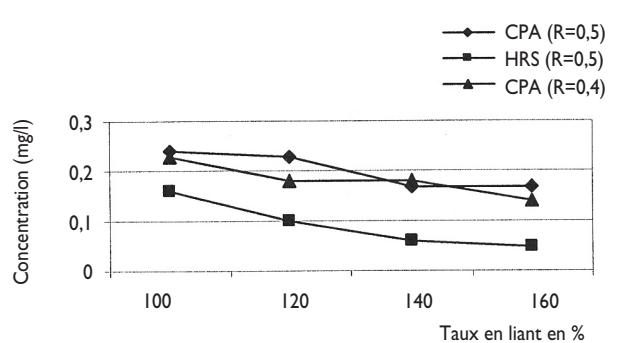


Figure 8 : Variation de la concentration en magnésium dans le lixiviat de la boue traitée en fonction du taux de liant

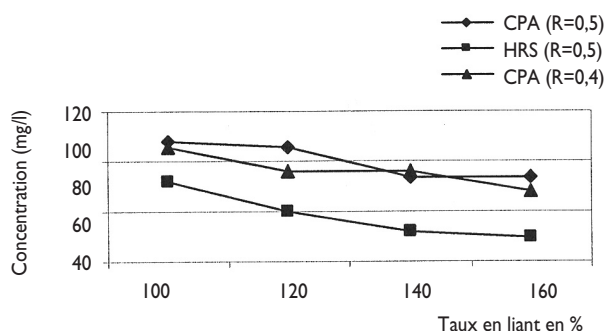


Figure 9 : Variation de la concentration en sodium dans le lixiviat de la boue traitée en fonction du taux de liant

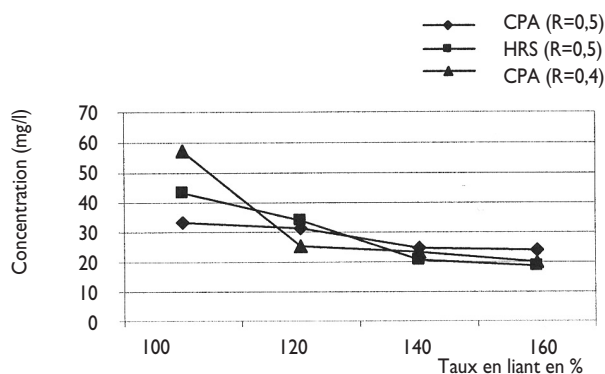


Figure 10 : Variation de la concentration en calcium dans le lixiviat de la boue traitée en fonction du taux de liant

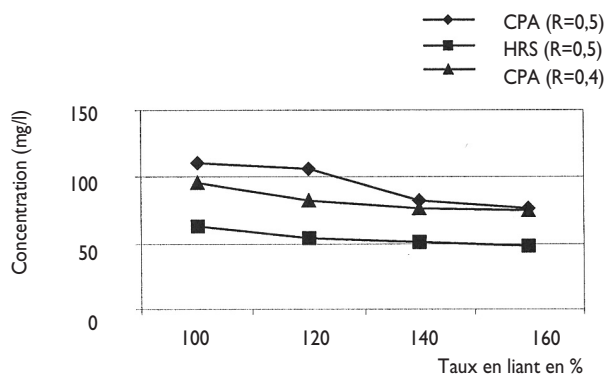


Figure 11 : Variation de la concentration en potassium dans le lixiviat de la boue traitée en fonction du taux de liant

(41 mg/l). La seule explication possible est que ce dernier semble provenir de la composition du ciment.

CONCLUSIONS

À l'issue de cette étude, le procédé "S/S" de stabilisation/solidification à l'aide de liants hydrauliques semble tout à fait apte à traiter les boues contaminées issues

d'industrie de traitement de surface par galvanoplastie. Il permet de réduire considérablement la fraction lixiviable par l'eau et de retenir les polluants métalliques. En effet, ce procédé nous a permis d'immobiliser la majorité des métaux lourds contenus dans ces boues, essentiellement le zinc (fixation de 98 %). Par contre, le chrome semble, selon les résultats obtenus, poser le principal problème : bien que sa fixation soit de 99 %, sa concentration dans les lixiviats des éprouvettes de boue traitée (0,5 ppm) est encore cinq fois plus importante que celle fixée par la norme tunisienne de rejet dans les réseaux d'assainissement publique (0,01 ppm).

Au niveau des métaux alcalins, ce procédé a permis de retenir essentiellement le Mg (rétention de 99,9 %). Il s'avère aussi que la formulation testée à l'aide de CPA 42,3 avec ($R = 0,4$) est intéressante. Cette dernière a abouti à des résultats satisfaisants en retenant presque totalement le zinc et le magnésium. Même au niveau de la résistance mécanique, les valeurs obtenues par cette formulation sont élevées.

Le sodium et le potassium constituent un excellent moyen de connaître l'effet de la matrice [Makay et Emery, 1992], car ils diffusent très facilement et ne restent dans aucune des réactions de la prise [Maraval, S. 1994]. Les résultats obtenus concernant essentiellement le potassium sont peu concluants pour les deux types de ciments utilisés avec les différentes formulations testées (le potassium n'est cependant pas considéré comme un polluant nuisible pour l'environnement). L'augmentation de la concentration en potassium dans les lixiviats de boue traitée ne peut d'ailleurs provenir que du ciment.

D'autres types de ciment peuvent être utilisés tels que des ciments aluminés qui ont des capacités de rétention des polluants métalliques (par intégration dans la matrice d'aluminates hydratés) et des sels solubles (piégeages physique ou chimique) supérieures à celles des ciments plus classiques à base de silicates [Mashni, C. 1994]. Mais un matériau obtenu à base de ciment aussi efficace soit-il est un milieu poreux et contenant des phases solubilisables à long terme lorsqu'il est soumis à l'agression des eaux. Le risque de mobilisation des polluants doit donc être évalué avec précaution et l'étude du comportement à long terme de ces matériaux reste encore un domaine de recherches nécessaires

Mohamed Choura*,**

*Département des sciences de la terre, Faculté des Sciences de Sfax - Tunisie
E-mail : Mohamed.Choura@fss.rnu.tn

Maïssoune Keskes ; Jamel Rouis****

**Unité de recherche en Géotechnique environnementale et matériaux civils, École nationale d'ingénieurs de Sfax - Tunisie.
E-mail : Jamel.Rouis@enis.rnu.tn

Remerciements

Les auteurs remercient Messieurs Hdidier Abdennadher et Walid Kammoun des Ateliers Mécaniques Industriels pour leur participation à ce travail.