



HAL
open science

Les polysulfures : réactif d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques

Eric Meux

► **To cite this version:**

Eric Meux. Les polysulfures : réactif d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ030S . tel-01776114

HAL Id: tel-01776114

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776114>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Vb 81626.

UNIVERSITE DE METZ

U.F.R Sciences Fondamentales
et Appliquées

THESE

présentée devant l'Université de Metz
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
(Mention Chimie Minérale et Analytique)

par

Eric MEUX

**LES POLYSULFURES :
REACTIF D'INERTAGE DES METAUX LOURDS
DANS LES DECHETS SIDERURGIQUES**

Soutenue le 30 septembre 1994 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président :

MULLER Jean-François

Examineurs :

BESSIERE Jacques (Rapporteur)
LEROY Maurice (Rapporteur)
KLEIN Francis
LECUIRE Jean-Marie (Directeur de thèse)
ROGALSKI Marek
STEINMETZ Jean

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19940905
Cote	S/M3 94/30
Loc	Magasin

A mes parents

A Christel

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux de l'Université de Metz en collaboration avec le Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Jean-Marie LECUIRE, directeur du LEM, qui m'a accueilli dans son laboratoire, initié à la recherche en me faisant bénéficier de toute son expérience et qui a toujours suivi de très près mes travaux en faisant preuve d'une extraordinaire disponibilité.

Je remercie vivement Monsieur Jean-François MULLER, Professeur à l'Université de Metz de me faire l'honneur de présider mon jury de thèse.

Monsieur Jacques BESSIERE, Professeur à l'Université de Nancy, à qui je dois ma découverte de l'électrochimie, a accepté d'être l'un de mes rapporteurs. Je voudrais qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Monsieur Maurice LEROY, Professeur à l'Université de Strasbourg a également accepté de consacrer son temps et ses compétences pour juger mon travail et je l'en remercie sincèrement.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Francis KLEIN, adjoint au directeur du LECES, initiateur de ce travail, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Marek ROGALSKI, Professeur à l'Université de Metz et directeur du LTAC pour les conseils qu'il a su me prodiguer et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet en acceptant d'être membre de mon jury.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean STEINMETZ, Professeur à l'Université de Nancy qui, après m'avoir indiqué la bonne voie (celle du LEM), a consenti à participer à ce jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à la petite équipe du LEM et en premier lieu à Clotilde BOULANGER, Maître de Conférences à l'Université de Metz, agréable et charmante collègue de travail qui m'a toujours aidé, conseillé et apporté son soutien quand cela était nécessaire. Je joins à ces remerciements Pierre, Pascal et Nicolas, toujours prêts à apporter de l'aide à l'un de leurs amis. Tous les membres du LEM sont responsables d'une ambiance hors du commun où le travail de recherche a toujours été effectué dans la joie et la bonne humeur.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Richard PAZDEJ, Ingénieur LECES et responsable du service sols/déchets qui m'a fait confiance pour mener à bien ce travail de recherche.

Je remercie chaleureusement Mademoiselle Véronique SCHLOUPT, technicienne au LECES pour sa collaboration et pour avoir facilité mes recherches bibliographiques.

Je tiens à remercier les membres du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy I et en particulier Messieurs François JEANNOT, Alain KOHLER et Pascal LAMESLE pour l'aide qu'ils m'ont apporté. J'associe également à ces remerciements Mademoiselle Catherine MATTHIEU.

Enfin je remercie Messieurs Christian SCHWENDIMANN, Ingénieur à SOLLAC Florange et Etienne MORIN, technicien au Laboratoire d'Ecologie de l'Université de Metz pour leur contribution à ce travail.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : PRESENTATION GENERALE DES PROCÉDE DE GESTION DES DECHETS</u>	
I - LES DECHETS INDUSTRIELS	3
II - LE PROBLEME DES METAUX LOURDS	3
A) - Introduction	3
B) - Toxicité	4
III - TRAITEMENT DES METAUX LOURDS	5
A) - Effluents liquides	5
1) PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES CLASSIQUES.....	5
a) La précipitation.....	5
α) <i>Précipitation aux hydroxydes</i>	5
β) <i>Précipitation aux carbonates</i>	5
γ) <i>Précipitation aux sulfures</i>	6
δ) <i>Nouvelles techniques de précipitation</i>	6
* <u>Co-précipitation avec l'oxyde ferrique</u>	7
* <u>Co-précipitation aux polymères chélatants</u>	7
* <u>Précipitation aux sulfures organiques</u>	7
* <u>Réduction par les borohydrures</u>	7
b) L'échange d'ions.....	7
c) L'électrolyse.....	8
d) L'adsorption.....	8
2) PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES NOUVEAUX.....	8
a) L'osmose inverse.....	8
b) L'électrodialyse.....	9
c) Les membranes liquides.....	9
3) PROCEDES BIOLOGIQUES.....	10
a) La biosorption.....	10
b) L'accumulation intracellulaire.....	11
c) L'accumulation exocellulaire.....	11
α) <i>Précipitation biologique des phosphates</i>	11
β) <i>La sulfato-réduction biologique</i>	11
B) Déchets solides et boues - Procédé de solidification / Stabilisation	12
1) GENERALITES.....	12
2) PROCEDES DE SOLIDIFICATION/STABILISATION.....	12
a) Les absorbants.....	13
b) Les liants hydrauliques.....	13
α) <i>Les liants à base de ciment</i>	13

β) Liants à base de chaux	14
g) Autres liants utilisables pour la solidification/stabilisation	15
c) Les polymères thermodurcissables	15
d) Les résines thermoplastiques	16
e) La vitrification.....	16
f) Les vitrocéramiques.....	17
g) Les céramiques	17
h) L'encapsulation	18
3) CHOIX D'UN PROCEDE	18
4) INDUSTRIE DE LA SOLIDIFICATION/STABILISATION.....	20
a) La vitrification.....	20
b) Procédés à base de liants hydrauliques.....	21
α) Procédé CHEMFIX	21
β) Procédé ECOFIX-ASHROCK (SARP)	21
γ) Procédé SOLIROC	21
δ) PETRIFIX.....	22

IV - CARACTERISATION DES DECHETS ET NORMES

A) - Introduction	23
B) - Tests de simulation	24
1) ETATS-UNIS.....	24
2) JAPON.....	25
C) - Tests conventionnels	26
1) ALLEMAGNE	26
2) FRANCE.....	27

V - LES DECHETS SIDERURGIQUES.....

A) Les différentes formes de déchets	29
B) Formes minéralogiques des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques	31
C) Traitement des déchets	32
1) VALORISATION	32
a) Boues de haut-fourneau et convertisseur	32
α) L'hydrocyclonage des boues.....	32
β) Traitement de dézingage par voie thermique	33
b) Poussières de four électrique et de convertisseur AOD	34
α) Valorisation des poussières contenant zinc et plomb	34
β) Valorisation des poussières contenant du nickel et du chrome.....	35
c) Boues de traitement de surface	36
2) INERTAGE	36
a) Brevet Daïdo Tokushuko KK (1981)	36
b) Brevet Daïdo Tokushuko KK (1984)	37
c) Brevet Daïdo Tokushuko KK (1985)	37

VI - BILAN GENERAL DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

37

CHAPITRE II : LES POLYSULFURES

I - PRESENTATION	38
II - SYNTHESE	38
III - METHODE DE CONTROLE	39
A) - Choix de la méthode	40
B) - Techniques expérimentales	40
C) - Allure des courbes de titration et exploitation	40
IV - ETUDE QUANTITATIVE DES MODES DE SYNTHESE	44
A) - Dismutation du soufre	44
1) MILIEU NAOH.....	44
a) Contrôle du procédé.....	44
b) Contrôle des polysulfures	45
c) Optimisation.....	45
d) Obtention de solutions très concentrées.....	46
2) DISMUTATION DU SOUFRE EN MILIEU $Ca(OH)_2$	47
a) Contrôle de la réaction	47
b) Contrôle de la nature des polysulfures	47
3) AUTRES MILIEUX BASIQUES ENVISAGES	48
a) Etude qualitative	48
b) Etude quantitative	49
α) milieu phosphate.....	49
β) milieu silicate	50
B) - Synthèse de polysulfures par réaction entre S^0 et S^{2-}	50
1) ETUDE INITIALE	50
2) RECHERCHE D'UNE METHODE DE SYNTHESE PAR MECANO CHIMIE.....	52
a) Mode opératoire.....	52
b) Contrôle.....	52
c) Extension	52
V - STABILITE DES SOLUTIONS DE POLYSULFURES	53
A) - Solution de Na_2S_4	54
B) - Solution de CaS_4	56
C) - Solution de Na_2S_4 mécano formé	57
D) - Effet de la température sur la stabilité des polysulfures	58
VI - BILAN	59

CHAPITRE III : ETUDE DE LA SULFURATION DES DIFFERENTES FORMES MINERALOGIQUES DU ZINC

I - DESCRIPTION DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	60
A) - Contrôle des solutions de polysulfures.....	60
B) - Suivi du taux de sulfuration du zinc.....	61
II - ETUDE CINETIQUE.....	61
A) Etude du composé de référence $ZnCO_3$	61
B) - Etude du composé de référence ZnO	68
C) - Cas de $ZnFe_2O_4$ et de $Zn_xFe_{3-x}O_4$	71
D) - Etude du composé de référence Zn^0	72
1) ACTION DE S_x^{2-} SUR LE METAL.....	72
2) CONTROLE MEB.....	73
3) MISE EN EVIDENCE CHIMIQUE DE LA PRESENCE DE ZNS.....	74
E) - Etude de la sulfuration d'un échantillon synthétique.....	76
III - CONCLUSION.....	80

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE DE DEUX ECHANTILLONS DE REFERENCE DE POUSSIERS D'ACIERIE

I - L'ECHANTILLON 92 C2.....	81
A) - Origine.....	81
B) - Composition chimique.....	81
C) - Etude radiocristallographique.....	82
D) - Etude en microscopie électronique à balayage.....	83
II - INERTAGE A FROID.....	87
A) - Protocole expérimental.....	88
B) - Résultats et discussion.....	88
III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	90
A) - Protocole expérimental.....	90
B) - Résultats et discussion.....	90
C) - Influence de la concentration en S_x^{2-} sur l'inertage à chaud.....	91
IV - ASPECT CINETIQUE GLOBAL.....	92
A) - Inertage à température ambiante.....	92
B) - Inertage aux différentes températures.....	96
C) - Etude complémentaire.....	100
1) ETUDE RX.....	100
2) ETUDE MEB.....	101

V - CONCLUSION	102
----------------------	-----

CHAPITRE V : VERS L'OPTIMISATION D'UN PROCEDE D'INERTAGE

I - INERTAGE A CHAUD	103
A) - Introduction	103
B) - Protocole expérimental	104
C) - résultats	105
1) POUSSIERES D'ACIERIE ELECTRIQUE	105
a) Echantillon 92 C2	105
b) Echantillon 92 C1	107
c) Echantillon 93 C7	108
d) Echantillon 93 C8	110
e) Echantillon 93 C10	111
f) Bilan de l'inertage des poussières d'aciérie électrique	112
2) AUTRES DECHETS SIDERURGIQUES	113
a) Boue de haut-fourneau 92 C12	113
b) Boue de convertisseur 93 C1	115
D) - Conclusion	118
1) CONVERTISSEURS	118
2) FOURS ELECTRIQUES	118
II - INERTAGE A FROID	119
A) - Introduction	119
B) - Protocole expérimental	120
C) - Résultats	120

CHAPITRE VI : CARACTERISATION DES DECHETS PAR LES TESTS DE LIXIVIATION

I- INTRODUCTION	123
II - CARACTERISATION DES DECHETS BRUTS	123
A) - Test DIN 38-414	123
B) - Test AFNOR X31-210	123
C) - Discussion	124
1) REPRODUCTIBILITE	124
2) INFLUENCE DES POLLUANTS ORGANIQUES SUR LES TESTS DE LIXIVIATION	126
a) Dégraissage des échantillons	127
b) Conséquence sur la lixiviation	127
3) ROLE DU PH DANS LES TESTS DE LIXIVIATION	128
4) BILAN GLOBAL SUR LES TESTS NORMES	133

III - APPROCHE DE NOUVEAUX PROTOCOLES DE CONTROLE.....	135
A) - Lixiviation aqueuse à ébullition.....	135
B) - Percolation sur colonne	137
C) - Lixiviation à pH contrôlé	138
1) LIXIVIATION A TEMPERATURE AMBIANTE	144
2) LIXIVIATION PRATIQUEE A CHAUD	145

CHAPITRE VII : CONTROLE DE L'INERTAGE

I - INTRODUCTION	147
II - ETUDE PRIMAIRE DE L'OPERATION D'INERTAGE.....	147
III - CONTROLE DE L'INERTAGE DES DIFFERENTS DECHETS SIDERURGIQUES	149
A) - Contrôle de l'inertage par le test de lixiviation à l'eau bouillante.....	149
B)- Test de lixiviation à pH contrôlé.....	150
IV - EXTENSION	151
<u>CONCLUSION</u>	153
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>.....	155
<u>ANNEXES</u>.....	158

INTRODUCTION

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur un procédé de stabilisation chimique des métaux lourds et plus particulièrement du zinc en vue de l'inertage des déchets produits par les différents réacteurs sidérurgiques.

Ce sujet s'est développé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM) à Metz à partir de la demande et du soutien du Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique (LECES) de Maizières-lès-Metz. Il correspond à un objectif du laboratoire, celui de participer dans son domaine de compétence, à la recherche de procédés propres soit dans leur développement, soit a posteriori dans une politique de recyclage ou de gestion des déchets.

Les opérations d'inertage étant une forme nouvelle d'action pour notre équipe, nous avons jugé utile de répertorier dans un premier chapitre, les procédés généraux de traitement des déchets industriels. Cet examen général souligne la diversité des approches et témoigne donc de la complexité et de l'importance des problèmes. Ce bilan fait apparaître également l'absence quasi-totale de procédé chimique de traitement des déchets minéraux solides. Les procédés de précipitation et d'oxydoréduction sont en effet réservés au traitement des effluents liquides.

Pour localiser notre action dans le vaste problème des métaux lourds, nous avons centré nos investigations sur le zinc. Cet élément a priori exclu du cycle de l'élaboration de l'acier est désormais présent en sidérurgie par le recyclage systématique de ferrailles en aciérie. Ces ferrailles de toute nature représentent une entrée de zinc en proportion quelquefois importante dans la mesure où il s'agit de pièces ayant subi des traitements anticorrosion engageant le zinc (électrozingage ou phosphatation). Le zinc, métal blanc, ne peut compte tenu de ses caractéristiques chimiques, suivre l'élaboration de l'acier. Il se retrouve volatilisé dans les émissions gazeuses des réacteurs puis sous différentes formes minéralogiques dans les poussières après refroidissement. L'augmentation du zinc dans les déchets sidérurgiques a eu pour conséquence de prendre en considération la toxicité de cet élément et d'en envisager désormais soit la récupération, soit l'inertage. C'est pour ce dernier point que notre étude a retenu comme base d'une action chimique originale, le principe d'une sulfuration des formes minéralogiques du zinc et son extension au traitement des différents déchets.

Le chapitre II concerne la mise en place expérimentale des moyens analytiques nécessaires à l'étude et au contrôle des différents modes de préparation des polysulfures, retenus comme agents de sulfuration.

Le chapitre III analyse l'aptitude à la sulfuration des différentes formes minéralogiques du zinc notamment les formes $ZnCO_3$ et ZnO qui sont les composés les plus aisément lixiviables. Ce développement repose sur une étude cinétique permettant de vérifier la mise en place du phénomène de sulfuration et de préparer la définition d'un protocole de traitement.

Cette démarche est étendue dans le chapitre IV à des échantillons types de poussières d'aciérie électrique. L'influence des paramètres chimiques et physico-chimiques de la réaction de sulfuration fait l'objet d'une étude approfondie. La réalité du processus d'inertage est confirmée.

Dans le chapitre V, la réaction d'inertage est pratiquée sur des échantillons de nature et d'origine différentes afin d'envisager la généralisation du protocole aux différents rejets sidérurgiques solides. L'optimisation qui en résulte, induit un procédé dont l'efficacité et la fiabilité doivent être contrôlées.

Le chapitre VI est consacré à cet aspect. Les tests de lixiviation généralement pratiqués pour le contrôle et la classification des déchets montrent leur insuffisance. A titre préparatoire à la mise en place d'un protocole fiable de contrôle par lixiviation, nous avons étudié différentes solutions en recherchant principalement une technique à pH régulé.

Enfin, dans le chapitre VII, nous avons mis en évidence l'efficacité du procédé mis au point, en contrôlant le caractère inerte des déchets sulfurés, d'une part à l'aide des tests de lixiviation normés et d'autre part en utilisant nos propres tests.

CHAPITRE I

PRESENTATION GENERALE DES PROCEDES DE GESTION DES DECHETS

I - LES DECHETS INDUSTRIELS

L'activité industrielle quelle qu'elle soit, s'accompagne inévitablement d'une production non négligeable de déchets (Tableau I). Jusqu'à ces vingt dernières années, la gestion des déchets (à l'exception peut-être des déchets radioactifs) n'apparaissait pas comme un problème et les industriels s'en débarrassaient selon des habitudes et des méthodes non contrôlées. La poussée écologiste des années 70 a quelque peu modifié les mentalités, et en 1974, le premier centre français de traitement des déchets industriels a vu le jour. Depuis, les législations concernant le devenir des déchets industriels se succèdent au niveau national et désormais européen. A présent, aux yeux de la loi, le déchet industriel appartient à son producteur tant qu'il n'a pas été recyclé ou éliminé.

Bien sûr, le traitement d'un déchet alourdit le bilan financier des entreprises et ce fait induit encore des écarts à la législation dont la découverte est fortement soulignée par les médias. Mais avec le développement de la recherche dans ce domaine, les "producteurs" de déchets peuvent espérer diminuer leurs frais. De nos jours, la mise au point de procédés industriels dits propres, laisse présager une diminution de la production des déchets liée à l'activité industrielle.

Tableau I : Les industries et leurs déchets dangereux [1]

INDUSTRIE	DECHET	FORME
agriculture	organiques (résidus de pesticides et d'herbicides)	boues
chimique	acides, bases, métaux lourds	liquides, boues, solides
électronique et traitement de surface	métaux lourds, cyanures	boues
machinerie	huiles	liquides
métallurgie - sidérurgie	métaux lourds, cyanures	liquides, boues, solides
traitement des déchets municipaux	organiques, métaux lourds	boues, solides
industrie pétrolière	métaux lourds, acides, bases	liquides, boues, solides
peinture	métaux lourds	liquides, boues
papeterie	métaux lourds et organiques	boues, solides

II - LE PROBLEME DES METAUX LOURDS

A) -Introduction

La dénomination "métaux lourds" s'applique à tous les métaux dont les sulfures sont insolubles dans des milieux neutres ou légèrement basiques. Ces métaux lourds sont présents dans bon nombre de déchets industriels qu'il s'agisse d'effluents liquides, de boues ou de poussières.

Les industries concernées par ce type de rejet sont très diverses:

- extraction et traitements des métaux (métallurgie)
- électrolyse
- traitement de surface
- production de peintures
- tannerie
- industrie des insecticides, pesticides
- fermentation.

La pollution par les métaux lourds affecte aussi bien l'atmosphère (émission de poussières contenant ces polluants) que la lithosphère (contamination des sols) ou l'hydrosphère (contamination des nappes phréatiques). Le tableau II donne une idée de l'étendue du problème [2].

Tableau II : Emission anthropogène de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonnes/an).

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
Eau	41	9,4	142	12	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Total	141	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

Ces valeurs globales ne tiennent pas compte des répartitions sectorielles et géographiques.

B) - Toxicité

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. De nombreux métaux lourds sont des oligo-éléments indispensables, à l'état de traces, à la vie des animaux et végétaux. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les systèmes vivants et de se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. L'hydrosphère est le lieu principal d'interaction entre ces métaux et les êtres vivants (plancton, algues, poissons). A de faibles concentrations, ils sont alors toxiques pour la plupart des êtres vivants et en particulier pour l'être humain.

Dans la famille des métaux lourds, le plomb, le mercure et le cadmium n'ont aucun effet positif connu sur l'homme. Ils sont au contraire respectivement responsables du saturnisme, de l'hydrargurisme, de la maladie Itai-Itai (maladies qui affectent le foie, les reins, le système nerveux et endocrinien), et de malformations embryonnaires.

Le drame de Minamata [3], où tout un village de pêcheurs a été victime de la pollution de la mer de Shiranui par les rejets de mercure d'un complexe pétrochimique, résume à lui tout seul le danger de ce type de polluants minéraux.

III - TRAITEMENT DES METAUX LOURDS

Les métaux lourds représentent un tel danger pour l'homme et son environnement, qu'il faut envisager un traitement visant à minimiser la quantité de ces derniers dans les eaux de rejet industrielles.

Ainsi, différents procédés de traitement se sont développés au cours des vingt-cinq dernières années pour les déchets toxiques liquides, boueux ou solides.

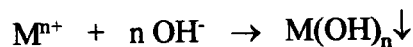
A) - Effluents liquides

1) PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES CLASSIQUES [2]

a) La précipitation

α) Précipitation aux hydroxydes.

L'addition d'agents de précipitation tels que l'hydroxyde de sodium ou la chaux provoquent la formation d'hydroxydes métalliques selon la réaction:

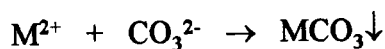


Cette technique de précipitation est la plus fréquemment utilisée. La chaux est le réactif le moins cher et les précipités obtenus sont plus compacts donc plus faciles à récupérer. La présence, dans les effluents industriels, de complexants (cyanures, EDTA ou ammoniacque), en particulier dans les bains usagés de traitement de surface, pose des problèmes auxquels viennent s'ajouter le caractère amphotère de certains hydroxydes.

Ce type de procédé est par conséquent considéré comme un traitement dégrossisseur.

β) Précipitation aux carbonates

L'addition de carbonates aux effluents contenant des métaux lourds provoque la précipitation de carbonates métalliques selon :



Les précipités ont une meilleure cristallinité que les hydroxydes, ce qui facilite leur récupération par filtration ou décantation. Malgré cela, ce type de précipitation est peu utilisé.

γ) Précipitation aux sulfures

La solubilité des sulfures métalliques est très faible comme le montre le tableau comparatif III.

Tableau III : Comparaison de la solubilité des hydroxydes, carbonates et sulfures métalliques

Cation métallique	HYDROXYDES		CARBONATES		SULFURES	
	pK _s	Solubilité (moles.l ⁻¹)	pK _s	Solubilité (moles.l ⁻¹)	pK _s	Solubilité (moles.l ⁻¹)
Cd ²⁺	14,3	1,08.10 ⁻⁵	11,30	2,24.10 ⁻⁶	26	10 ⁻¹³
Pb ²⁺	19,8	1,58.10 ⁻⁷	13,13	2,72.10 ⁻⁷	27,9	1,12.10 ⁻¹⁴
Hg ²⁺	25,5	1,99.10 ⁻⁹	6,44	6,02.10 ⁻⁴	51,8	1,26.10 ⁻²⁶
Zn ²⁺	16,1	2,71.10 ⁻⁶	10,84	3,80.10 ⁻⁵	21,6	1,58.10 ⁻¹¹
Ni ²⁺	15,1	5,83.10 ⁻⁶	6,87	3,67.10 ⁻⁴	18,5	5,62.10 ⁻¹⁰
Co ²⁺	15,0	6,30.10 ⁻⁶	12,84	3,80.10 ⁻⁷	20,4	6,31.10 ⁻¹¹

Remarque: ces solubilités sont absolues, c'est-à-dire qu'elles résultent de calculs thermodynamiques sans tenir compte du pH, ni du caractère amphotère de certains hydroxydes.

Cette très faible solubilité des sulfures métalliques permet la déstabilisation de nombreux complexes. Les réactions mises en jeu sont du type:



La précipitation est réalisée à des pH de 7 - 8. On obtient une suspension colloïdale dans laquelle il est nécessaire d'ajouter des flocculants afin de faciliter l'aggrégation des sulfures.

Malgré la stabilité des composés obtenus, le procédé est très peu utilisé en raison de la toxicité des réactifs (Na₂S, NaHS...), dont le stockage présente un risque, et des normes de rejet draconiennes concernant l'ion S²⁻.

δ) Nouvelles techniques de précipitation.

Les trois procédés précités représentent 75% du marché de la récupération des métaux lourds.

De nouvelles techniques ont été développées pour :

- abaisser le seuil des concentrations résiduelles (traitement de finition)
- améliorer la sélectivité de récupération des métaux dans un but de revalorisation des déchets
- simplifier le procédé en diminuant le nombre d'étapes du traitement.

* Co-précipitation avec l'oxyde ferrique

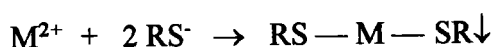
Le principe de ce procédé est d'ajouter aux effluents du sulfate ou du chlorure ferreux. L'ion Fe^{2+} est alors oxydé par certains ions métalliques ou par l'oxygène ce qui provoque une co-précipitation $Fe(OH)_3 \downarrow$ - Métaux lourds.

* Co-précipitation aux polymères chélatants

On utilise à la fois leurs propriétés complexantes et floculantes, mais la récupération éventuelle des polymères est problématique.

* Précipitation aux sulfures organiques

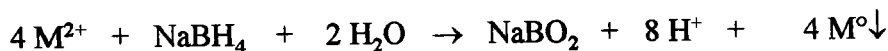
Les sulfures organiques utilisables appartiennent à la famille des mercaptans. La réaction de précipitation est la suivante:



Leur solubilité est inférieure à celle des sulfures classiques. Ils ont l'avantage de ne pas mettre en jeu de sulfure libre S^{2-} , d'où absence de nuisances, mais ils sont beaucoup plus onéreux que Na_2S ou $NaHS$.

* Réduction par les borohydrures

Les borohydrures comme $NaBH_4$, sont des réducteurs puissants capables de réduire les cations métalliques jusqu'au degré élémentaire selon la réaction :



Les métaux précipités constituent une boue compacte et sont récupérables par filtration. Cette technique est utilisée pour la récupération et le recyclage des métaux précieux, comme l'argent ou très toxique, comme le mercure.

b) L'échange d'ions

L'élimination des métaux lourds peut être réalisée par l'intermédiaire de résines échangeuses d'ions, matrices polymériques (polystyrène ou polyacrylate) sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels (SO_3^- et CO_2^- pour les résines cationiques, ou NR_3^+ , NR_2H^+ , NRH_2^+ , NH_3^+ pour les résines anioniques).

Les seules résines capables de récupérer les métaux lourds sont les résines chélatantes dans lesquelles les groupements fonctionnels sont les acides iminodiacétique ou aminophosphonique.

La sélectivité de ces résines est excellente car il est possible par exemple de récupérer des métaux lourds dans des solutions contenant mille fois plus d'ions Ca^{2+} .

On atteint par ce procédé des concentrations résiduelles très faibles, mais il existe de nombreuses limites à leur utilisation :

- la présence de matière organique comme les phénols qui empoisonnent la résine
- la présence de métaux sous forme anionique (AsO_3^- , AsO_2^-) ou sous forme complexée
- Hg et Cd difficiles à récupérer sélectivement et simultanément.

c) L'électrolyse

L'électrolyse des effluents provoque la réduction des cations au stade métallique. Ce procédé s'applique aux eaux industrielles à forte teneur en métaux lourds. De nombreuses réactions parasites d'oxydoréduction, conséquence de la complexité des effluents à traiter, diminuent le rendement faradique et empoisonnent les électrodes. Il est donc difficile d'atteindre par électrolyse de faibles concentrations en cations métalliques.

d) L'adsorption

L'adsorption est la fixation d'ions ou de molécules sur une surface solide par divers mécanismes de surface. L'adsorbant le plus courant est le charbon actif qui a une capacité de fixation de 0,5 mole/kg pour le mercure ou les métaux précieux. Mais son prix élevé le rend peu compétitif par rapport aux nouvelles résines chélatantes.

Mais le charbon actif n'est pas le seul matériau utilisable. On peut également citer les argiles, capables de fixer les ions métalliques (Cd^{2+} , Zn^{2+}) présents dans les eaux résiduaires [4].

2) PROCÉDES PHYSICO-CHIMIQUES NOUVEAUX.

Ces nouveaux procédés reposent sur des opérations de transfert liquide-liquide à travers d'une membrane. Ces techniques concernent actuellement le recyclage des solutions mais assez peu le traitement des eaux usées.

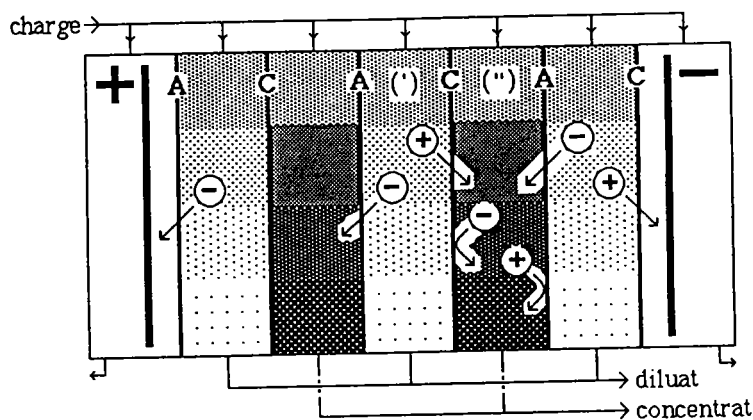
a) L'osmose inverse

L'osmose est le transfert d'un solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée à travers d'une membrane semi-perméable. En exerçant une pression (jusqu'à 150 bars) supérieure à la valeur de la pression osmotique, on inverse le sens du flux de façon à enrichir la solution concentrée. Les membranes doivent pouvoir résister à la pression. Elles sont en acétate de cellulose, polyamide ou polypropylène. L'osmose inverse est un procédé très attractif en raison de sa grande capacité de traitement et de frais de fonctionnement assez réduits. Le seul problème est le prix des membranes qui s'encrassent assez rapidement en présence de matière en suspension.

b) L'électrodialyse

En appliquant un champ électrique \vec{E} perpendiculairement au sens d'écoulement d'un effluent et en disposant parallèlement à cet écoulement, une série de membranes semi-perméables alternativement aux anions et aux cations, on provoque la migration des ions qui sont alors pris en sandwich entre les deux membranes A et C de la figure 1. On se retrouve avec une alternance de zones enrichies en métaux (plusieurs dizaines de grammes par litre) et de zones appauvries (quelques milligrammes par litre).

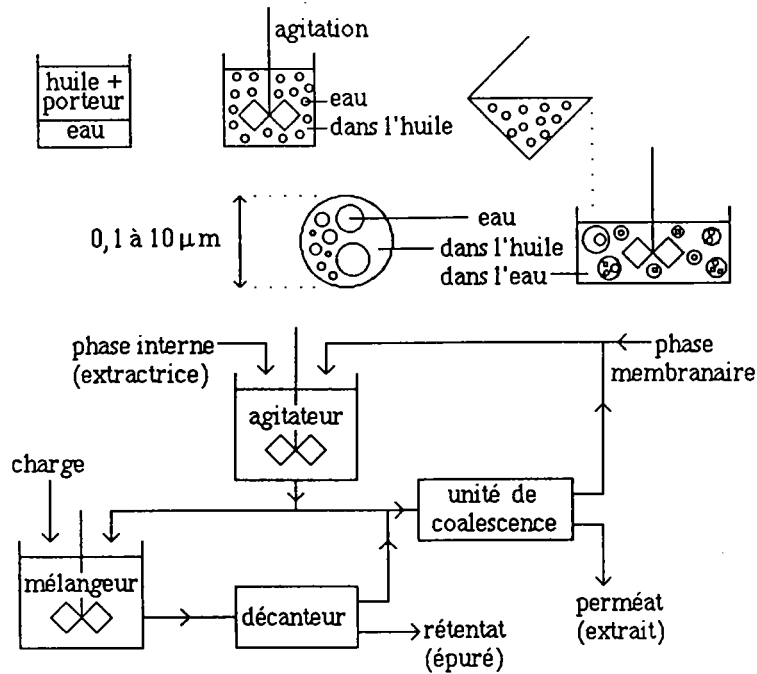
Figure 1 : Principe de l'électrodialyse [5]



c) Les membranes liquides

Le principe est le suivant : on crée une émulsion entre une phase organique insoluble dans l'eau et une phase aqueuse présentant une grande affinité pour les cations (Figure 2). Cette émulsion, stabilisée par un agent tensioactif, est dispersée dans l'eau à épurer. Ce film huileux constitue alors une membrane liquide à travers laquelle vont passer les cations métalliques. L'addition de composés adéquats notamment de complexants (transporteurs) permet de contrôler la perméabilité et la sélectivité de la phase membranaire. Le transporteur utilisé pour l'extraction de cations ou de complexes métalliques anioniques est le plus souvent une amine à longue chaîne tri-octylamine (TOA) ou tri-dodécylamine (TDA). La TOA est utilisée pour l'extraction des ions mercuriques et la TDA pour le Cr^{VI} .

Figure 2 : Principe de l'extraction par membrane liquide [5]



3) PROCÉDES BIOLOGIQUES

Certaines bactéries, levures, moisissures ou algues ont la capacité de soustraire les cations métalliques d'une phase aqueuse par des mécanismes de séquestration, d'adsorption ou de complexation.

Les procédés biologiques responsables de la fixation des métaux lourds sont divers :

- la biosorption sur les parois des micro-organismes : ce sont des mécanismes physico-chimiques du type adsorption, échange d'ions ou complexation
- l'accumulation intracellulaire : elle est liée au métabolisme et à la physiologie cellulaire, et résulte de l'inactivation des cations par précipitation sous forme de phosphates ou de sulfures ou par réduction au stade élémentaire
- l'accumulation exocellulaire : des métabolites sont excrétées par les micro-organismes (S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}).

a) La biosorption

La paroi cellulaire de micro-organismes est constituée d'une succession de couches. La première est constituée de polymères exocellulaires capables de complexer les métaux lourds. La deuxième est constituée de groupements hydroxyl, carboxyl, sulfhydryl et phosphoryl qui forment des sites d'échange d'ions ou d'adsorption. La troisième couche, quant à elle, a une structure polymérique. Des groupements carboxyl et hydroxyl ainsi que des amines telle que la peptidoglycane permettent l'échange d'ions ou la complexation des métaux.

Les réactions mises en jeu sont analogues à celles qui prennent place dans les résines échangeuses d'ions. Les biosorbants les plus connus sont l'ascophyllum nodosum, la zoogloea ramigera, le sargussum natans et le rhizopus arrhizus. La biomasse formée est pulvérulente et difficile à manipuler. De plus, sa résistance mécanique est faible et doit être améliorée en

immobilisant les micro-organismes dans un gel (polyacrylamide, alginate) ou dans une structure poreuse (verre fritté, mousse réticulée). Le coût du traitement est de ce fait augmenté. Ces biosorbants ne résistent pas au traitement par les acides forts ou les bases fortes et il n'est pas possible de procéder à leur régénération. Ces inconvénients font que les adsorbants biologiques ne sont pas encore en mesure de concurrencer les résines.

Certains biosorbants sont cultivés en grande quantité par des industries de fermentation (enzymes, antibiotiques, acides organiques, vitamines). L'idée est d'utiliser ces sous-produits peu valorisés et bon marché. Par exemple, le champignon filamenteux *Rhizopus arrhizus* peut être utilisé pour dépolluer des eaux chargées en ions Cd^{2+} [6]. Cultivés sur un milieu approprié, les filaments sont récoltés, lavés, séchés et réduits en poudre. Un gramme de champignon peut adsorber entre 30 et 130 mg de cadmium. La production annuelle française de *Rhizopus* étant de 20000 tonnes, elle permettrait la récupération de 2000 tonnes de métaux à faible coût.

b) L'accumulation intracellulaire

Dans ce domaine, les études restent à caractère fondamental et ont rarement été abordées sous un angle industriel. On peut citer l'exemple de la bactérie *Alcaligène eutrophus* qui est capable d'accumuler le mercure sous forme métallique grâce à une enzyme réductrice (réductase). Le taux d'accumulation est de 500 g Hg/kg de biomasse (poids sec). Les micro-organismes sont fixés grâce à des billes d'alginate, mais la récupération du mercure est encore problématique.

c) L'accumulation exocellulaire

a) Précipitation biologique des phosphates

Les phosphates métalliques sont peu solubles. Il est possible d'utiliser des micro-organismes pour produire des anions HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} et ainsi précipiter les métaux. Cette précipitation se produit sur la paroi de la cellule ou dans son environnement immédiat. Le problème est de trouver un réactif bon marché transformable biologiquement en phosphate. Le plus intéressant semble être le glycérol-2 phosphate. Dans ce composé encore coûteux pour une application industrielle, la liaison glycérol-phosphate peut être cassée par une enzyme (phosphatase) contenue dans divers micro-organismes par exemple la *Citrobacter* sp.

β) La sulfato-réduction biologique

Le principe repose sur la réduction biologique de molécules oxydées du soufre (sulfate, sulfite, thiosulfate) en sulfures.

Les conditions opératoires requises sont les suivantes :

- potentiel redox du milieu < -250 mV (absence d'oxygène)
- apport de molécules oxydées du soufre (généralement pas nécessaire car les eaux industrielles contiennent des sulfates, sulfites ou thiosulfates)
- ajout de matière organique assimilable par les bactéries (acétate, propionate, lactate...) : leur concentration est le facteur limitant de l'activité des bactéries ce qui permet une régulation de la production des sulfures

- ajout de matière organique assimilable par les bactéries (acétate, propionate, lactate...) : leur concentration est le facteur limitant de l'activité des bactéries ce qui permet une régulation de la production des sulfures
- gamme de pH : 4 - 10 (gamme optimale : 7 - 8)
- gamme de température : 25 - 35°C pour les bactéries mésophiles et 50 - 60°C pour les bactéries thermophiles

Les boues produites au cours de ce procédé contiennent 200 g de métaux lourds/kg (poids sec). Des études sont actuellement menées afin de déterminer la résistance des différentes bactéries à diverses substances toxiques (CN⁻, organochlorés...).

B) Déchets solides et boues - Procédé de solidification / Stabilisation

1) GENERALITES

Le traitement physico-chimique des effluents liquides par les différentes méthodes de précipitation conduit à l'obtention d'une quantité de boues importantes qu'il faut solidifier et éventuellement stabiliser. A ces boues viennent s'ajouter celles issues directement de procédés industriels ainsi que des déchets solides (poussières), qui dans certains cas nécessitent un traitement de stabilisation.

La solidification d'un déchet a uniquement pour but de transformer le matériau en un solide sans entraîner forcément une diminution de la lixivabilité de ces constituants, c'est-à-dire sans affecter le potentiel danger du déchet. La stabilisation est la transformation de produits toxiques en composés de toxicité moindre voire nulle ou en formes plus difficilement mobilisables par l'environnement.

Le traitement d'un déchet par un procédé de solidification/stabilisation vise trois objectifs principaux :

- améliorer les propriétés physiques du déchet en permettant une manipulation plus aisée
- limiter la solubilité des constituants toxiques du déchet
- limiter la perméabilité du produit final.

Un traitement idéal doit conduire à un déchet inerte et inoffensif, réutilisable (matériau de remblai) ou stockable en décharge sans danger pour l'environnement. Les procédés de solidification/stabilisation sont aussi divers que les déchets susceptibles d'être traités. Le choix sera motivé par la nature de celui-ci mais également par le coût du procédé.

2) PROCÉDES DE SOLIDIFICATION/STABILISATION [7,8,9]

Quel que soit le procédé mis en oeuvre pour inérer un déchet, il est très souvent intéressant d'effectuer un pré-traitement qui a pour but, d'une part de faciliter la manipulation lorsque le traitement ne se fait pas sur site, d'autre part de réduire la quantité d'agent solidifiant nécessaire. Ainsi dans certains cas, on peut avoir recours à une déshydratation, procéder à un ajustement du pH ou même provoquer des réactions d'oxydoréduction. La déshydratation peut permettre une réduction du volume d'un déchet de 20 à 40%.

a) Les absorbants

Les techniques mettant en jeu l'utilisation d'absorbants ne sont pas considérées comme des procédés acceptables de solidification. Leur rôle est de réduire ou d'éliminer l'eau libre des déchets auxquels ils ne seront pas chimiquement liés.

Les absorbants sont variés :

- argiles naturelles (bentonites, attapulgites)
- zéolithes, vermiculite, silicagel, gypse
- sciure, copeaux, poussières de four à ciment...

b) Les liants hydrauliques

α) Les liants à base de ciment

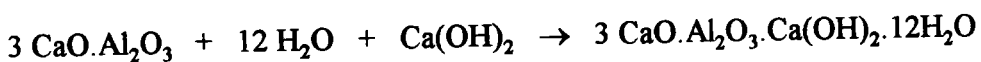
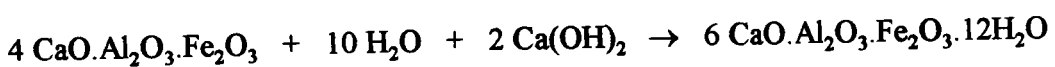
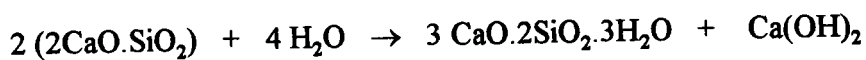
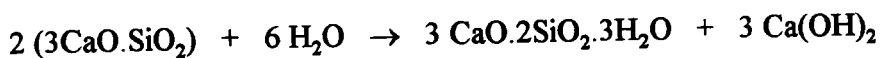
L'utilisation des ciments Portland pour la solidification des déchets est un procédé largement utilisé qui met à profit la formation de silico-aluminates très stables. Il existe différents types de ciments Portland qui ont une utilisation spécifiquement liée à leur composition chimique (Tableau IV).

Tableau IV : Composition des différents types de ciment Portland [10]

COMPOSE	POURCENTAGE MASSIQUE			
	I	II	III	IV
silicate tricalcique	53	47	58	25
silicate dicalcique	24	32	16	54
aluminate tricalcique	8	3	8	2
aluminate tetracalcique	8	12	8	12
total	93	94	90	93

Le type I est le ciment classiquement utilisé en construction. Le type IV est caractérisé par sa grande résistance aux sulfates.

Le mode opératoire de ce procédé consiste à malaxer un mélange constitué du déchet sous forme d'agrégats grossiers et fins, de ciment Portland, d'eau et d'additifs. Après mixage, le ciment réagit chimiquement avec l'eau selon les réactions



et se lie aux agrégats. La prise en masse est effective pour des temps variant de une heure à deux jours. Le temps de prise, la résistance, la porosité et les autres propriétés des bétons sont établies par le choix d'additifs appropriés. Des recherches ont été menées pour accroître la durabilité des bétons en utilisant des fibres ou des polymères hydrosolubles [11,12].

avantages :

- les réactions d'hydratation se produisent à pH élevé (les métaux lourds sont sous forme d'hydroxydes ou de carbonates peu solubles)
- le dosage du ciment est facile et ajustable en fonction des besoins
- un pré-traitement du déchet est inutile
- la mise en oeuvre du procédé est facile (bétonnière), les produits peu chers et courants, les coûts de fonctionnement et le coût énergétique faibles ce qui entraîne un coût global peu élevé.

inconvénients :

- des interactions sont possibles avec le déchet
 - * Ca^{2+} , Cl^- accélèrent la prise du mortier
 - * PO_4^{3-} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Na_2CO_3 , NH_4NO_3 , SO_4^{2-} la retardent
 - * SO_4^{2-} et des éléments comme Cu ou Mn provoquent une expansion de la matrice par formation d'ettringite substitué secondaire ce qui occasionne la rupture du béton
- les quantités de ciment mises en jeu sont importantes
- le procédé est à adapter à la nature du déchet ce qui nécessite une étude cas par cas
- la lixiviation des contaminants est ralentie et non pas supprimée.

Dans ce type de procédé, le ciment Portland peut être utilisé seul ou associé à des pouzzolanes (tuf volcanique) ou des cendres volantes ce qui permet de diminuer la quantité de ciment à utiliser, donc le coût du traitement.

Remarque : utilisation de laitier métallurgique [13]

L'idée est de mélanger des déchets boueux avec du laitier métallurgique en milieu alcalin et en présence d'agents catalysant l'hydratation du laitier. Les laitiers utilisables dans ce procédé doivent contenir de 30 à 50% de calcium, de 25 à 40% de silice, de 8 à 20% d'alumine, de 5 à 15% de FeO et de 2 à 8% de magnésie. Le pH du milieu doit être supérieur à 8,5. Les catalyseurs d'hydratation du laitier sont les sulfates apportés sous la forme de gypse, phosphogypse ou sulfates alcalins et les ions Na^+ incorporés sous forme de NaCl, NaNO_3 ou NaNO_2 . L'hydratation du laitier conduit à la formation de silicates hydratés et de sulfoaluminate de type ettringite de formule globale $3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaSO}_4, 32\text{H}_2\text{O}$. Il se forme également des composés à fort pouvoir absorbant du type $x\text{CaO}, y\text{SiO}_2, z\text{H}_2\text{O}$.

β) Liants à base de chaux [7,14]

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ seul ne forme pas de matrice solide lorsqu'on le mélange avec de l'eau. Par contre, les métaux lourds sont précipités. Au contact de l'atmosphère ambiante, la chaux ou le mélange chaux/hydroxydes métalliques se carbonate. Les déchets à traiter par des procédés à base de chaux continuent à se solidifier après la fin du traitement en raison de la diffusion du CO_2 atmosphérique dans le solide. En additionnant $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à d'autres matériaux, il est possible d'obtenir un liant à prise rapide. Un ciment rudimentaire peut être obtenu par l'incorporation de cendres volantes qui contiennent de l'oxyde de fer et de l'alumine.

avantages :

- Ca(OH)_2 ou le mélange Ca(OH)_2 /cendres volantes sont moins coûteux que les liants à base de ciments Portland
- ces liants sont préférables pour traiter des déchets acides (neutralisation, insolubilisation des métaux en milieu basique)

inconvénients :

- la prise est moins rapide que pour les procédés à base de ciment
- la solidité de la matrice est plus faible

g) Autres liants utilisables pour la solidification/stabilisation

Il existe de nombreuses variantes des deux procédés de solidification/stabilisation à base de liant hydraulique.

Parmi elles :

- l'utilisation de silicate de sodium additionné d'un agent de prise (Ca(OH)_2 , CaCl_2 , ciment Portland, gypse, CaCO_3)
- le gypse ou le plâtre additionné de résines organiques
- CaSO_4 , CaSO_3 mélangés à de la chaux ou des pouzzolanes.

c) Les polymères thermodurcissables

Ces procédés consistent à mélanger 5 à 35% d'un déchet avec un monomère organique (le seul utilisé industriellement est l'urée formaldéhyde). L'ensemble est chauffé en présence d'un catalyseur (ions H^+) puis durci en container. La masse solidifiée dans laquelle le déchet est emprisonné, a une texture spongieuse et occupe 30% de volume en moins que les systèmes basés sur l'utilisation de liants hydrauliques.

avantages :

- les quantités de liant sont plus faibles que dans les procédés à base de ciment
- le produit final possède une bonne résistance mécanique et n'est pas lixiviable

inconvénients :

- la viscosité du matériau rend l'homogénéisation difficile
- des fumées toxiques peuvent être générées au cours du procédé
- les déchets aqueux mélangés aux solvants organiques peuvent former des émulsions
- certains constituants des déchets gênent la polymérisation de l'urée formaldéhyde
- l'utilisation de protons en tant que catalyseur va permettre la solubilisation des métaux lourds ce qui oblige à traiter les eaux résiduelles du procédé
- le produit final doit impérativement être stocké en container sans quoi sa biodégradation est possible (l'urée formaldéhyde a une courte durée de vie et est très sensible au vieillissement).

d) Les résines thermoplastiques

Ces composés (bitumes, asphaltes, polyéthylène, polypropylène ou PVC) se liquéfie à des températures comprises entre 130° et 250°C. Après fusion, le déchet parfaitement sec est incorporé à la résine et l'ensemble est homogénéisé, coulé et solidifié.

avantages :

- les résines thermoplastiques ont la faculté de solidifier des contaminants très solubles
 - la matrice solidifiée possède une très bonne résistance à la plupart des solutions aqueuses.
- Sa lixivabilité est en effet cent à mille fois plus faible que celle des ciments
- le rapport déchet/liant est très important (de un à deux)
 - la microencapsulation du déchet limite la perméation

inconvenients :

- l'utilisation de résines thermoplastiques nécessitent un équipement complexe
- les températures importantes peuvent induire des réactions chimiques indésirables ou provoquer la volatilisation de certains contaminants
- la résine et le déchet ne sont pas toujours compatibles. Certains organiques dissolvent la résine et peuvent empêcher le durcissement. Des oxydants forts comme NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- peuvent détériorer la matrice
- le chauffage ainsi que le prix des équipements et des réactifs rend le procédé coûteux.

e) La vitrification

La vitrification [15, 16, 17] consiste à mélanger des déchets avec du verre borosilicaté fondu à des températures comprises entre 1000° et 1400°C dans des fours de verriers classiques ou encore par l'intermédiaire d'une torche à plasma ou dans un four à micro-ondes [18]. Tous ces dispositifs doivent être équipés d'un système de purification des gaz car, à ces hautes températures, une grande partie des polluants s'évapore. Les fumées contenant des métaux lourds sont condensées par de l'air froid. Il est ainsi possible de récupérer du plomb et du cadmium et de les réutiliser comme matière première dans l'industrie métallurgique. Les températures élevées permettent la sortie en continu du matériau vitrifié sous une forme pouvant s'écouler. Les déchets constituent un verre stable, homogène et amorphe qui peut éventuellement être recyclé en matériau de construction.

avantages :

- le verre a un fort pouvoir de confinement
- le volume du produit final est peu important
- il est possible de récupérer certains métaux lourds afin de les recycler

inconvenients :

- il est nécessaire d'épurer les fumées issues du procédé
- un phénomène de dévitrification altère les propriétés des verres
- le coût de ce procédé est prohibitif (seuls les déchets hautement radioactifs sont vitrifiés sans aucune préoccupation de prix de revient du fait de leur caractère extrêmement dangereux).

f) Les vitrocéramiques

Elles sont obtenues par dévitrification contrôlée du verre.

avantages :

- elles sont thermodynamiquement plus stables que les verres correspondants
- leur solubilité est plus faible

Les inconvénients de ce procédé sont les mêmes que ceux cités pour la vitrification avec une augmentation du coût du procédé à cause des différents traitements thermiques que doit subir le verre.

g) Les céramiques

Trois techniques sont utilisées pour l'obtention de céramiques :

- frittage naturel de poudre préalablement mise en forme
- frittage à chaud sous charge uniaxiale
- frittage à chaud isostatique : après frittage naturel une pression importante est appliquée

avantages :

- le pouvoir de confinement est excellent
- la tenue dans le temps est parmi les meilleures

inconvénients :

- des températures supérieures à 1500°C provoquent une volatilisation importante
- la qualité de la céramique est fonction de la granulométrie du déchet.

Remarque : apport du procédé Sol-Gel [19]

Les techniques Sol-Gel consistent à mettre en suspension dans un sol (précurseur moléculaire en solution), un solide finement divisé, puis à provoquer une gélification du sol par modification du pH ou par hydrolyse. Les précurseurs peuvent être minéraux (AlCl_3 , ZrCl_4 ou $\text{Si}(\text{OH})_4$) ou organiques (alcoolates métalliques dissous ou non dans un solvant).

Le gel obtenu résulte d'une simple précipitation (gel d'hydrate d'alumine) ou d'une succession d'hydrolyses et de condensations dans le cas des précurseurs organiques. Après séchage, les gels formés, généralement amorphes, peuvent être vitrifiés ou frittés.

Les gels obtenus à partir de sols d'acide silicique ou de précurseurs organiques du silicium sont appelés xérogels. Un des précurseurs les moins coûteux est le TEOS (tetraéthylorthosilicate) de formule $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Son utilisation pour le confinement des poussières toxiques comme par exemple les cendres d'incinération des ordures ménagères est à l'étude.

Le mode opératoire consiste à incorporer dans le gel, au moment où les réactions d'hydrolyse et de condensation ont été amorcées, 20 à 25% de poussières. La gélification est opérée à une température de 4° C. Le gel vieillit cinq jours à cette température avant d'être séché à 120°C. On obtient alors un xérogel monolithique dans lequel les poussières sont parfaitement dispersées. Ce xérogel possède une tenue mécanique acceptable et une bonne résistance à l'eau.

avantages :

- les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à des températures plus basses que celles des procédés classiques

inconvenients :

- le moment d'addition de la poussière est très important
- les précurseurs sont encore coûteux

L'étude de ces procédés est encore à caractère fondamental et ne prend pas en compte le coût d'une application industrielle.

h) L'encapsulation

Cette technique consiste à enrober un déchet avec un liant ou une enveloppe insoluble (polyéthylène, polybutadiène). Ces procédés sont coûteux (matières premières, équipements) et les incompatibilités entre liants et déchets sont nombreuses.

3) CHOIX D'UN PROCEDE

Si on fait abstraction du coût de chaque traitement et qu'on considère uniquement les interactions possibles entre déchets et liants, le choix d'une technique de solidification/stabilisation peut être guidé par le tableau V.

Tableau V : Choisir la meilleure technique de solidification pour un déchet donné [1]

	Ciments	chaux	résines thermoplastiques	polymères organiques	vitrification	encapsulation
organiques						
solvants et huiles	peuvent empêcher la prise et s'échapper sous forme de vapeurs	peuvent empêcher la prise et s'échapper sous forme de vapeurs	peuvent se vaporiser pendant le chauffage	peuvent retarder la prise du polymère	décomposition du déchet à haute température	doivent être d'abord absorbés sur matrice solide
solides organiques, plastiques et goudrons	bon, souvent augmentation de la durabilité	bon, souvent augmentation de la durabilité	possibilité d'utilisation comme agent liant	peuvent retarder la prise du polymère	décomposition du déchet à haute température	compatible (de nombreux matériaux d'encapsulation sont des plastiques)
inorganiques						
déchets acides	ciment neutralise les acides	compatible	doit être neutralisé avant incorporation	compatible	doit être neutralisé avant incorporation	doit être neutralisé avant incorporation
oxydants	compatible	compatible	peuvent causer une destruction de la matrice	peuvent causer une destruction de la matrice	la haute température peut causer des réactions indésirables	peut causer une détérioration du matériau d'encapsulation
sulfates	retardent la prise et provoquent l'effritement si on utilise pas un ciment spécial	compatible	peuvent s'hydrater et se déshydrater provoquant une désintégration du matériau	compatible	compatible dans de nombreux cas	compatible
halogénures	facilement lixiviables à partir des ciments, retardent la prise	compatible	peuvent s'hydrater et se déshydrater provoquant une désintégration du matériau	compatible	compatible dans de nombreux cas	compatible
métaux lourds	compatible	compatible	compatible	le pH acide solubilise les hydroxydes	compatible dans de nombreux cas	compatible
matériaux radioactifs	compatible	compatible	compatible	compatible	compatible	compatible

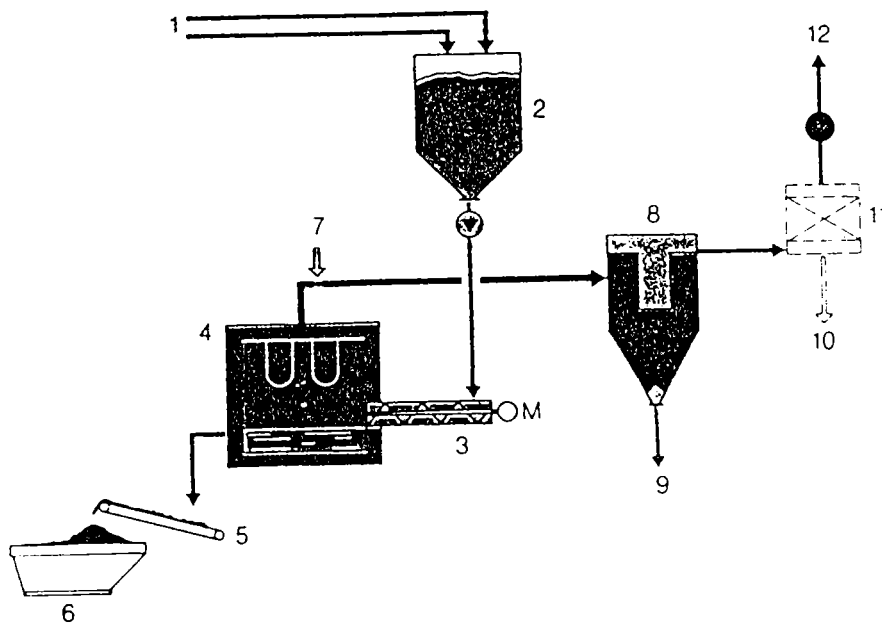
4) INDUSTRIE DE LA SOLIDIFICATION/STABILISATION

A côté des quelques procédés de solidification/stabilisation novateurs qui sont encore au stade de l'étude en laboratoire, la plupart des procédés traditionnels ont donné lieu à de nombreux brevets. Les sociétés de service spécialisées dans l'inertage des déchets se multiplient, la majorité d'entre elles mettant à profit la vitrification ou les techniques utilisant des liants hydrauliques.

a) La vitrification

Les procédés de vitrification utilisés par la plupart des industriels s'adressent aux résidus d'incinération des déchets ménagers ou hospitaliers qui contiennent des métaux lourds lixiviables. Si la source d'énergie nécessaire à la fusion des matériaux peut être variable (four à résistances électriques, torche à plasma, électrobrûleur, électrodes ou encore four à micro-ondes), le schéma d'une installation de vitrification des déchets est identique. Celle du procédé DEGLOR (DEcontamination and GLassification Of Residues) est représentée sur la figure 3.

Figure 3 : Schéma de principe du procédé DEGLOR



- 1 : Cendres de la chaudière et des filtres
- 2 : Silo des cendres
- 3 : Vis transporteuse
- 4 : Four de fusion
- 5 : Tapis roulant
- 6 : Verre
- 7 : Air refroidissant
- 8 : Filtre à manche
- 9 : Concentré de métaux lourds
- 10 : Concentré de mercure
- 11 : Absorbeur (facultatif)
- 12 : Renvoi au four de combustion ou à l'installation d'épuration des fumées

b) Procédés à base de liants hydrauliques

α) Procédé CHEMFIX

Ce procédé français mis au point en 1975 par SARP industries [20] repose sur l'utilisation de silicates alcalins qui, mélangés à des déchets contenant des métaux lourds, donnent lieu à trois types de réactions de solidification :

- les silicates alcalins forment avec la plupart des ions métalliques des composés insolubles, résistants et stables, de configuration chimique proche de minéraux naturels comme les pyroxènes, périclites ou épidotes
- les silicates alcalins génèrent de l'acide orthosilicique qui réagit en milieu basique pour donner des silicates hexahydroxylés $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ capables de piéger dans leur cavité des ions métalliques de faible rayon atomique
- propagation d'une gélification initiée par un agent de réticulation.

β) Procédé ECOFIX-ASHROCK (SARP)

Les deux procédés ont été mis au point en 1990. Ils mettent en jeu la formation de silicates et aluminates de calcium [21]. Les réactions de solidification sont de même type que pour le procédé CHEMFIX, mais ces deux nouveaux procédés ne nécessitent pas de neutralisation préalable des déchets qui peuvent être des liquides, des boues ou même des solides pulvérulents comme les cendres volantes.

γ) Procédé SOLIROC

Le principe reste identique, à savoir l'utilisation de réactifs siliciques. Le procédé SOLIROC se déroule en trois étapes.

Etape1 : les réactifs à base de silice (ciment Portland, déchets) sont mixés avec un déchet acide pour préparer une solution d'acide silicique.

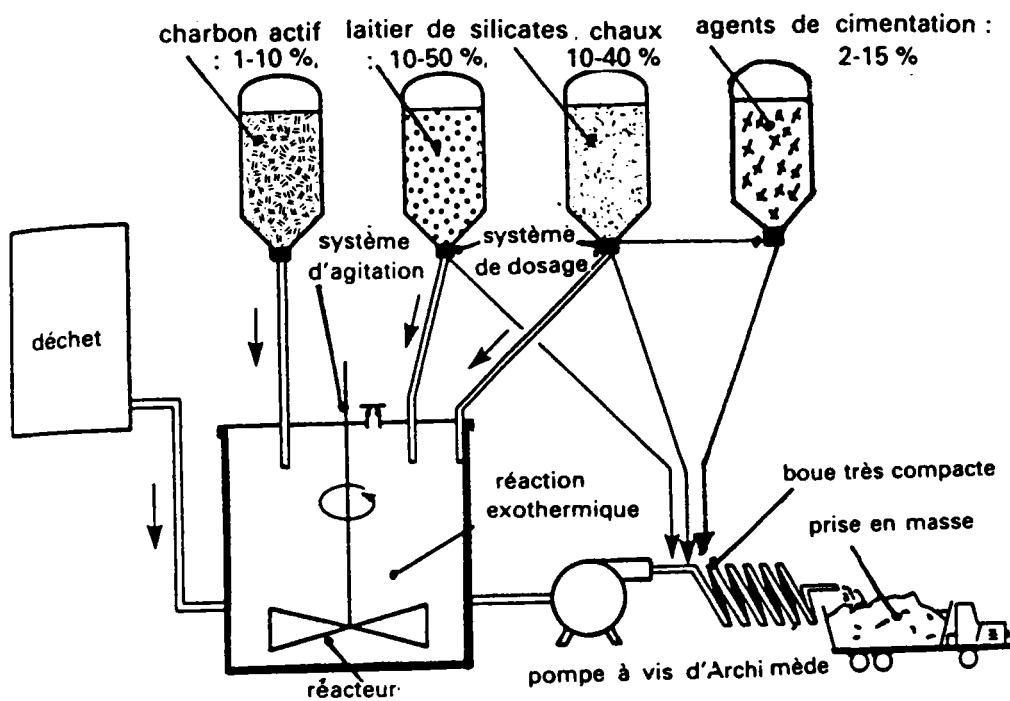
Etape2 : addition du déchet à traiter et malaxage.

Etape3 : addition d'une base pour provoquer la précipitation des silicates métalliques et la polymérisation (la base utilisée peut être également un déchet).

Après filtration, destinée à éliminer l'excès d'eau, la cimentation finale est obtenue par ajout de réactifs supplémentaires.

Cette cimentation, phase finale du procédé entraîne une prise en masse quasi-instantanée impossible à envisager dans un réacteur fermé. L'installation du procédé SOLIROC est présentée figure 4 [20].

Figure 4 : Procédé SOLIROC de fixation des boues et des déchets



δ) PETRIFIX

Le procédé PETRIFIX, quant à lui, repose sur l'utilisation de laitiers de composition chimique voisine de celles des ciments Portland [20,22,23].

Le malaxage de ce laitier avec des déchets, en présence d'agents catalysant son activation conduit à la formation de silicates hydratés et de silico-aluminates insolubles. Contrairement aux bétons résultant de l'utilisation des ciments Portland, ceux obtenus à partir des laitiers de hauts fourneaux sont insensibles à la corrosion. Les unités de traitement sont mobiles et possèdent une capacité de 50 tonnes/heure.

Parmi les autres procédés existant, on peut citer les procédés américains : SOLIDITECH, HAZCON, DETOX ou SUPERDETOX.

Divers intervenants dans la solidification/stabilisation des déchets en France (toutes techniques confondues) sont répertoriés dans le tableau VI.

Tableau VI : Principaux intervenants de la solidification/stabilisation en France

INTERVENANT	PROCEDE	LOCALISATION
ABB (Asea Brown Boveri AG)	Vitrification Procédé DEGLOR à résistances électriques	Zürich (Suisse)
CEA	Vitrification (four à induction et à micro-ondes) Liants hydrauliques, bitumes, résine	Saint-Paul-les-Durance
CNIM	Vitrification	La Seyne sur mer
CIE (Créteil Incinération Energie)	Vitrification (pyrofusion)	Creteil
EDF	Vitrification (torche à plasma ou électrobrûleur)	Moret sur Loing
FRANCE DECHETS	liant hydraulique	Gargenville
GEREP	Procédé SOLIROC	Mitry Mory
GESTOCK	Liant hydraulique	Rueil Malmaison
GIE EDF/LAFARGE SPIE BATIGNOLLES	Vitrification Torche à plasma	Pont de Claix
LAB SA	Liant hydraulique	Lyon
LAURENT BOUILLET INGENIERIE	Vitrification	Rueil Malmaison
LURGI	Vitrification (Procédé SOLUR à électrode tournante)	Saint-Cloud
PECSIE/TREDI	Liant hydraulique Procédé PETRIFIX	Cergy-Pontoise
INSA	Procédé mixte liants hydrauliques liants organiques	Lyon
SARP industrie et SOLICENDRE	Liants hydrauliques Procédés CHEMIFIX et ASHROCK	Limay
SKF Steel Engineering	Vitrification (torche à plasma)	Landskrona (Suède)
SOLETANCHE	Liants hydrauliques	Nanterre
SULZER FRANCE	Liants hydrauliques	Mantes-la-jolie

IV - CARACTERISATION DES DECHETS ET NORMES

A) - Introduction

Sous l'action des eaux de pluie ou des eaux de ruissellement, un déchet industriel mis en décharge est susceptible de libérer dans son environnement les substances toxiques qu'il contient. Ce phénomène est appelé lixiviation. Les contaminants mobilisés peuvent alors polluer les nappes phréatiques. C'est pour cette raison que divers procédés de solidification/stabilisation ont été mis au point pour inerte les déchets toxiques.

Parallèlement à ces procédés, il a fallu définir un moyen de mesurer le risque représenté par un déchet donné pour le rattacher à une catégorie (inertes, non-dangereux, dangereux ou toxiques). Des tests ont donc été mis en place dans les pays industrialisés pour permettre une meilleure gestion des déchets.

B) - Tests de simulation

Ce sont des tests qui essaient de simuler plus ou moins complètement des phénomènes naturels de lixiviation.

1) ETATS-UNIS

Ce test simule le comportement d'un déchet industriel lorsqu'il est mis en décharge avec des déchets domestiques.

Trois types de procédure de lixiviation ont été élaborés pour :

- la lixiviation des métaux de déchets fins
- la lixiviation des matières volatiles des déchets fins
- la lixiviation des métaux des déchets massifs (après solidification/stabilisation).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- le rapport liquide/solide est de 20 le déchet étant pesé sec
- le déchet est broyé à 9,5 mm
- la durée de mise en contact est de 18 heures
- l'eau utilisée pour la lixiviation est acidifiée à l'acide acétique, le pH initial étant choisi en fonction de la nature du déchet.

Une seule lixiviation est effectuée. Les concentrations dans le lixiviat sont exprimées en mg/l. La réglementation américaine a retenu 40 substances dangereuses qui sont répertoriées dans le tableau VII [24]. Le dépassement d'un seul de ces seuils qualifie le déchet de dangereux et empêche sa mise en décharge en co-dépôt avec les ordures ménagères.

Remarque : le test de lixiviation américain sur déchet stabilisé a été abandonné en raison d'une mauvaise reproductibilité; Des travaux sont en cours pour mesurer les effets des cycles pluie/sécheresse et gel/dégel sur les déchets stabilisés.

Tableau VII : Définition des déchets dangereux aux Etats-Unis

Contaminant	niveau réglementaire (en mg/l)	Contaminant	niveau réglementaire (en mg/l)
arsenic	5,0	hexachlorobenzène	0,13
baryum	100,0	hexachlorobutadiène	0,5
benzène	0,5	hexachloroéthane	3,0
cadmium	1,0	plomb	5,0
tétrachlorure de carbone	0,5	lindane	0,4
chlordanes	0,03	mercure	0,2
chlorobenzène	100,0	méthoxychlore	10,0
chloroforme	6,0	méthyl éthyl cétones	200,0
chrome	5,0	nitrobenzène	2,0
o-crésol	200,0	pentachlorophénol	100,0
m-crésol	200,0	pyridine	5,0
p-crésol	200,0	sélénium	1,0
crésol	200,0	argent	5,0
2,4 D	10,0	tétrachloroéthylène	0,7
1,4 dichlorobenzène	7,5	toxaphène	0,5
1,2 dichloroéthane	0,5	trichloroéthylène	0,5
1,1 dichloroéthylène	0,7	2,4,5-trichlorophénol	400,0
2,4 dinitrotoluène	0,13	2,4,6- trichlorophénol	2,0
endrine	0,02	2,4,5-TP(silvex)	1,0
heptachlor(et son époxyde)	0,008	chlorure de vinyl	0,2

2) JAPON

Il existe au Japon trois types de mise en décharge :

- la décharge contrôlée sur terre
- la décharge en mer (il s'agit d'une décharge fermée isolée de la mer par une digue)
- le déversement de déchets en mer.

Les conditions opératoires du test de lixiviation dépendent du type de décharge choisi pour le déchet concerné.

Dans le premier cas, le liquide de lixiviation doit avoir un pH compris entre 5,8 et 6,3 et le rapport liquide/solide est de 20. Dans le second cas, le pH se situe entre 7,8 et 8,3 avec un rapport liquide/solide identique. Enfin, pour le déversement des déchets en mer les conditions de pH sont identiques au deuxième cas, mais le rapport liquide/solide passe à 100/3.

Dans tous les cas le déchet est concassé à 5 mm, les particules inférieures à 500 µm sont éliminées. La durée du test est de 6 heures et il n'est pratiqué qu'une seule lixiviation. Les concentrations sont exprimées en milligrammes par litre de lixiviat. Le tableau VIII définit les critères de mise en décharge et de rejet en mer.

Tableau VIII : Critères de mise en décharge et de rejet en mer (Japon)

SUBSTANCES CONTAMINANTES	MISE EN DECHARGE	POUR REJET EN MER		
	déchets industriels contenant des métaux mg/l	déchets industriels regroupés (1) mg/l	déchets industriels en petits lots (2) mg/l	déchets industriels en petits lots (3) mg/l
Hg sous forme alkyle	non mesurable	non mesurable	non mesurable	non mesurable
Hg ou autres formes	< 0,005	< 0,005	< 2	< 0,05
Cd ou ses composés	< 0,3	< 0,1	< 5	< 1
Pb ou ses composés	< 3	< 1	< 50	< 10
Composés du P organique	< 1	< 1	< 5	< 1
CrVI ou ses composés	< 1,5	< 0,5	< 25	< 5
As ou ses composés	< 1,5	< 0,5	< 25	< 5
Cyanures	1	< 1	< 5	< 1
PCB	< 0,003	< 0,003	< 0,15	< 0,03
Chlorures organiques		< 40	< 40	< 8
Cu ou ses composés		< 3	< 70	15
Zn ou ses composés		< 5	< 450	< 90
Fluorures		< 15	< 1000	< 200
Trichloréthylène	< 0,3	< 0,3	< 15	3
Tétrachlorure de méthylène	< 0,1	< 0,1	< 5	1

(1) résidus d'incinération, boues organiques insolubles dans l'eau, boues inorganiques d'égouts, boues frittées contenant Hg, laitiers, cendres volantes

(2) boues inorganiques solubles dans l'eau, boues organiques

(3) acides et bases

Un déchet qui même après inertage ne répond pas à ces critères doit être incinéré ou mis en décharge fermée (capsule de béton).

C) - Tests conventionnels

Contrairement aux tests de simulation, ils n'ont pas la prétention de reproduire les conditions naturelles auxquelles le déchet risque d'être confronté. Dans ce cas, la solution utilisée pour pratiquer la lixiviation sera de l'eau déminéralisée.

1) ALLEMAGNE

Ce test connu sous la dénomination DIN 38 414 est important puisqu'il a été retenu pour un projet de directive européenne relatif à la mise en décharge des déchets.

La procédure est la suivante :

- rapport liquide/solide de 10
- durée de lixiviation de 24 heures
- le liquide de lixiviation est de l'eau déminéralisée.

Les concentrations dans le lixiviat sont exprimées en mg/l.

Cette norme définit quatre catégories de déchets:

- inertes
- non dangereux
- dangereux
- toxiques.

Les critères d'acceptation en décharge sont rassemblés dans le tableau IX [25].

Tableau IX : Critères d'acceptation en décharge (CEE)

	DECHET DANGEREUX	DECHET INERTE		DECHET DANGEREUX	DECHET INERTE
pH	4 - 13	4 - 13	fluorures	10 - 50 mg/l	< 10 mg/l
TOC	40 - 200 mg/l	< 200 mg/l	ammonium	0,2 - 1 g N/l	< 50 mg N/l
As(III)	0,2 - 1 mg/l	< 0,1 mg/l	chlorures	1,2 - 6g/l	< 0,5 g/l
plomb	0,4 - 2 mg/l	le total	cyanures (2)	0,2 - 1 mg/l	< 0,1 mg/l
cadmium	0,1 - 0,5 mg/l	de ces	sulfates (3)	0,2 - 1 g/l	< 1 g/l
Cr(VI)	0,1 - 0,5 mg/l	métaux	nitrites	6 - 30 mg/l	< 3 mg/l
cuiivre	2 - 10 mg/l	doit	AOX (4)	0,6 - 3 mg/l	< 0,3 mg/l
nickel	0,4 - 2 mg/l	être	solvants	0,02 - 0.1 mg Cl/l	< 10 µg Cl/l
mercure	0,02 - 0,1 mg/l	inférieur	pesticides (5)	1 - 5 µg/l	< 0,5 µg/l
zinc	2 - 10 mg/l	à 5 mg/l (1)	substances lipophiles	0,4 - 2 mg/l	< 1 mg/l
phénols	20 - 100 mg/l	< 10 mg/l			

(1) aucune espèce en particulier au-dessus du minimum fixé pour les déchets dangereux

(2) facilement soluble

(3) si possible en-dessous de 500 mg/l

(4) composés organiques halogénés adsorbés (ou encore composés organiques chlorés)

(5) chloré

2) FRANCE

Les conditions opératoires du test de lixiviation français AFNOR X31-210 sont les suivantes :

- rapport liquide/solide de 10, la masse du déchet étant celle du produit brut
- la durée de la lixiviation est de 16 heures, le liquide étant de l'eau déminéralisée
- avant lixiviation le déchet est soit broyé à 4 mm soit conservé dans sa granulométrie initiale.

A la différence des autres tests de lixiviation, les critères d'acceptation en décharge (Tableau X) sont exprimés en mg/kg de déchet brut.

Tableau X : Futures décharges françaises - Critères d'acceptabilité (extrait de l'arrêté du 18/12/92)

			O	A2	A4	B1	B5	C1	C2
SUR DECHET BRUT	siccité	%	> 35	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30
	COT	%	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
	Hydro tot.	%						< 5	
	fraction soluble	%	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
	PCB	mg/kg							< 50
	solvants tot.	mg/kg							< 100
	HAP tot.	mg/kg							< 100
SUR DECHET LIXIVIE	pH	mg/kg	4 - 13	4 - 13	4 - 13	4 - 13	4 - 13	4 - 13	4 - 13
	DCO	mg/kg	< 2000	< 10000	< 2000	< 10000	< 10000	< 10000	< 10000
	phénols	mg/kg	< 100		< 100			< 300	< 300
	CrVI	mg/kg	< 5		< 10	< 10		< 10	< 10
	Cr	mg/kg	< 50	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100
	Pb	mg/kg	< 50	< 500	< 100	< 200	< 500	< 500	< 500
	Zn	mg/kg	< 250	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500
	Cd	mg/kg	< 25	< 100	< 50	< 50	< 100	< 50	< 50
	Cyanures	mg/kg	< 5		< 10	< 10		< 50	< 50
	Ni	mg/kg	< 50	< 100	< 100	< 1000	< 100	< 100	< 100
	As	mg/kg	< 5	< 10	< 10		< 10	< 10	< 10
	Hg	mg/kg	< 5	< 10	< 10		< 10	< 10	< 10
	Sn	mg/kg						< 500	< 500
	fluorures	mg/kg						< 1000	< 1000
	Co	mg/kg						< 100	< 100
	Cu	mg/kg						< 500	< 500
	Mb ?	mg/kg						< 500	< 500
sulfures	mg/kg						< 500	< 500	

O : critères généraux d'admission après stabilisation

A : déchets qui doivent être stabilisés dans un délai de deux ans

- A2 poussières de fabrication d'aciers alliés, poussières issues de procédés de fabrication de métaux, boues d'usinage sans hydrocarbures
- A4 résidus de stations d'épuration d'eaux industrielles

- B : déchets qui doivent être stabilisés dans un délai de cinq ans
- B1 boues déshydratées d'épuration d'effluents et bains de traitement de surface
 - B5 scories, crasses de procédés de fabrications des métaux

C : déchets admis au cas par cas

- C1 déchets admis au cas par cas dont déchets des travaux de réhabilitation de sites contaminés
- C2 terres souillées

Réglementation française en matière de mise en décharge (arrêté ministériel du 18/12/92 publié au journal officiel le 30/03/93)

Les principales règles de stockage des déchets sont les suivantes :

- conception et exploitation de l'installation de stockage :
 - * substratum imperméable de 5 m d'épaisseur minimale ($K \leq 10^{-9}$ m/s)
 - * fond constitué d'une géomembrane et d'un fond drainant
 - * exploitation en alvéoles de 2500 m² maximum
 - * puits de pompage des lixiviats : interdiction de recycler le liquide, le lixiviat doit respecter certains critères de qualité avant d'être rejeté dans le milieu naturel
 - * toit mobile sur l'alvéole en exploitation
 - * enfin, fermeture de l'alvéole en fin d'exploitation par un système étanche (dont une géomembrane) et de la terre à végétaliser.
- critères d'acceptation des déchets :
 - * il ne s'agit que de déchets ultimes c'est-à-dire qui, dans les conditions économiques du moment, ne peuvent être valorisés
 - * ils sont nommément identifiés dans l'arrêté
 - * ils doivent satisfaire à des critères de caractéristiques physico-chimiques mesurées sur déchet brut (par exemple siccité supérieure à 30 - 35%) ainsi qu'à des caractéristiques de lixivabilité mesurées à l'aide du test de lixiviation AFNOR X 31- 210 (trois extractions). Ces seuils dépendent des déchets
 - * a moyen terme (2 à 5 ans selon le déchet), tous les déchets devront être stabilisés en vue de réduire la mobilité de certains contaminants. De nouveaux seuils d'acceptabilité plus sévères seront alors appliqués aux résultats des tests de lixiviation à effectuer selon un protocole encore en cours de rédaction.

V - LES DECHETS SIDERURGIQUES

A) Les différentes formes de déchets

L'élaboration de l'acier s'accompagne d'une production de déchets de tous types (laitiers, scories, poussières et boues) qui ne représentent pas moins de 903 kg/tonne d'acier liquide produit. Ces déchets issus principalement des haut-fourneaux et des aciéries à oxygène ont représenté en 1991 pour la sidérurgie française quelques 11 millions de tonnes. Un bilan détaillé de la répartition des déchets est présenté dans le tableau XI.

Tableau XI : Bilan des déchets de l'industrie sidérurgique en 1991 [25]

ATELIERS	DECHETS		ATELIERS	DECHETS	
	production (Ktonnes)	nature		production (tonnes)	nature
COKERIE		goudron, brai			226496
		benzol		LAMINOIR	81530
		fuel naphthaliné		A CHAUD	82448
		boues			1446
		pouss. et divers			88702
		sulfate			480622
4741	total	223149	15710		
AGGLOMERATION		poussières		LAMINOIR	11376
		décombres		A FROID	5408
					3623
20492	total	42205	2480		58
HAUT-FOURNEAU		laitier granulé			20465
		laitier cristallisé			24239
		poussières			15015
		boues			70706
		scories désulf.			2642
		déblais			95
13646	total	6298879			7973
ACIERIE DE CONVERSION		scories affinage			3553
		autres scories			34668
		poussières			202
		boues			159093
	déblais et réfract.				11713
13112	total	2263760	4214		4928
FOUR ELECTRIQUE ET AOD		scories			1351
		poussières			617
		boues			123
		réfractaires			1
		électrodes			18733
5311	total	861658	366		211786
METALLURGIE SECONDAIRE ET COULEE		scories			23369
		battitures			132705
		poussières			5132
		boues			3603
		réfractaires			1152
		déchets métalliques			151
15450	total	861658			270
					45
			18423		378213

81% de ces déchets sont valorisés, le reste étant destiné, soit à l'élimination dans un centre agréé, soit la mise en décharge.

De nombreux métaux lourds entrent dans la composition des déchets sidérurgiques. Ces déchets sont les boues de haut-fourneau et de convertisseurs, les poussières d'aciéries électriques et de convertisseurs AOD (Argon-Oxygen-Decarburization) ainsi que les boues de traitement de surface et de réseaux (eaux pluviales et eaux de procédés).

C'est le zinc qui est l'élément toxique le plus présent dans les déchets sidérurgiques. Il provient essentiellement des ferrailles incorporées à la fonte dans les aciéries et fours électriques et des matières premières utilisées dans le haut-fourneau. A côté du zinc on trouve le plomb ainsi que des éléments d'alliages comme le cadmium, le nickel ou le chrome. La quantité respective de ces métaux varie énormément en fonction du type de déchet considéré.

B) Formes minéralogiques des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques

Une étude complète des formes minéralogiques du zinc et du plomb dans les co-produits sidérurgiques a été réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de NANCY I [26] dans le cadre d'un travail de recherche portant sur la récupération de ces deux métaux.

L'étude portait sur une vingtaine d'échantillons sidérurgiques provenant de divers pays de la communauté européenne. Après analyse granulométrique complète, les échantillons ont été étudiés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microsonde électronique. Il a été possible ainsi de réaliser une analyse minéralogique des déchets et une recherche de localisation des éléments.

Cette étude montre que les phases minéralogiques du zinc sont les suivantes :

- le zinc métallique
- l'oxyde ZnO (zincite)
- le sulfure ZnS (würtzite, sphalérite, blende)
- le sulfate ZnSO₄ (zinkosite, goslarite)
- le silicate Zn₂SiO₄ (willémite)
- l'aluminate Zn₂Al₂O₄ (gahnite)
- le ferrite ZnFe₂O₄
- le zinc associé aux oxydes de fer (solution solide dans la magnétite)
- le zinc associé à la calcite et aux ferrites de calcium.

Pour le plomb, elles sont moins nombreuses. Il s'agit :

- du plomb métallique
- du sulfure PbS (galène)
- du carbonate PbCO₃ (cérusite)
- du sulfate PbSO₄
- du carbonate basique 2PbCO₃, Pb(OH)₂, (hydrocérusite)
- du plomb associé aux oxydes de fer.

La connaissance parfaite des procédés sidérurgiques permet d'éliminer certaines formes minéralogiques pour un déchet donné en fonction de sa provenance. Par exemple, si l'on considère l'élément zinc dans les poussières d'aciérie électrique [27], on peut connaissant ce processus d'élaboration des aciers, éliminer le zinc métal et ZnSO₄ à cause de la très haute température des fumées. De plus, ces poussières ayant une faible teneur en alumine et silice, les silicates ou aluminates de zinc sont a priori absents.

L'analyse de telles poussières montre effectivement que le zinc est principalement sous forme de ZnO et ZnFe₂O₄.

C) Traitement des déchets

Ce sont les émissions de fumées chargées de poussières au cours de l'élaboration de la fonte et de l'acier qui posent à la sidérurgie les plus graves problèmes. Ces fumées toxiques chargées en métaux lourds (essentiellement Zn et Pb) doivent être dépoussiérées. Ces équipements de piégeage de ces poussières sont nombreux (cyclones, condenseurs de lavage, filtres à manche, électrofiltres ...). Les meilleurs procédés assurent un taux de dépoussiérage supérieur à 99,9%.

En général, les poussières sont piégées par de l'eau, transformées en boues qui, après épaisissage et filtration sont en fonction de leur nature soit recyclées soit mises en décharge.

1) VALORISATION

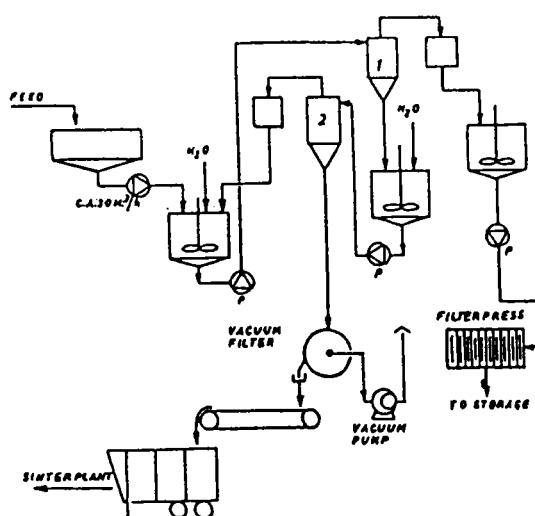
a) Boues de haut-fourneau et convertisseur

La présence de zinc en quantité importante dans ces déchets ne permet pas le recyclage dans le haut-fourneau. D'autres solutions doivent être envisagées.

α) L'hydrocyclonage des boues

Le zinc volatilisé dans le haut-fourneau donne naissance après oxydation à de très fines particules ($< 10\mu\text{m}$) qui se mélangent au reste des poussières. Le procédé consiste à extraire ces particules par classification granulométrique. Un schéma d'une installation d'hydrocyclonage est présenté sur la figure 5.

Figure 5 : Schéma de l'installation d'hydrocyclonage de l'usine d'Ijmuiden (Pays-Bas)



Ce traitement des boues conduit à deux produits distincts :

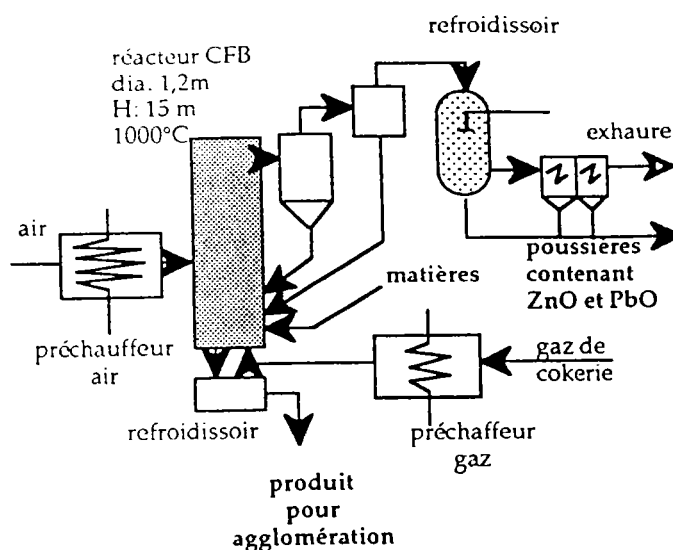
- une fraction fine enrichie en zinc
- une fraction grossière appauvrie en zinc et recyclable en sidérurgie après filtration sur tambour ou filtre-pressé (humidité résiduelle 15-25 %).

La fraction fine, après décantation et filtration, est mise en décharge ou vendue en cimenterie. En effet, les cimentiers peuvent utiliser ces boues sidérurgiques comme matériau de substitution en raison des oxydes de fer qu'elles contiennent (utilisation comme fondant). Cette fraction fine n'est pas revalorisable dans l'industrie métallurgique en raison d'une trop faible teneur en zinc.

β) Traitement de dézingage par voie thermique

Ce procédé consiste à réduire sélectivement des boues et des poussières de haut-fourneau et convertisseur grâce à un réacteur à lit fluidisé circulant CFB (Figure 6).

Figure 6 : Schéma de l'installation de réduction en lit fluidisé circulant



Le procédé en est actuellement au stade pilote. Il doit permettre un recyclage des déchets dézingués dans le cycle sidérurgique et fournir des poussières enrichies en zinc et plomb valorisables dans l'industrie des métaux non-ferreux.

b) Poussières de four électrique et de convertisseur AOD

Ce sont des déchets riches en zinc et plomb dans lesquels on trouve également quelques éléments d'alliage comme le nickel ou le chrome.

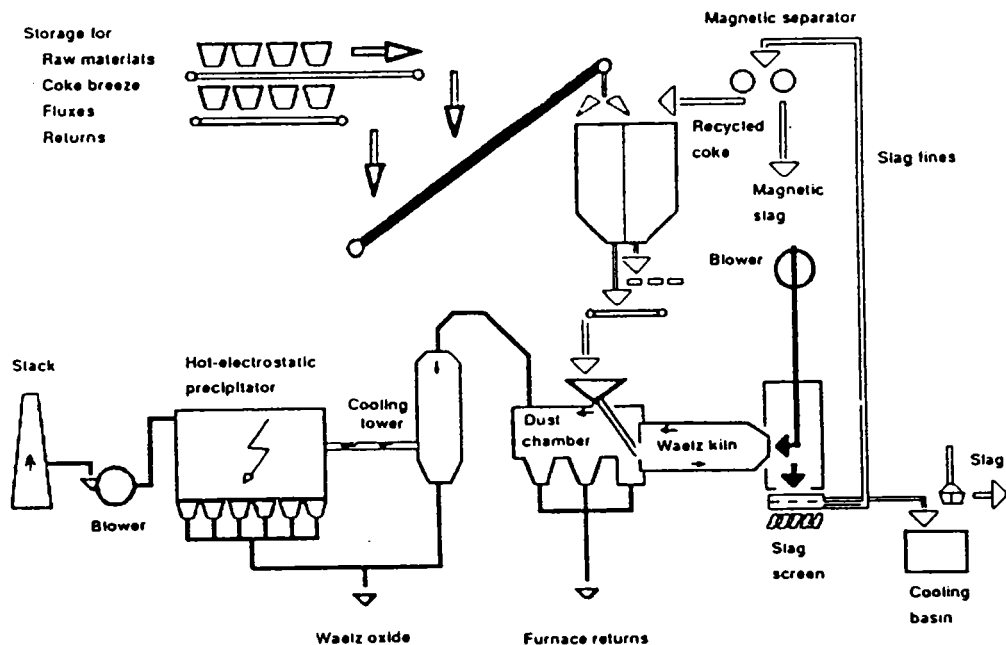
α) Valorisation des poussières contenant zinc et plomb

Parmi les procédés qui vont suivre, certains sont au stade pilote et d'autres ont un développement industriel limité :

- lixiviation sodique et extraction électrolytique
- réduction "flash" dans le cyclone de fusion Saint-Joe (USA)
- procédé ZIA : réduction en four tournant associé à un four à cuve de production de zinc métal
- procédé IMS : production de zinc métal à l'aide d'un four électrique équipé d'une torche à plasma et d'un condensateur à zinc
- procédé ELKEM : réduction dans un four à électrode immergée associé à un condensateur à zinc
- réduction en four tournant

Il s'agit d'un procédé industriel qui fonctionne en Europe, aux USA et au Japon dont le but est d'enrichir les poussières en zinc. Elles sont pour cela mélangées à du carbone et subissent un traitement thermique dans un four tournant. Le zinc et le plomb sont volatilisés et se réoxydent dans l'atmosphère du four sous forme d'oxydes dits Waelz. Le schéma de ce type d'installation est présenté sur la figure 7.

Figure 7 : Schéma d'une installation de réduction en four tournant



Le coût du traitement varie en fonction de différents paramètres et n'est pas applicable aux déchets sidérurgiques à faible teneur en zinc comme nous le montre le tableau XII.

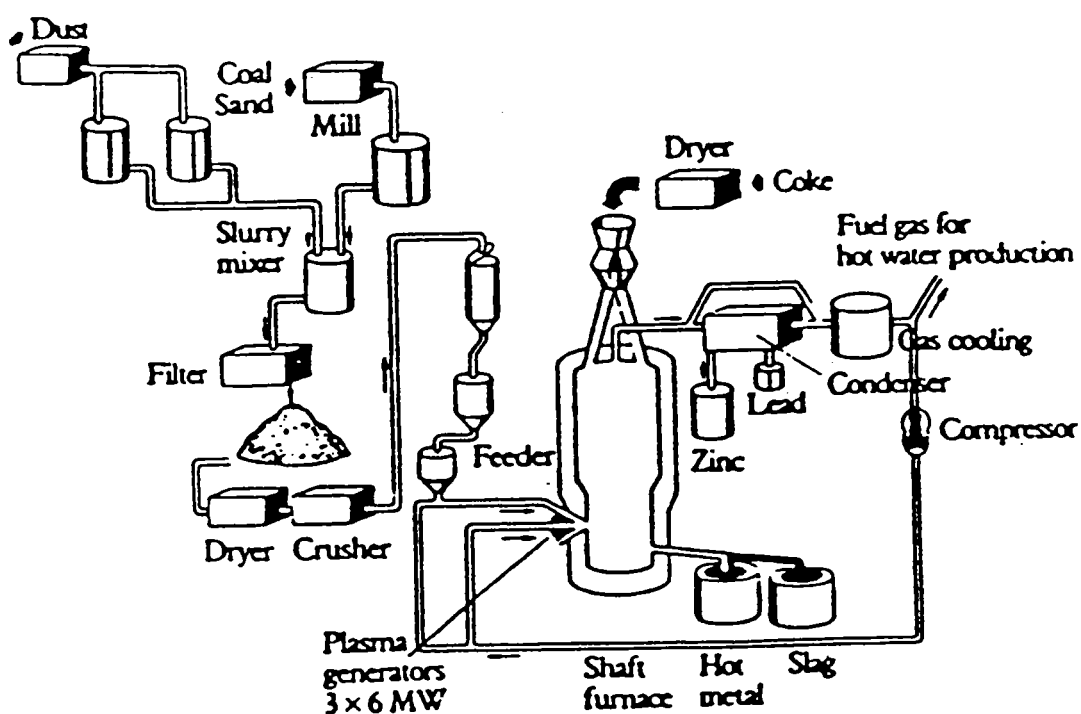
Tableau XII : Coût du traitement du zinc par le procédé de réduction en four tournant

PARAMETRES	COÛT DU TRAITEMENT (EN DM/TONNE SECHE)
Teneur en zinc (% massique)	
24%	160
> 24%	- 8 par pour-cent de zinc
entre 20 et 24%	+ 8 par pour-cent de zinc
entre 16 et 20%	+ 10 par pour-cent de zinc
teneur en CaO	
> 6%	+ 3,5 par pour-cent de CaO > 6
Humidité	
> 15%	1,5 de pénalité
Cours du zinc	
cours > 2400 DM/tonne	-10 par tranche de 100 DM
cours < 1900 DM/tonne	+ 8 par tranche de 100 DM

β) Valorisation des poussières contenant du nickel et du chrome

- four SCANDUST : il s'agit d'un four à cuve équipé d'une torche à plasma. La réduction est réalisée par du coke métallurgique. Le métal obtenu est un mélange de Fe, Mn, Cr, Ni et Mo. Les poussières produites par le procédé sont enrichies de métaux volatils (Pb,Zn). Le procédé est schématisé figure 8.

Figure 8 : Schéma du procédé SCANDUST à son origine



- procédé NISSHIN : après une mise en forme des déchets fins (briquetage), la réduction s'opère dans un four à électrodes immergées. Le coût de ce procédé (au 07/92) était de 200 à 500 F/tonne.

c) Boues de traitement de surface

Elles ont deux origines :

- le décapage des tôles et la neutralisation des acides
- l'électrodeposition et en particulier l'électrozingage.

Dans le premier cas, la forte humidité des boues rend le recyclage difficile et la mise en décharge pose des problèmes. Les boues d'électrozingage, quant à elles, sont suffisamment riches en zinc pour envisager son extraction par hydrométallurgie.

2) INERTAGE

Lorsqu'un déchet est considéré comme ultime, c'est à dire qu'il est impossible d'envisager une valorisation d'un coût économique acceptable, celui-ci doit être mis en décharge. Pour cela, le déchet doit être stabilisé afin de lui permettre de respecter les critères d'admission. Une part importante de déchets sidérurgiques est concernée par l'inertage comme le montre le tableau XIII.

Tableau XIII : Déchets sidérurgiques nécessitant un inertage avant mise en décharge

NATURE DU DECHET	QUANTITE EN TONNES/AN
poussières d'aciérie électrique	10.000
boues de haut-fourneau	30.000
boues de convertisseur	15.000
boues de décapage	10.000
boues de réseaux	150.000
total	215.000

A côté des techniques classiques envisageables pour inerte ce type de déchets (utilisation de liants hydrauliques, de résines, vitrification ...) est apparu au Japon un procédé d'inertage qui a donné lieu à trois brevets successifs.

Ce procédé vise, non pas à modifier la structure physique du déchet, mais à modifier la nature des minéraux porteurs des éléments toxiques.

a) Brevet Daïdo Tokushuko KK (1981) [28]

Il s'agit d'un procédé de neutralisation des poussières d'aciérie qui consiste à mélanger des sulfures solubles (NH_4^+ , Ca^{2+} ou Na^+ en fonction des propriétés des poussières) et de l'eau aux déchets pour obtenir un matériau pâteux qui est mis en forme soit en briquettes, soit en boulettes avant de subir une cuisson dans un four à moufles à une température inférieure à

400°C. Cette cuisson peut être réalisée sous vapeur d'eau ou sous pression partielle de CO₂. Les métaux lourds comme le zinc, le plomb ou le cadmium sont transformés en sulfures et le Cr^{VI} est réduit en Cr^{III}.

La cuisson en atmosphère de CO₂ provoque la formation d'une gangue de CaCO₃ sur le matériau.

b) Brevet Daïdo Tokushuko KK (1984) [29]

Ce procédé de traitement des poussières et des cendres de four d'incinération ressemble à celui décrit précédemment. Les réactifs utilisés sont des sulfures ou polysulfures à choisir parmi Na₂S_l, K₂S_m, CaS_n, Ca(HS)₂, (NH₄)HS, KHS, Na(HS), (NH₄)S_o (l, m, n, o, sont les degrés de polymérisation des polysulfures).

La différence fondamentale avec le procédé précédent est que les conditions de milieu sont adaptées à la nature du déchet par ajout de :

- scories d'aciérie, NaOH, Ca(OH)₂, ciment
- bains acides usagés.

c) Brevet Daïdo Tokushuko KK (1985) [30]

Contrairement aux deux brevets précédents, ce procédé est un procédé à froid. Le réactif utilisé est un mélange de polysulfures de calcium CaS₄ et de sulfures de sodium Na₂S qui est additionné aux poussières. Après ajout de 30 à 40 % en masse d'eau, l'ensemble est malaxé afin d'obtenir un matériau pâteux dont l'humidité se situe entre 5 et 10 %.

Au bout de quelques heures, le matériau est manipulable par des engins de terrassement et utilisable comme remblais après concassage. Le temps de solidification du matériau varie de 4 à 8 heures.

Ce dernier brevet japonais est avare d'informations. Aucune indication n'est donnée pour la préparation des réactifs. Il ne figure pas non plus de précision sur le type de déchets auquel s'appliquerait ce procédé (nature et composition des déchets, métaux inertés). De plus, aucun test de lixiviation n'est fourni pour démontrer l'efficacité du procédé.

VI - BILAN GENERAL DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Au regard de ce recensement bibliographique des nombreuses méthodes appliquées au traitement des déchets solides, il est à remarquer, que les espèces du domaine minéral reconnues comme polluantes, ne sont généralement pas transformées chimiquement. La plupart des procédés vise à minimiser leur action toxique par suppression plus ou moins efficace de l'interface polluant/environnement, sans aucune donnée scientifique sur la pérennité de la protection. La fiabilité impérative semble devoir passer par un état thermodynamiquement stable qui ne peut être acquis que par l'obtention d'un composé répondant chimiquement à ce paramètre.

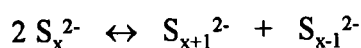
CHAPITRE II

LES POLYSULFURES

Parmi les procédés envisageables pour la détoxification des métaux lourds, la voie des traitements chimiques représente une alternative, à condition que les procédés soient compatibles avec une efficacité, tant sur le plan scientifique que sur le plan économique de la gestion des déchets industriels. Dans ce contexte, le principe de la sulfuration peut conduire à la stabilisation des métaux (Zn, Pb, Cd, Hg.....) sous forme de sulfures très peu solubles, formes minérales de ces éléments dans la nature. Dans cette voie, le recours au pouvoir sulfurant des solutions de polysulfures peut être exploité comme le présente succinctement les brevets de la société DAIDO. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats que nous avons obtenus dans le domaine de la synthèse et du contrôle des solutions de polysulfures.

I - PRESENTATION

Les polysulfures [31] sont des formes anioniques du soufre, de formule générale S_x^{2-} . En milieu aqueux, x prend des valeurs comprises entre 2 et 5. Leur stabilité n'est reconnue que pour des valeurs de pH supérieures à 8. Les solutions sont de couleur orangée variable du jaune au rouge brique suivant les valeurs de x, la concentration des espèces, le pH de la solution et la température. Les propriétés optiques étudiées particulièrement par Giggenbach [32] font état d'équilibres



dont les constantes sont fonction du pH. Il en résulte que le polysulfure S_5^{2-} ne peut être formé en quantité significative que pour des pH de l'ordre de 7 et que la forme S_2^{2-} prédomine dans les milieux de haute alcalinité.

Compte-tenu de la complexité de la chimie des polysulfures, les spectres d'absorption ne se prêtent pas aisément à une identification rapide et quantitative des solutions de polysulfures.

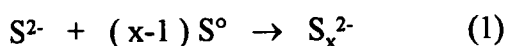
Les polysulfures développent des propriétés basiques résultant de la protonation des formes S_x^{2-} [33] avec évolution vers une décomposition en S^0 et H_2S .

La principale propriété des solutions de polysulfures est leur activité vis à vis des cations dont les sulfures sont très peu solubles (métaux lourds) selon la réaction générale caractérisant leur pouvoir sulfurant



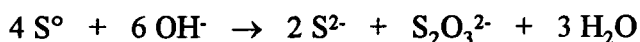
II - SYNTHÈSE

Un premier mode de préparation, direct, correspond à la "dissolution" de soufre élémentaire dans les solutions de sulfures alcalins (Na_2S par exemple) selon la réaction

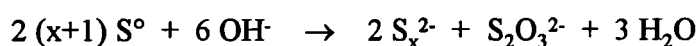


Ces opérations s'effectuent en milieu alcalin et à chaud. La réaction, pour être complète, nécessite des temps assez longs de l'ordre de 6 à 12 heures en atmosphère inerte pour éviter l'oxydation de S^{2-} . La dismutation propre du soufre élémentaire en milieu alcalin est également une cause d'erreur lors de la préparation de formes S_x^{2-} à x défini. La forme S_5^{2-} n'a jamais été obtenue par ce procédé. Ce mode de synthèse n'apparaît pas être, en premier lieu, le procédé le plus adapté pour la mise en oeuvre de solutions de sulfuration à l'échelle industrielle.

Un autre mode d'obtention de polysulfures met à profit le phénomène de dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin selon la réaction primaire



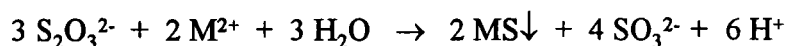
à laquelle se superpose la réaction précédente (1), ce qui conduit à la réaction générale



Pour un excès de soufre élémentaire, l'indice de polysulfuration $x = 5$ devrait être théoriquement obtenu mais ce taux n'est jamais rigoureusement atteint.

Le protocole de synthèse impose un travail prolongé à chaud. Ce procédé ne nécessite qu'un approvisionnement en soufre élémentaire de valeur marchande réduite et un milieu basique pouvant être assuré industriellement par de l'hydroxyde de sodium ou de l'hydroxyde de calcium, ce dernier réactif étant lui même économiquement abordable. Ce procédé apparaît donc répondre au mieux aux impératifs économiques.

Il doit être remarqué que la solution résultant de la dismutation du soufre contient, en plus des polysulfures, des ions thiosulfates qui peuvent être également considérés comme des agents de sulfuration, en raison de leur dismutation en présence de métaux à sulfures très insolubles, selon la réaction



avec cette fois production de sulfites.

III - METHODE DE CONTROLE

L'éventuelle mise en place d'un procédé de sulfuration des métaux lourds, à partir de solutions de polysulfures, nécessite le recours à des contrôles analytiques, permettant de s'assurer de sa fiabilité absolue au cours de son développement.

Une partie de notre travail s'est donc attachée à définir un mode de dosage des polysulfures.

Sa pratique a pour objectif :

- de définir et contrôler le mode synthèse
- de suivre la stabilité des solutions d'inertage dans le temps
- d'affiner les paramètres de leur action et d'en suivre l'efficacité sur les déchets à traiter.

La méthode devant être opérationnelle en routine sur site industriel, nous avons orienté notre étude vers des techniques volumétriques d'utilisation courante.

A) - Choix de la méthode

La principale propriété des polysulfures est leur pouvoir sulfurant. Cette caractéristique peut être mise à profit à des fins analytiques notamment à partir de leur action sur l'ion Ag^+ , dont le sulfure Ag_2S a un produit de solubilité très faible ($K_s = 6,3 \cdot 10^{-50}$). Sur ce principe Piccardi, Udisti et Cellini-Legittimo [34] ont présenté une méthode argentimétrique. Le réactif titrant, une solution de nitrate d'argent, est introduit lentement par petits incréments de volume dans la solution à doser et la réaction de dosage est suivie par potentiométrie avec le couple d'électrodes (électrode spécifique à membrane d' Ag_2S / électrode au calomel à KCl saturé (ECS)).

Ces auteurs étudient successivement le comportement de solutions de sulfures, polysulfures et thiosulfates en milieu aqueux non tamponné. Pour le contrôle des solutions de polysulfures purs, ce travail définit une méthode de détermination quantitative de la nature et de la concentration des formes S_x^{2-} . Dans ces conditions de travail, les déterminations relatives aux formes S_x^{2-} sont affectées par la réactivité de nombreux ions tels OH^- , Cl^- ou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ avec Ag^+ .

Afin de rendre plus sélectif la détermination argentimétrique des polysulfures, nous avons choisi de travailler en milieu complexant de Ag^+ pour atténuer la réactivité de ce cation. Notre choix s'est porté sur le tampon $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ permettant non seulement la complexation de Ag^+ mais aussi un travail à pH fixé. Ce milieu élimine toute interférence des ions OH^- et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

B) - Techniques expérimentales

L'avancement de la réaction de dosage est suivi par relevé potentiométrique. L'électrode indicatrice est une électrode d'argent métallique couplée à une électrode de référence ECS munie d'un pont salin à KNO_3 . Le titrant est une solution de nitrate d'argent de concentration $5 \cdot 10^{-2}$ M. Le milieu réactionnel est un tampon à 70 g.l⁻¹ de NH_4Cl et 8 M en ammoniacque et le titrage s'effectue à température ambiante. L'appareillage de titration automatisée, permettant éventuellement un travail par faibles incréments de volume, est constitué de l'ensemble burette EBX 3 et TT Processeur 2 de la société TACUSSEL. Les titrations peuvent également être effectuées par suivi potentiométrique à faible courant imposé sur deux électrodes d'argent.

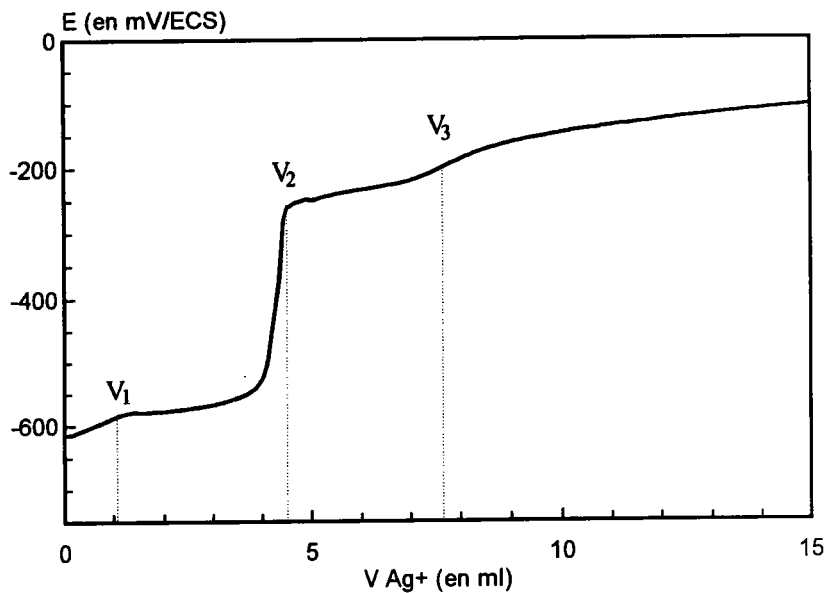
C) - Allure des courbes de titration et exploitation

La figure 9 présente l'allure générale d'évolution du potentiel de l'électrode d'argent au cours du dosage d'un polysulfure S_x^{2-} en milieu $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. Son allure permet de définir trois sauts de potentiel que l'on note V_1 , V_2 et V_3 .

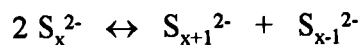
Figure 9 : Courbe de titrage d'une solution de polysulfures par Ag^+

Conditions de dosage :

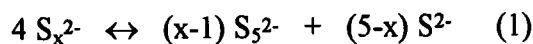
- prise d'essai : 10 ml de la solution d'inertage diluée 100 fois
- milieu : tampon $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
- électrodes : $\text{Ag}^\circ / \text{ECS}$
- titrant : AgNO_3 $5 \cdot 10^{-2}$ M
- température : 20°C



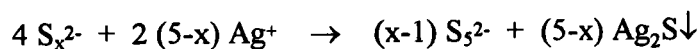
Pour l'interprétation, il y a lieu de considérer que pour tout polysulfure S_x^{2-} en solution, il s'établit l'équilibre :



soit pour les différentes valeurs de x un équilibre global

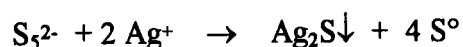


La formation de Ag_2S très stable déplace cet équilibre vers la droite selon la réaction :



Le point équivalent V_1 correspond à cette réaction.

L'espèce S_5^{2-} produite par la réaction précédente réagit alors avec Ag^+ selon :



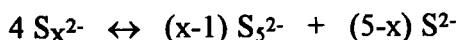
On obtient alors le point équivalent V_2 .

A ce stade, le volume total de titrant versé correspond à la réaction globale :



On a alors accès au pouvoir de sulfuration de la solution du polysulfure S_x^{2-} .

En deuxième lieu, les valeurs relatives des volumes V_1 et V_2 nous renseignent sur le degré de polymérisation des polysulfures. Ce point avait été souligné par Piccardi, Udisti et Cellini-Legittimo dans une exploitation empirique. Nous en proposons la démonstration. Une relation entre x et le rapport V_1/V_2 peut être établie à partir de l'équilibre :



Le point équivalent V_1 nous donne le nombre de moles de S^{2-} soit :

$$\text{nombre de moles de } S^{2-} = 1/2 |Ag^+|.V_1$$

La différence $V_2 - V_1$ nous donne le nombre de moles de S_5^{2-} soit :

$$\text{nombre de moles de } S_5^{2-} = 1/2 |Ag^+|. (V_2 - V_1)$$

Le rapport de ces deux nombres de moles est donc :

$$\text{nombre de moles de } S^{2-} / \text{nombre de moles de } S_5^{2-} = V_1 / (V_2 - V_1) \quad (2)$$

D'après l'équation de l'équilibre global (1), on a :

$$\text{nombre de moles de } S^{2-} = (5-x) / (x-1) \cdot \text{nombre de moles de } S_5^{2-} \quad (3)$$

En égalisant (2) et (3), on obtient :

$$V_1 / (V_2 - V_1) = (5-x) / (x-1)$$

$$\text{soit} \quad xV_1 - V_1 = 5V_2 - xV_2 - 5V_1 + xV_1$$

D'où :

$$V_1 / V_2 = (5 - x) / 4$$

La détermination expérimentale de V_1 et V_2 conduit à la valeur de x .

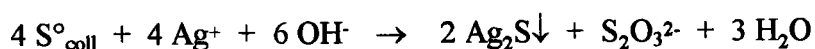
Dans le cas d'un mélange S_x^{2-} et S_{x+1}^{2-} , le dosage argentimétrique conduit à la mesure du pouvoir sulfurant total par la valeur du volume V_2 mais aussi par l'exploitation du rapport V_1/V_2 à une valeur fractionnaire de x en relation avec les teneurs respectives en S_x^{2-} et S_{x+1}^{2-} . Ce point a été vérifié par des déterminations de x effectuées sur des mélanges de solutions de polysulfures de degré de condensation différent et contrôlé. Les résultats de cette vérification sont présentés dans le tableau XIV et apparaissent globalement satisfaisants.

Tableau XIV : Détermination de la valeur de x pour différents mélanges de polysulfures.

Composition du mélange	Valeur de x attendue	Valeur de x expérimentale
$S_3^{2-} + S_4^{2-}$	3,5	3,5
$S_2^{2-} + S_4^{2-}$	3	2,72
$S_2^{2-} + S_3^{2-}$	2,5	2,58
$S_2^{2-} + S_3^{2-} + S_4^{2-}$	3	2,76

Il en ressort que le dosage mis au point est susceptible de permettre le suivi de l'évolution de la nature d'un polysulfure lorsque celui-ci est engagé dans une opération de sulfuration.

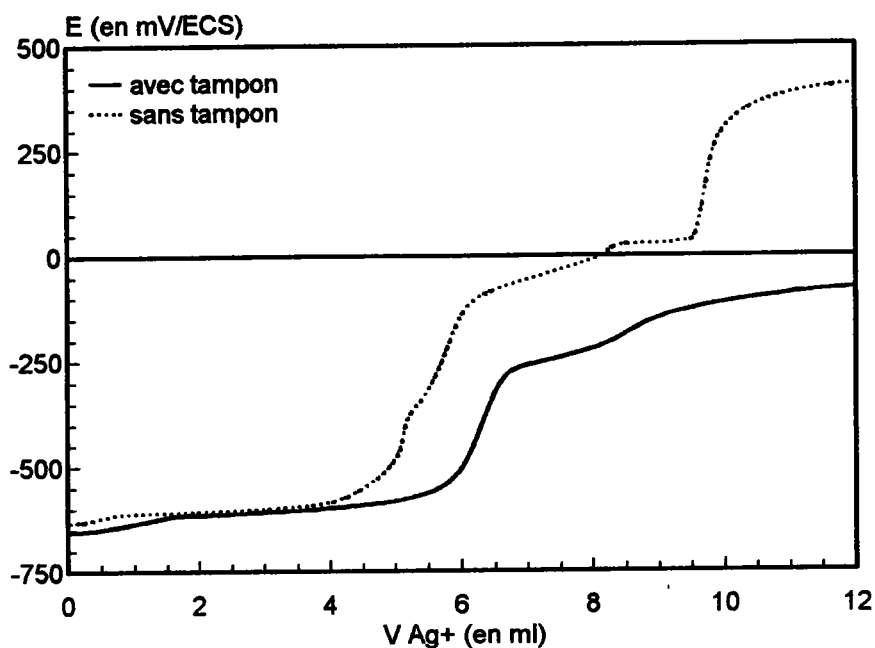
Quant au point équivalent V_3 , non signalé par les auteurs, il n'a pu être établi de relation quantitative avec une quelconque réaction chimique. Selon nos investigations, elle correspond dans ce milieu à une réaction entre les ions Ag^+ et le soufre colloïdal produit au cours de la réaction engageant S_5^{2-} . Elle correspond à une dismutation selon la réaction :



Une étude visant à confirmer l'hypothèse avancée est présentée en annexe 1.

Remarque : nous présentons sur la figure 10 une comparaison du dosage argentimétrique d'un même polysulfure dans un milieu non tamponné et dans le milieu de dosage utilisé dans notre protocole. Cette superposition des courbes démontre l'intérêt du milieu tampon ammoniacal .

Figure10 : Dosage d'un polysulfure S_x^{2-} en milieu non tamponné et en milieu tampon pH=10



IV - ETUDE QUANTITATIVE DES MODES DE SYNTHÈSE

A) - Dismutation du soufre

L'objectif étant la préparation à l'échelon industriel de solution de polysulfures, le recours à la dismutation du soufre élémentaire apparaît, a priori, le procédé le plus judicieux sur le plan économique. Cette réaction de dismutation impose un travail en milieu basique. Nous avons donc mené l'étude sur différents milieux réactionnels.

1) MILIEU NaOH

a) Contrôle du procédé

La réaction attendue décrite par différents auteurs [35] est la suivante :



Le taux de polysulfuration x est de 4, la forme S_4^{2-} étant décrite comme l'espèce la plus stable.

Pour sa mise en oeuvre, un mélange constitué de 44 g de soufre (soit 1,375 moles) et 40 g de soude en pastilles (soit une mole) est porté à ébullition dans environ 100 ml d'eau pure. Ces quantités respectives de soufre et de soude ont été choisies pour établir un rapport molaire soufre/soude de 1,37 c'est à dire légèrement inférieur au rapport de 1,66 valeur théorique donnée par la stoechiométrie de la réaction de formation de S_4^{2-} . Ces conditions correspondent à un excès d'hydroxyde de sodium, assurant ainsi le maintien du milieu à un pH de l'ordre de 13. Après deux heures de chauffage, la solution est limpide, de couleur rouge-orangée. Après refroidissement, elle est ajustée à l'eau en fiole de 200 ml pour être soumise à nos investigations.

La formation de thiosulfate au cours de la réaction est envisagée par la plupart des auteurs [35]. La présence de thiosulfate dans la solution d'inertage a été mise en évidence grâce au protocole opératoire suivant [36] :

- on additionne à la solution d'inertage du carbonate de zinc solide ainsi que du glycérol. Les sulfures et polysulfures présents en solution sont alors précipités sous forme de $ZnS\downarrow$ avec production de soufre colloïdal

- l'ensemble est alors filtré

- en milieu tampon acétique et en présence de formaldéhyde, de l'iode additionnée au filtrat est immédiatement décolorée. Le formaldéhyde bloquant les éventuels ions sulfites sous une forme organique, la réaction observée ne peut être due qu'à la réduction de l'iode par le thiosulfate résultat de la dismutation du soufre en milieu basique.

b) Contrôle des polysulfures

Le contrôle du pouvoir sulfurant des solutions de Na_2S_4 est réalisé à partir des solutions mères diluées cent fois grâce au dosage argentimétrique mis au point. Une série d'expérimentation nous conduit à des valeurs de x comprises entre 3,74 et 4,08, c'est-à-dire à une formation quasi-unique de S_4^{2-} . De plus, les concentrations expérimentales confrontées aux concentrations théoriques calculables à partir de la réaction de dismutation permettent de calculer un rendement réactionnel qui se situe alors entre 96 et 103%.

Ces contrôles confirment que la dismutation du soufre en milieu NaOH, en thiosulfate et S_4^{2-} peut être considérée comme quantitative pour ce milieu sodique légèrement excédentaire en OH^- .

c) Optimisation

Cette étude a eu pour objectif la préparation de solutions concentrées de polysulfures et la suppression de l'excès de soude, excès éventuellement préjudiciable au procédé global d'inertage. Des mélanges réactionnels sont préparés à partir de 267 g de soufre et de 200 g de NaOH pour un volume final de solution de un litre soit un rapport $S^0/NaOH$ de 1,665 correspondant à la stoechiométrie des réactifs.

Le mode opératoire est le suivant :

- les pastilles d'hydroxyde de sodium sont solubilisées dans environ 500 ml d'eau déminéralisée sous agitation magnétique

- le soufre est alors additionné et l'ensemble est chauffé sous agitation constante pendant 30 à 45 mn temps nécessaire à la dismutation complète du soufre

- après refroidissement, la solution limpide est ajustée en fiole d'un litre.

Les dosages argentimétriques donnent pour ce protocole des valeurs de x comprises entre 4,0 et 4,1. Les concentrations en polysulfure sont comprises entre 1,633 M et 1,667 M correspondant à des rendements de 98,1 % à 100,1%.

d) Obtention de solutions très concentrées

Le principe de l'inertage chimique des poussières étudiées correspond à une réaction solide-liquide, dont le résultat doit conduire à l'obtention d'un produit final compact et facilement manipulable, destiné au stockage. Il apparaît donc, que le rapport du volume du liquide au volume du solide doit être le plus faible possible pour permettre une prise en masse rapide, sans opération de filtration. Le réactif de sulfuration doit donc être porté à sa concentration maximale. Nous avons cherché à déterminer cette valeur limite.

Pour cela nous avons préparé, suivant le protocole opératoire défini précédemment, des solutions de polysulfures de concentrations comprises entre 2 M et 8 M. Chaque solution préparée a été dosée par argentimétrie. Les résultats figurent dans le tableau XV.

Tableau XV : Solutions très concentrées en polysulfures

Concentration théorique (en moles.l ⁻¹)	Concentration expérimentale (en moles.l ⁻¹)	x	Densité
2	2,02	4,02	1,302
3	3,16	3,84	1,444
4	4,17	3,95	1,503
5	5,26	3,74	1,496
8	3,87	4,61	-

Ces résultats montrent qu'il est possible de préparer des solutions de polysulfures très concentrées. Les solutions 2 et 3 M sont limpides. La solubilité de Na_2S_4 est donc supérieure à 3 moles.l⁻¹. Dans les solutions 4 et 5 M, on peut constater une phase solide au sein du liquide qui est plus importante dans le cas de la solution 5 M. Ces solutions, apparemment limpides, sont en réalité sursaturées. On constate d'ailleurs l'apparition de microparticules solides lors du prélèvement de la solution. Les dosages conduisent à des concentrations expérimentales proches des concentrations attendues. Un séjour de quelques heures à une température de 8°C provoque dans le cas de ces deux solutions sursaturées une précipitation de cristaux au sein du liquide. La solution 3 M quant à elle reste limpide.

Pour la solution la plus concentrée, nous avons pu observer un comportement différent. Dans cette solution sont apparus, au cours du refroidissement qui a suivi la synthèse, des macrocristaux de couleur orangée qu'il a été possible de récupérer. Ces cristaux stables, même après une dessiccation modérée de 24 H à l'étuve à une température de 40°C, ont été solubilisés dans de l'eau permutée. Le dosage argentimétrique montre qu'il s'agit d'un polysulfure ayant une valeur de x égale à 4,03. Nous sommes donc en présence de cristaux de Na_2S_4 , démontrant ainsi que l'espèce formée au cours de la dismutation du soufre en milieu sodique est bien S_4^{2-} comme l'affirment la plupart des auteurs.

La concentration de 3,87 moles.l⁻¹ obtenue pour le dosage de la solution en équilibre avec les cristaux de Na_2S_4 peut être considérée comme la solubilité de ce composé à 20°C.

2) DISMUTATION DU SOUFRE EN MILIEU $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Selon le même mode d'étude que celui adopté pour le milieu sodique, nous avons étudié la dismutation en milieu rendu alcalin par la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La chaux est le principal produit basique utilisé dans l'industrie.

a) Contrôle de la réaction

Une première série d'études est menée à partir de mélanges constitués de 44 g de soufre et de 37 g d'hydroxyde de calcium de manière à assurer un rapport S^0 / OH^- de 1,37 comme dans le développement précédent.

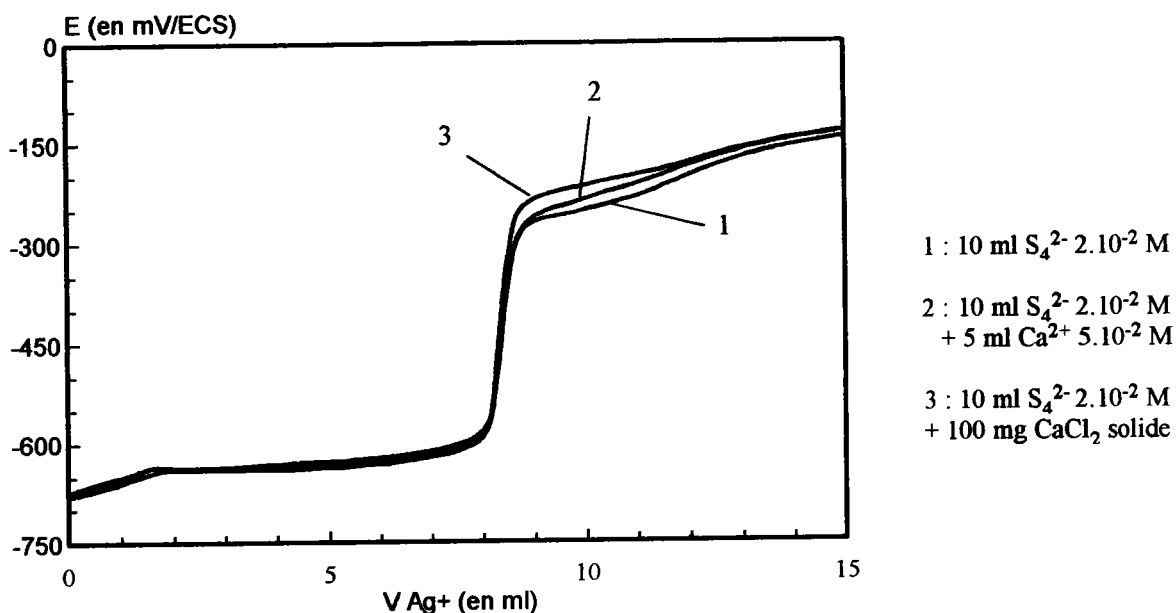
La solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau étant limitée à des valeurs faibles ($1,65 \text{ g.l}^{-1}$), il y a formation avec les 200 ml d'eau permutée d'un lait de chaux dans lequel est versé le soufre élémentaire. Le mélange est porté à ébullition pendant 5 heures temps jugé comme suffisant au développement total de la réaction. Il faut noter que nous n'avons pu, à aucun moment, obtenir une solution parfaitement limpide. On constate, en effet, la présence de soufre résiduel surnageant et celle d'un abondant précipité vert. Une filtration est effectuée pour obtenir d'une part une solution limpide de polysulfures ajustée en fiole de 200 ml qui sera soumise au dosage argentimétrique et d'autre part le précipité résiduel. Le solide récupéré est soigneusement lavé et séché à l'étuve.

Une analyse radiocristallographique effectuée au Service de Microanalyse de l'Université de NANCY I a permis d'identifier les solides CaCO_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cristallisés. Cependant, ce résidu est également constitué de composés amorphes puisqu'un traitement acide provoque un dégagement de SO_2 dû à la formation de sulfite de calcium $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ voire de dithionite de calcium $\text{Ca}(\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peu solubles. La présence de calcium aurait pour effet de provoquer une dismutation du soufre en S_x^{2-} et SO_3^{2-} par la stabilisation des degrés IV sous formes d'espèces insolubles.

b) Contrôle de la nature des polysulfures

Avant d'effectuer un contrôle des solutions de polysulfures issues de la dismutation du soufre en milieu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, il était prudent d'étudier l'influence de l'ion Ca^{2+} sur les courbes de dosage de S_4^{2-} . Dans un premier temps, des solutions de S_4^{2-} préparées en milieu sodique ont été dosées. Ensuite, le dosage a été répété avec ajout préalable de 5 ml d'une solution de Ca^{2+} $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Enfin, cette même solution a été dosée après addition de 100 mg de CaCl_2 anhydre. Les trois courbes de dosage sont superposables comme le montre la figure 10. On peut donc en conclure que Ca^{2+} n'affecte pas le dosage argentimétrique des formes S_x^{2-} .

Figure 11 : Influence de l'ion Ca^{2+} sur le dosage de S_4^{2-}



Pour le contrôle des solutions, le dosage est opéré de la même manière que pour la solution de Na_2S_4 . L'allure de la courbe de titration est conforme à celle d'un polysulfure S_x^{2-} et le rapport des deux premiers points équivalents nous conduit à un polysulfure de formule S_4^{2-} [37]. La réaction de dismutation en S_4^{2-} et thiosulfate est globalement respectée. La comparaison des concentrations en polysulfure attendues et de celles déterminées par le dosage argentimétrique montre une diminution du rendement qui est alors compris entre 81% et 89%.

En conclusion de l'étude relative aux deux milieux basiques les plus courants, le bilan du développement démontre, que la dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin a abouti à la formation unique de l'espèce S_4^{2-} et de thiosulfate. Le processus de formation est quantitatif, rapide et simple lors de l'utilisation de solution de soude. Sa maîtrise est plus délicate lors de l'emploi de chaux. Ces deux milieux conduisent cependant à des solutions concentrées de S_4^{2-} , espèce qui sera donc la seule à développer un pouvoir sulfurant.

3) AUTRES MILIEUX BASIQUES ENVISAGES

a) Etude qualitative

Des essais qualitatifs de dismutation du soufre dans des milieux autres que NaOH et Ca(OH)_2 ont été conduits. L'expérience consiste à faire réagir à chaud le soufre élémentaire avec différentes bases faibles minérales. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XVI.

Tableau XVI : Dismutation qualitative du soufre dans différents milieux basiques

Espèce assurant la basicité du milieu	Résultats
Na_2HPO_4	négatif
NaHCO_3	Développement d'une coloration jaune
Na_2CO_3	Développement d'une coloration jaune
Na_3PO_4	Développement d'une coloration jaune
Na_2SiO_3	Développement d'une coloration jaune

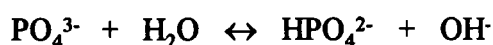
L'apparition d'une coloration jaune dans les milieux phosphate, carbonate et silicate révèle la présence de polysulfures. La dismutation en milieu Na_3PO_4 et Na_2SiO_3 a été étudiée plus quantitativement.

b) Etude quantitative

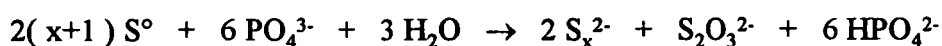
α) milieu phosphate

La synthèse de polysulfures a été réalisée à chaud à partir d'un mélange constitué de 38 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ et de 5,34 g de S° . Dans ce milieu, la dissolution du soufre est complète. La solution est ajustée en fiole de 100 ml. Par ce procédé, on obtient une solution de polysulfure où $x = 4,85$ dont la concentration est de 0,291 M. La concentration théorique attendue est de 0,333 M. Le rendement est donc de 87 %.

Sa formation est due à l'équilibre acido-basique



qui se trouve déplacé par la réaction de dismutation du soufre dans ce milieu selon

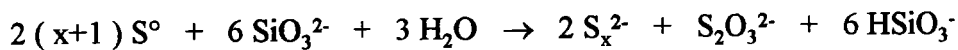


remarque : lorsque la solution est refroidie, il se produit une précipitation de cristaux blancs. Il s'agit de Na_2HPO_4 dont la solubilité à 20°C est de 77 g.l-1.

β) milieu silicate

Dans un premier temps, la synthèse a été réalisée à chaud à partir d'un mélange constitué de 53 g de métasilicate de sodium $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et de 13,35 g de soufre élémentaire. Là encore, la dismutation est complète mais on peut noter la présence d'un abondant gel de couleur verte.

La réaction mise en jeu est analogue à celle observée en milieu phosphate et peut s'écrire initialement



Il se produit ensuite une réaction de condensation des ions HSiO_3^- conduisant à l'obtention d'un gel de silice. Cette formation de gel n'affecte en rien le rendement réactionnel qui est de 96%. Le degré de polymérisation x du polysulfure est de 4,04.

Par la suite, il nous a été possible de préparer des solutions de polysulfures de concentration équivalentes à celles obtenues dans le cas du milieu sodique (1,465 M).

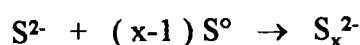
La dismutation du soufre dans ces deux milieux originaux présente un intérêt qui va plus loin que le simple pouvoir sulfurant. En effet, phosphates et silicates ont la propriété de donner naissance à des structures très résistantes en présence de minéraux susceptibles d'être présents dans les déchets (CaO , Al_2O_3 ou Fe_2O_3). Il serait possible de provoquer une solidification des déchets les rendant ainsi plus maniables pour les opérations de manutention. Ce procédé pourrait être un bon compromis entre stabilisation des contaminants par formation de sulfures et solidification des déchets dans l'optique de l'élaboration d'un procédé de Solidification/Stabilisation.

B) - Synthèse de polysulfures par réaction entre S° et S^{2-}

Ce procédé direct a également fait l'objet de notre étude afin d'en établir les performances et surtout d'envisager une synthèse de polysulfures à partir de broyages réactifs des phases solides S° et $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

1) ETUDE INITIALE

Dans un premier temps, ce mode de synthèse a été mis en oeuvre pour une préparation de polysulfure de degré de condensation connu, dont l'élaboration a servi à la mise au point du dosage argentimétrique. Le principe est le contrôle des quantités respectives de soufre et de sulfure de sodium qui réalisent la stoechiométrie voulue dans la réaction générale



La suspension de soufre est mise en réaction durant une heure avec la solution de sulfure alcalin jusqu'à "dissolution complète du soufre".

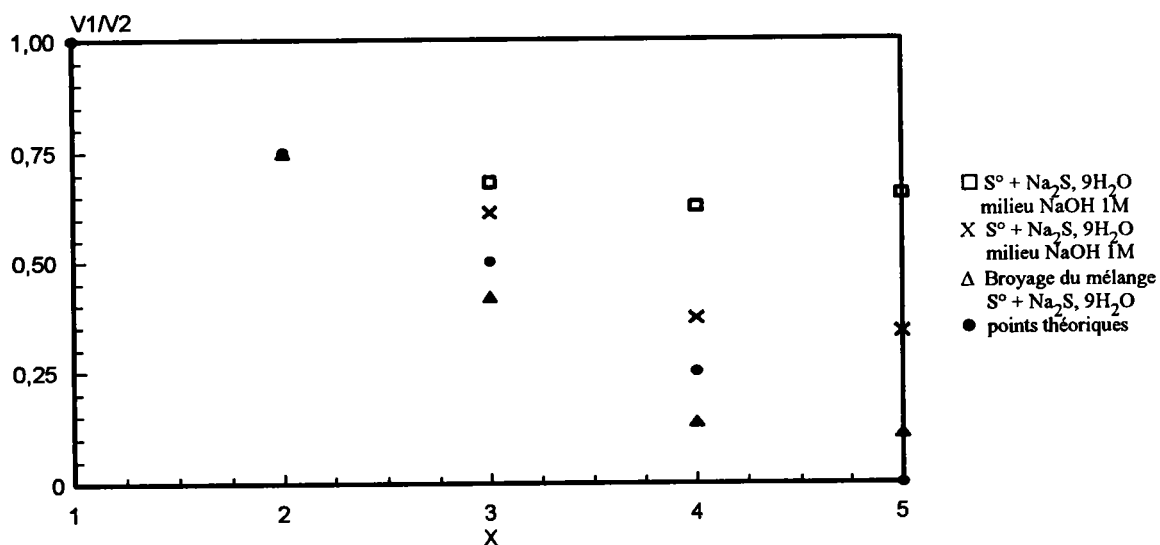
Trois protocoles en solution ont été testés :

- préparation de S_x^{2-} à partir de S^0 et $Na_2S, 9H_2O$ dans de l'eau permutée à chaud
- préparation de S_x^{2-} à partir de S^0 et $Na_2S, 9H_2O$ en milieu $NaOH$ 1 M à chaud
- préparation de S_x^{2-} à partir de S^0 et $Na_2S, 9H_2O$ en milieu $NaOH$ 1 M sous azote à $80^{\circ}C$.

Parallèlement à ces synthèses en solution, il a été réalisé une préparation par mécano-chimie selon le mode opératoire suivant. Les quantités respectives de soufre et de sulfure cristallisé sont soumises à un broyage manuel dans un mortier en porcelaine. En quelques minutes, ce mélange évolue vers un liquide sirupeux de couleur rouge-orangée très intense. Ce produit résultant peut être amené à un volume défini pour être dosé.

L'ensemble de ces expérimentations porte, dans chaque mode de synthèse, sur l'obtention des différentes valeurs de x . Dans chaque cas, les solutions obtenues ont été dosées par argentimétrie. Les valeurs expérimentales du rapport V_1/V_2 confrontées aux valeurs théoriques (figure 12) permettent de rendre compte de l'efficacité des différents protocoles.

Figure 12 : Rapport V_1/V_2 en fonction de x pour les différentes solutions de polysulfures



Au regard de ces résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- les solutions résultant de synthèse dans l'eau n'ont pas été représentées car les résultats obtenus démontraient que des rendements inférieurs à 50% étaient systématiquement obtenus
- les synthèses de S_x^{2-} en milieu $NaOH$ 1 M n'ont pas donné satisfaction. En effet, il y a compétition entre la réaction de formation de S_x^{2-} à partir de S^0 et S^{2-} et la production de polysulfures par dismutation du soufre dans le milieu. En effet, le volume équivalent V_2 devrait être égal dans tous les cas car la masse pesée de $Na_2S, 9H_2O$ est identique. On constate, pour les trois synthèses en solution à chaud, une augmentation de ce volume équivalent due à l'apparition de polysulfures par dismutation du soufre.

- par contre, dans le cas des solutions préparées à partir de broyage, le volume équivalent V_2 est constant. Une exception toutefois : S_5^{2-} pour lequel le broyage a duré quatre fois plus longtemps sans que l'on ait abouti à une réaction totale de S° , établissant une nouvelle fois une preuve de la difficulté de synthétiser cette forme [38,39]. Les rapports V_1/V_2 des polysulfures mécano-formés portés en fonction de x constituent une droite proche de la droite théorique.

Ces synthèses par broyage présentent donc deux intérêts :

- l'obtention à volonté de polysulfures de degré déterminé
- la rapidité de préparation.

2) RECHERCHE D'UNE METHODE DE SYNTHÈSE PAR MECANO-CHEMIE

Les expériences précédentes ayant montré les possibilités d'élaboration de polysulfures par broyage réactif, nous avons tenté d'obtenir une véritable solution d'inertage avec une teneur en S_4^{2-} analogue à celle des solutions de CaS_4 ou Na_2S_4 .

a) Mode opératoire.

Dans un mortier en porcelaine, on incorpore 67,250 g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ et 26,930 g de S° . Après un broyage manuel de 15 mn, on obtient un liquide sirupeux rouge sur lequel surnage un très léger excès de soufre élémentaire. Ce liquide est donc filtré et ajusté en fiole de 200 ml en milieu soude 10^{-2} M.

b) Contrôle.

Le dosage argentimétrique conduit à une concentration en polysulfures de 1,33 M contre 1.4 M attendue. Le rendement réactionnel est donc de 95%. Cette méthode de synthèse est celle qui permet d'obtenir le plus rapidement une solution de S_4^{2-} concentrée pour l'étude de l'inertage, mais elle présente un autre intérêt. Il est possible d'imaginer un inertage où l'on pourrait se dispenser de la solution de polysulfures, et où la réaction se produirait avec S_4^{2-} formé in situ au cours du malaxage grâce à l'addition de S° et de sulfure de sodium.

c) Extension

Le recours à un broyage réactif entre le soufre élémentaire et le sulfure de sodium nous a permis la préparation rapide et fiable de polysulfures à valeur de x fixée. Son intérêt scientifique certain n'est cependant pas immédiatement transposable à l'intérêt industriel. Mais ce résultat nous a amené à envisager la réaction de dismutation du soufre sous assistance mécanique en présence de la base sous forme solide. L'expérience montre que le broyage manuel de soufre élémentaire (2,71 grammes soit $8,45 \cdot 10^{-2}$ moles) en présence de la quantité stoechiométrique d'hydroxyde de sodium en pastilles (2,03 grammes soit $5,075 \cdot 10^{-2}$ moles) conduit dans le temps très court de 10 mn à une masse pâteuse fortement colorée. Sa reprise à l'eau donne une solution limpide (avec quelques particules de soufre résiduel) et le contrôle

établit la synthèse d'un polysulfure S_x^{2-} avec $x = 4,35$ et un rendement de 86%. Ce rendement est très satisfaisant compte-tenu de la simplicité et de la rapidité du procédé.

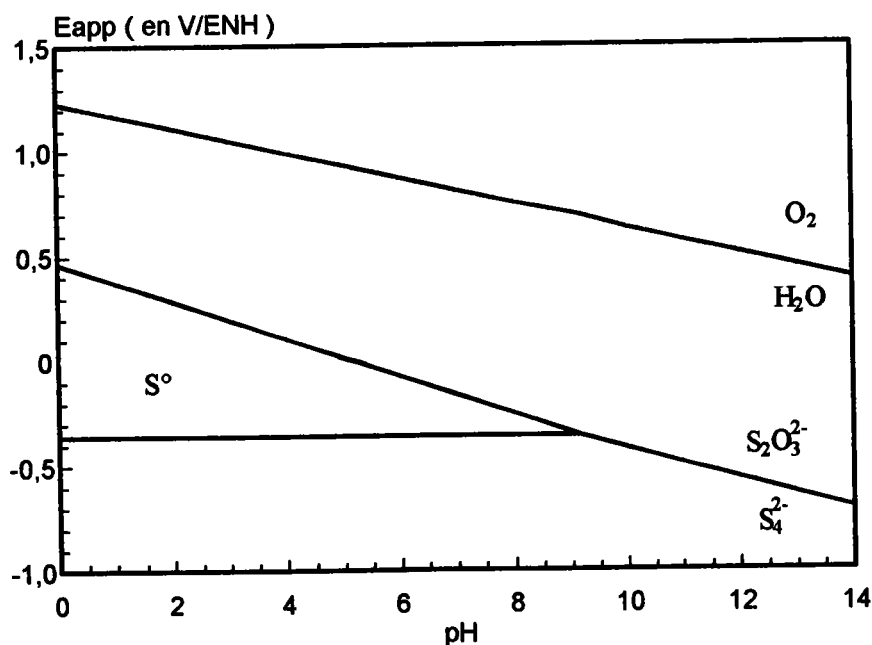
L'intérêt de ce résultat doit être souligné car il démontre :

- que la voie de la dismutation en solution n'est pas un passage obligé pour la synthèse
- que par extension, on peut imaginer que l'opération d'inertage d'un déchet puisse, dans des conditions à étudier, se limiter à un broyage réactif des produits solides (déchet, soufre et agent basique de dismutation) grâce à une synthèse in-situ de l'agent sulfurant.

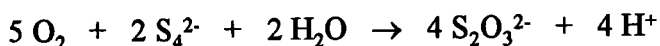
V - STABILITE DES SOLUTIONS DE POLYSULFURES

Pour son application à l'inertage, le pouvoir sulfurant des solutions de polysulfures doit être suivi, non seulement dans l'étape de préparation, mais aussi au cours du temps. En effet, dans la pratique, ces solutions pourraient être stockées pour des durées variables avant leur mise en oeuvre. Pour cela, nous avons étudié les facteurs susceptibles d'affecter la stabilité des solutions de polysulfures. Cette stabilité est liée à leurs propriétés chimiques et plus particulièrement à leur caractère réducteur. Si l'on considère le diagramme potentiel-pH [40] de la figure 13, on constate que les systèmes redox engageant les polysulfures sont représentés par des valeurs de potentiel suffisamment basses pour envisager une oxydation quantitative par l'oxygène atmosphérique.

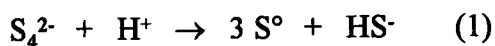
Figure13 : Diagramme potentiel-pH



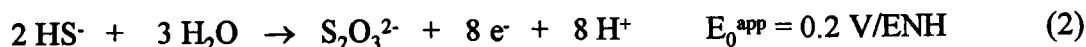
L'oxydation du polysulfure S_4^{2-} par l'oxygène atmosphérique s'écrit :



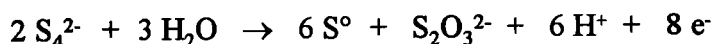
Cette réaction, productrice de H^+ , engendre une diminution du pH du milieu. L'acidification provoque la dismutation de l'espèce S_4^{2-} à partir d'un pH estimé à 10,3 pour une solution molaire selon la réaction :



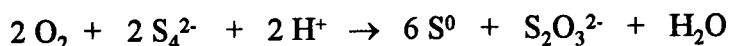
L'ion HS^- est lui aussi oxydable en thiosulfate suivant :



En corrélant dismutation (1) et oxydation de HS^- (2), on obtient la demi-équation redox suivante



conduisant ainsi à la réaction globale d'oxydation de S_4^{2-} par l'oxygène atmosphérique qui peut s'écrire



L'étude expérimentale a consisté à suivre par la voie du dosage argentimétrique l'évolution de la nature et du pouvoir sulfurant des différentes solutions en fonction du temps. Cette étude de stabilité dans le temps repose sur la prise en compte de trois paramètres:

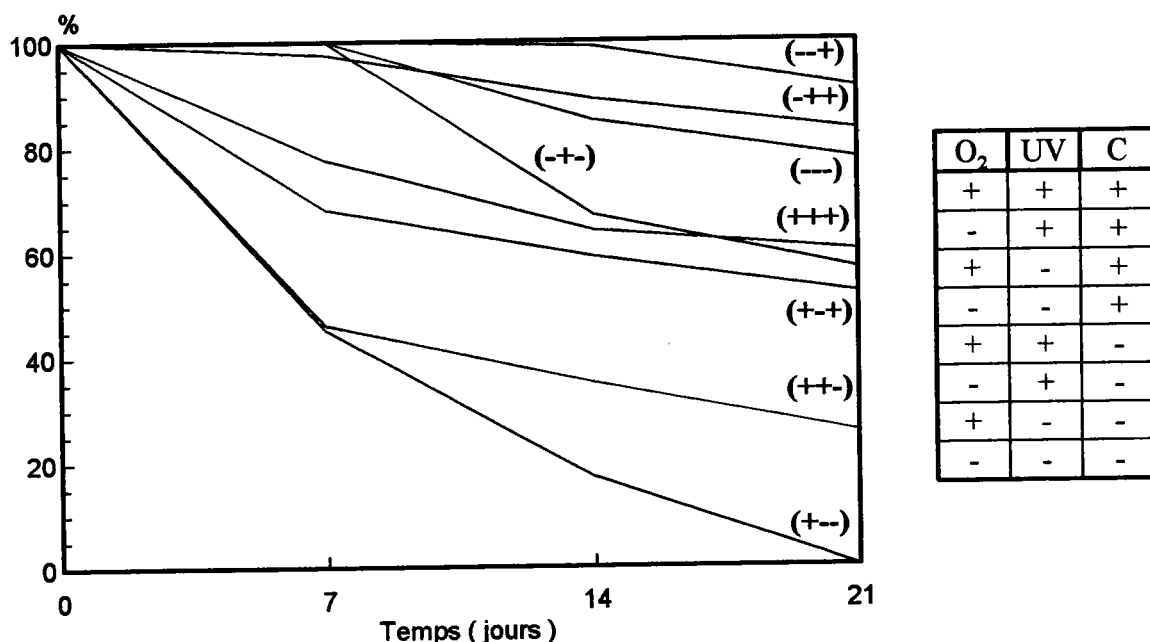
- la concentration de la solution
- l'atmosphère de stockage
- l'exposition aux rayons ultraviolets.

Un plan d'expérience constitué de huit manipulations a été mis en place. Des dosages ont été réalisés à une semaine d'intervalle, et ce, pour chaque solution.

A) - Solution de Na_2S_4

La solution d'inertage est préparée suivant le mode opératoire de dismutation en milieu sodique. Sa concentration initiale en polysulfures est de 1,327 M. Le pouvoir sulfurant de ces solutions est exprimé en pourcent, c'est-à-dire que l'on fait le rapport entre la concentration en polysulfures au temps t et celle à $t = 0$. On représente alors le pouvoir sulfurant en fonction du temps (figure 14).

Figure 14 : Pouvoir sulfurant (exprimé en %) en fonction du temps pour les différents paramètres

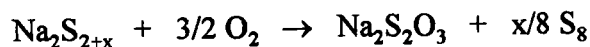


Le signe (+) signifie que la solution est en contact avec l'oxygène atmosphérique, la lumière ou qu'il s'agit de la solution non diluée. Le signe (-) signifie que la solution est stockée sous azote, en flacon teinté ou que cette solution est diluée 10 fois.

Le graphique laisse apparaître, que le facteur qui affecte le plus la stabilité des solutions de Na₂S₄ est l'oxygène de l'air. En effet, on constate que pendant les sept premiers jours de l'expérience, le pouvoir sulfurant des quatre solutions stockées sous azote n'a pratiquement pas varié. Parmi ces quatre solutions, les deux plus stables sont les plus concentrées. Parmi les deux plus stables, celle qui a subi l'action des UV a un pouvoir sulfurant amoindri. On peut faire la même constatation pour les deux solutions diluées stockées sous azote.

Au contact de l'air, les solutions diluées subissent une oxydation rapide. Après 21 jours de stockage, l'une d'entre elles ne contient plus ni polysulfures, ni sulfures.

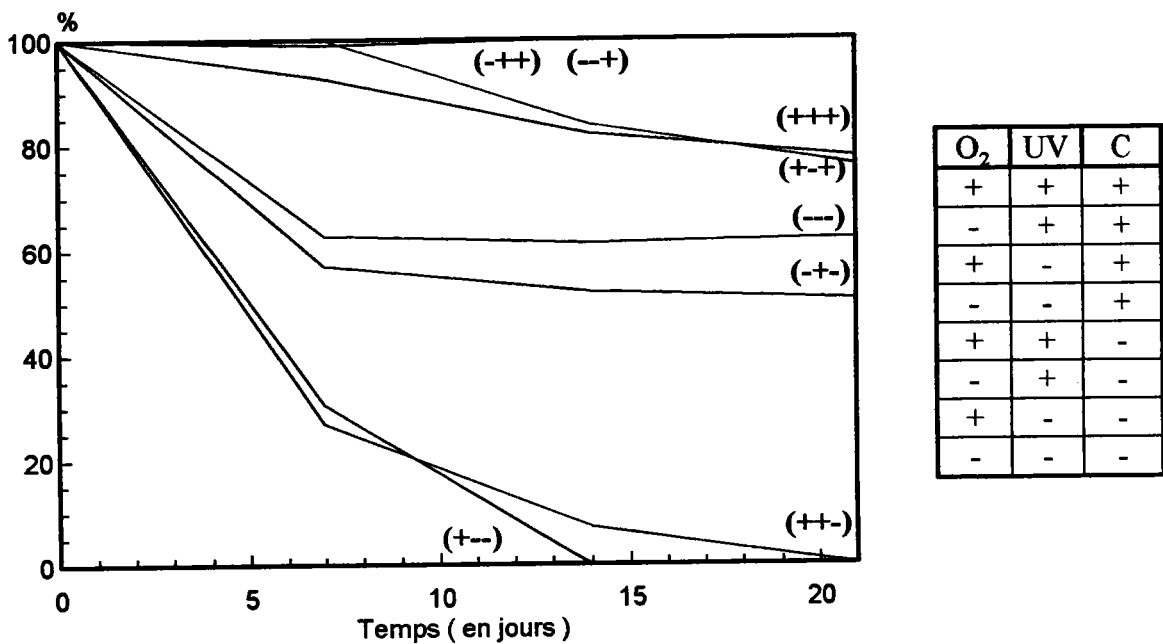
L'oxydation des solutions de polysulfures à froid par l'oxygène a fait l'objet d'une étude menée par Steudel, Holdt et Nagorka [38]. Il en ressort qu'en milieu basique l'oxydation peut s'écrire selon ces auteurs sous la forme :



B) - Solution de CaS_4

La concentration initiale en polysulfures de cette solution est de 0,927 M. L'évolution du pouvoir sulfurant au cours du temps en fonction des différents paramètres est représentée sur le graphe de la figure 15.

Figure 15 : Pouvoir sulfurant (exprimé en %) en fonction du temps pour les différents paramètres



Par rapport au cas précédent, on peut noter une diminution beaucoup plus rapide du pouvoir sulfurant des solutions diluées laissées au contact de l'air. En ce qui concerne les autres solutions, l'évolution du pouvoir sulfurant est analogue à celle observée pour Na_2S_4 .

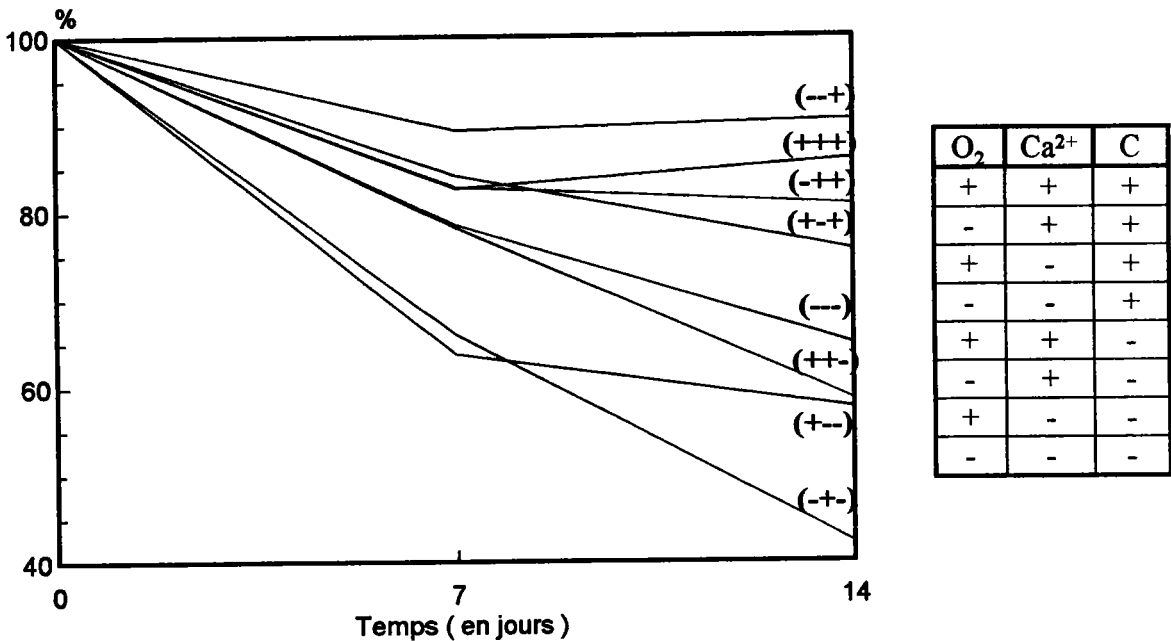
Les solutions concentrées de Na_2S_4 et CaS_4 sont relativement stables même en présence d'oxygène. Sans précaution aucune, leur pouvoir sulfurant est encore égal à la moitié du pouvoir sulfurant initial après trois semaines de stockage.

Ce que l'on peut conclure de cette étude, c'est que la stabilité dans le temps des solutions concentrées de Na_2S_4 et CaS_4 est satisfaisante. Il n'est donc pas nécessaire de rechercher d'éventuels agents stabilisants pour ces solutions qui seraient a priori des réducteurs destinés à compenser l'action de l'oxygène.

C) - Solution de Na₂S₄ mécano-formé

Cette étude est différente des deux précédentes. En effet, il a été montré que l'action des rayons UV était négligeable devant celle de l'air atmosphérique. C'est pourquoi ce paramètre ne rentre plus en ligne de compte. Il est remplacé par l'effet de la présence d'ions Ca²⁺ (ajout de 5 g de CaCl₂ dans 40 ml de solution concentrée et de 0,5 g pour 40 ml de solution diluée dix fois). Une solution concentrée de Na₂S₄ est préparée par broyage réactif entre S⁰ et Na₂S, 9H₂O selon le mode opératoire préconisé. La teneur initiale en polysulfures est de 1,33 M. L'évolution du pouvoir sulfurant de ces solutions est porté sur un graphe en fonction du temps (figure 16).

Figure 16 : Pouvoir sulfurant (exprimé en %) en fonction du temps pour les différents paramètres



Dans ce cas, le facteur prédominant est la concentration des solutions, puisqu'on peut classer ces courbes en deux groupes :

- celles dont le pouvoir sulfurant se situe au-delà des 80% et qui correspondent aux solutions concentrées
- celles dont le pouvoir sulfurant se situe en-deçà des 65% et qui correspondent aux solutions diluées.

Un point important de cette étude est le fait que la présence de l'ion Ca²⁺ n'a pas d'influence sur la stabilité des polysulfures.

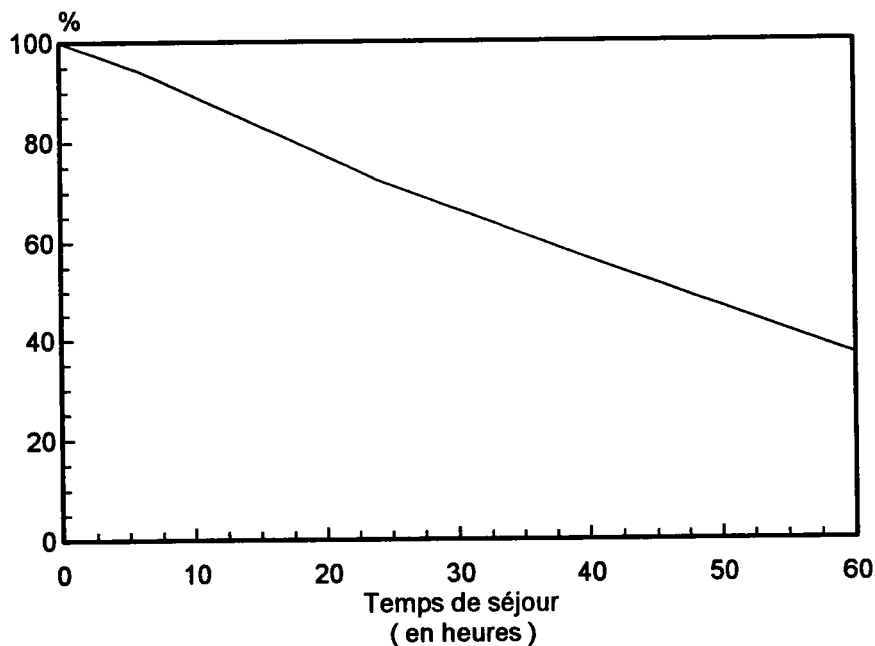
D) - Effet de la température sur la stabilité des polysulfures

Nous venons de voir dans l'étude précédente que les solutions de polysulfures sont oxydables par l'oxygène pour donner du soufre élémentaire et du thiosulfate. On constate que cette oxydation est cinétiquement lente à froid pour des solutions concentrées.

Dans l'optique d'une sulfuration des déchets sidérurgiques à des températures supérieures à l'ambiante, il est tout naturel de se demander quel va être le comportement des polysulfures, puisque la vitesse d'une réaction est en général une fonction croissante de la température. La préparation des solutions, bien qu'effectuée à chaud, n'excède pas une heure ce qui limite considérablement l'oxydation.

Nous avons donc étudié l'oxydabilité d'une solution d'une solution de Na_2S_4 1,38 M à 70°C pour des temps de séjour allant de 6 à 60 heures. Pour cela, on place 25 ml de la solution de polysulfures dans un ballon immergé dans un bain thermostaté à 70°C . L'agitation est assurée par rotation. Après un temps de séjour t , le contenu du réacteur est récupéré et filtré afin d'éliminer le soufre précipité et les polysulfures résiduels sont dosés par argentimétrie. Dans ces conditions, l'évolution du pouvoir sulfurant de la solution au cours du temps est représenté sur la figure 17.

Figure 17 : Pouvoir sulfurant (exprimé en %) en fonction du temps



On constate, que pour un temps de séjour de 60 h la solution d'inertage a perdu les 2/3 de son pouvoir sulfurant. Si l'on se réfère à la courbe (+++) de la figure 14, le pouvoir sulfurant de cette même solution était encore de 93% après sept jours d'exposition à l'oxygène atmosphérique à température ambiante.

Pour des traitements de sulfuration à des températures supérieures à l'ambiante (70° à 90°C par exemple), il faudra tenir compte de ce phénomène d'oxydation si la durée de traitement des déchets doit se prolonger.

VI - BILAN

A l'issue de ces premiers développements expérimentaux, un bilan permet de souligner les points suivants :

- les solutions de polysulfures peuvent être contrôlées simplement et rapidement par un dosage argentimétrique utilisable sur site industriel. Il conduit à une surveillance de ce type de réactif par une détermination précise de la nature de l'espèce et du pouvoir sulfurant de la solution.

- la préparation des polysulfures peut être effectuée par la voie de la dismutation du soufre en solution alcaline. Pour le milieu sodique, le processus de synthèse de Na_2S_4 est rapide et reproductible. L'utilisation des laits de chaux ne mène pas à un protocole aussi fiable mais reste malgré tout performant pour l'obtention de solutions concentrées de CaS_4 .

- les solutions de polysulfures ont des stabilités dépendantes de l'oxydation aérienne. La perte contrôlable du pouvoir sulfurant peut être minimisée, pour garder sur un temps compatible avec un stockage, une réactivité acceptable des solutions concentrées.

- une alternative originale à la préparation en solution est le recours aux broyages réactifs de solides. Ils peuvent être pratiqués sur des mélanges soufre/sulfure alcalin ou sur le principe de la dismutation du soufre en présence de soude en paillettes. Ce procédé se présenterait comme une méthode de synthèse performante et très rapide. Il reposerait sur une technologie simple et sans chauffage.

Notre étude s'est poursuivie par l'étude et l'exploitation du pouvoir sulfurant des polysulfures.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA SULFURATION DES DIFFERENTES FORMES MINERALOGIQUES DU ZINC

Le choix des composés étudiés dans ce chapitre s'est fait en fonction de la composition minéralogique des échantillons sidérurgiques à inertier. Une étude réalisée au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'université de Nancy I [26] nous a apporté de précieux renseignements sur les phases zincifères présentes dans les déchets. Ces formes sont les suivantes.

- le zinc métallique
- l'oxyde ZnO (zincite)
- le sulfure ZnS (würtzite, sphalérite ou blende)
- le sulfate ZnSO₄ (zinkosite ou goslarite)
- le silicate Zn₂SiO₄ (willémité)
- l'aluminate ZnAl₂O₄ (gahnite)
- le ferrite ZnFe₂O₄
- le zinc associé aux oxydes de fer (solution solide dans la magnétite)
- le zinc associé à la calcite et aux ferrites de calcium

Parmi ces composés, ceux que l'on rencontre principalement dans les déchets sidérurgiques sont, la zincite, le ferrite de zinc, les magnétites substituées et à un degré moindre le zinc métallique.

Dans cette étude, nous avons envisagé l'action d'une solution de Na₂S₄ sur l'oxyde de zinc ZnO constituant majoritaire des déchets, sur le carbonate de zinc ZnCO₃, qui a été choisi afin d'avoir un composé de solubilité intermédiaire entre l'oxyde et la forme soluble ZnSO₄, sur le zinc métallique et sur les formes combinées du zinc avec les oxydes de fer, c'est-à-dire le ferrite de zinc ZnFe₂O₄ ou les magnétites substituées de formule générale Zn_xFe_{3-x}O₄. Pour terminer, nous avons envisagé la sulfuration d'un échantillon regroupant différentes formes minéralogiques du zinc dispersées dans une matrice d'oxyde de fer. Le but de cette étude préliminaire n'est pas de définir des conditions optimales d'inertage mais plutôt de tester l'efficacité de la sulfuration sur ces différentes formes.

I - DESCRIPTION DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

L'avancement réactionnel de la sulfuration des solides est suivi, à la fois par l'évolution du pouvoir sulfurant des solutions d'inertage au cours du temps et par celle du taux de zinc non transformé en ZnS au sein du résidu d'inertage.

A) - Contrôle des solutions de polysulfures

Après un traitement d'inertage à froid, la détermination du pouvoir sulfurant résiduel d'une solution de polysulfures doit nous renseigner sur l'avancement réactionnel. Pour cela, le contenu du réacteur doit être filtré afin de récupérer une solution limpide, qui après dilution appropriée, sera dosée par argentimétrie selon le protocole opératoire mis au point.

B) - Suivi du taux de sulfuration du zinc

Le solide récupéré par filtration après inertage est constitué de sulfure de zinc et de soufre colloïdal résultant de la sulfuration, ainsi que d'une part plus ou moins importante du produit initial non sulfuré. Il faut donc trouver une méthode de dissolution sélective permettant de déterminer le pourcentage de zinc non sulfuré au sein du résidu d'inertage. L'étude de D.Ravaine et A.Ziebel [27], portant sur l'analyse des phases du zinc dans les coproduits sidérurgiques, nous a permis de retenir l'acétate d'ammonium à 30% comme réactif de dissolution spécifique des formes ZnO et ZnCO₃.

Le mode opératoire consiste à attaquer à chaud pendant dix minutes (ébullition), 100 mg d'un échantillon par 50 ml de CH₃COONH₄ à 30%. Après attaque, l'ensemble est filtré et mis en fiole de 100 ml. La quantité d'ions Zn²⁺ présents en solution est déterminée par polarographie différentielle à impulsion dans un milieu électrolytique HCl 0,1 N. Des précisions sur la technique utilisée figurent dans l'annexe 2.

Avant d'utiliser ce mode opératoire pour suivre la cinétique d'inertage, il convenait de vérifier expérimentalement la sélectivité de l'acétate d'ammonium. Pour cela nous avons réalisé les trois mélanges suivants :

- Fe₂O₃ 50% en masse, ZnO 25%, ZnS 25%
- Fe₂O₃ 75%, ZnO 25%
- Fe₂O₃ 75%, ZnS 25%.

Ces échantillons ont été attaqués selon le protocole énoncé précédemment et les filtrats ont été dosés par polarographie.

Les résultats obtenus confirment la sélectivité de l'attaque. Seuls ZnO et ZnCO₃ sont solubilisés. En ce qui concerne le mélange binaire Fe₂O₃-ZnS moins de 1% du sulfure de zinc est passé en solution.

La dissolution sélective du résidu d'inertage ainsi que le contrôle du pouvoir sulfurant résiduel des solutions va nous permettre de suivre l'évolution de nos deux réactifs au cours du temps. Il s'agira ensuite de voir s'il y a corrélation entre les paramètres C (concentration en polysulfures dans la solution) et Q (quantité de zinc solubilisable).

II - ETUDE CINÉTIQUE

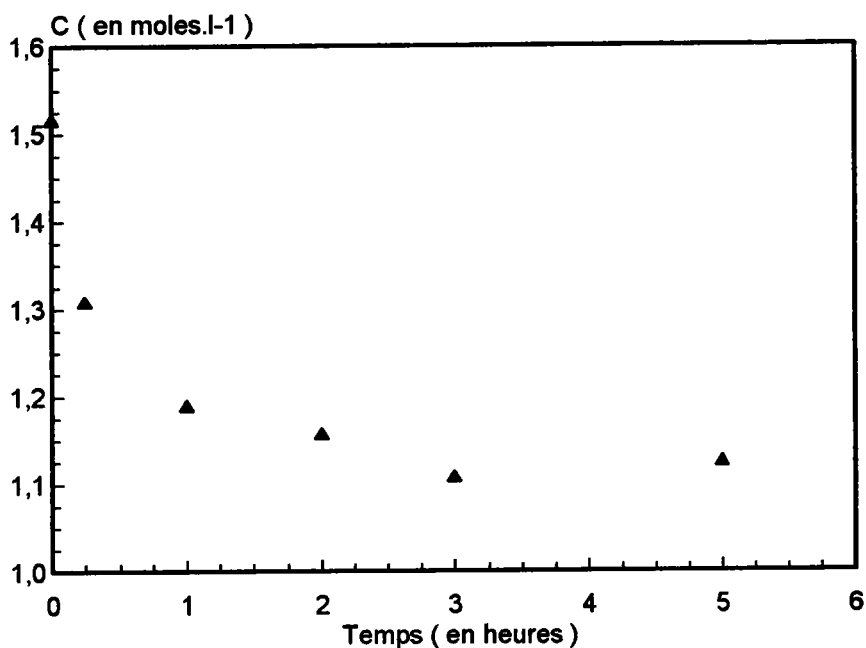
A) Etude du composé de référence ZnCO₃

Nous avons étudié la sulfuration du carbonate de zinc par Na₂S₄ en faisant varier la durée de traitement de 15 mn à 5 heures. Le mélange réactionnel est constitué de 1 g de ZnCO₃ (produit PROLABO) et 25 ml de Na₂S₄ 1,515 M. La réaction est réalisée à froid et l'agitation est la même pour tous les échantillons.

Après inertage, la solution est filtrée. Le filtrat, après dilution, est dosé par argentimétrie tandis que le résidu solide est lavé et séché à l'étuve à 110°C. Ensuite, on traite 100 mg de ce résidu par la solution d'acétate d'ammonium à 30% et on dose les ions Zn²⁺

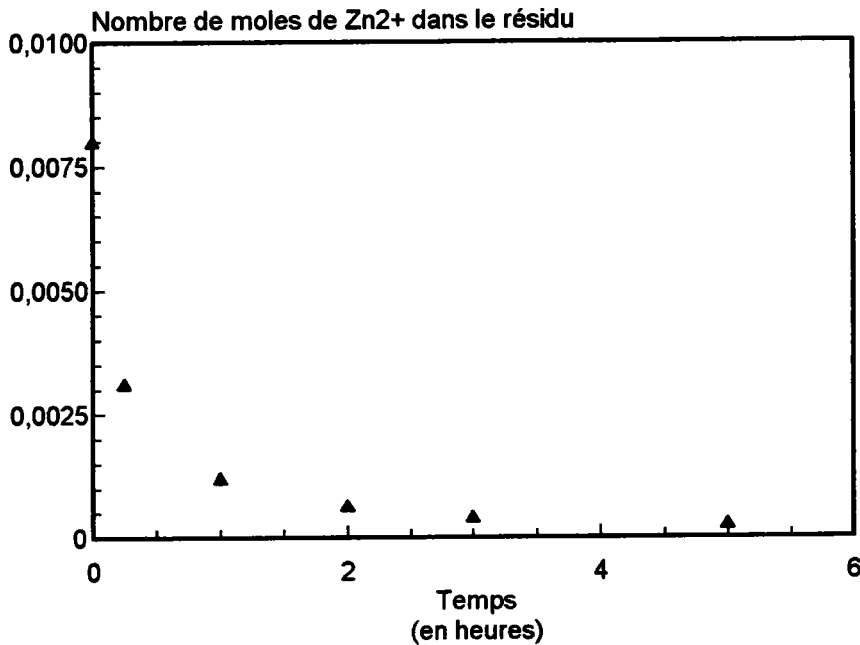
passés en solution par polarographie. L'évolution de la concentration en polysulfures (notée C) au cours de l'inertage est représenté sur la figure 18.

Figure 18 : Evolution de la concentration en S_x^{2-} au cours de l'inertage de $ZnCO_3$



Le résultat du dosage polarographique, consécutif à l'attaque du résidu d'inertage par l'acétate d'ammonium à 30%, nous permet de calculer un pourcentage massique de zinc solubilisable au sein de ce résidu. L'évolution de la masse totale du résidu d'inertage (constitué de ZnS et de $ZnCO_3$) au cours du temps est déterminée par calcul, à partir de l'évolution de la concentration en polysulfures, en considérant l'évaporation du liquide au cours de l'opération comme négligeable. Le pourcentage massique déterminé par polarographie et la masse du résidu calculée permettent d'avoir accès au nombre de moles de $Zn(II)$ non sulfuré, dont l'évolution au cours du temps est portée sur la figure 19.

Figure 19 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de $ZnCO_3$



L'évolution de la concentration en polysulfures et du nombre de moles de $Zn(II)$ solubilisable dans le résidu d'inertage suivent la même variation. La consommation de S_4^{2-} est conforme à la quantité de $Zn(II)$ sulfuré sans aucune consommation excédentaire.

Disposant de l'évolution du nombre de moles de zinc solubilisable au cours du temps et de l'évolution de la concentration en polysulfures, nous avons tenté de déterminer l'ordre réactionnel de la sulfuration de $ZnCO_3$, ainsi que la constante de vitesse k à la température de 293 K, dans le but d'établir la loi de vitesse.

Nous avons procédé à une exploitation des résultats par méthode intégrale selon la démarche suivante [41]. Nous avons supposé dans un premier temps, que cette réaction était d'ordre réactionnel global 2, c'est-à-dire que la réaction est proportionnelle au produit de la concentration de deux constituants ou au carré de la concentration d'un seul d'entre eux. Nous pouvons imaginer initialement une cinétique dépendante des deux concentrations $|S_x^{2-}|$ et $|Zn(II)|$ avec un ordre partiel de 1 pour chacun des réactifs. Dans ce cas la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k |S_x^{2-}| |Zn(II)|$$

dans laquelle, k est la constante de vitesse à 293 K, $|S_x^{2-}|$ et $|Zn(II)|$ les concentrations en polysulfures et zinc non sulfuré au cours du temps, respectivement en moles.l⁻¹ et en moles de zinc par kilo de déchet.

Dans notre cas, les deux réactifs n'étant pas en proportions stoechiométriques, la vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction du rapport de l'avancement réactionnel ξ au volume V supposé constant selon :

$$v = \frac{d}{dt} \left(\frac{\xi}{V} \right) = k \left[|S_x^{2-}|_0 - \frac{\xi}{V} \right] \left[|Zn(II)|_0 - \frac{\xi}{V} \right]$$

En posant $\frac{\xi}{V} = x$ on a :

$$\frac{dx}{dt} = k \left[|S_x^{2-}|_0 - x \right] \left[|Zn(II)|_0 - x \right]$$

soit

$$\frac{dx}{\left[|S_x^{2-}|_0 - x \right] \left[|Zn(II)|_0 - x \right]} = k dt$$

En décomposant la fraction rationnelle en éléments simples on obtient :

$$\frac{1}{\left[|S_x^{2-}|_0 - |Zn(II)|_0 \right]} \left\{ \frac{dx}{\left[|Zn(II)|_0 - x \right]} - \frac{dx}{\left[|S_x^{2-}|_0 - x \right]} \right\} = k dt$$

L'intégration conduit à :

$$\frac{1}{\left[|S_x^{2-}|_0 - |Zn(II)|_0 \right]} \text{Ln} \left\{ \frac{\left[|S_x^{2-}|_0 - x \right]}{\left[|Zn(II)|_0 - x \right]} \right\} = kt + C$$

Comme $x = 0$ pour $t = 0$ alors la constante C aura pour expression :

$$C = \frac{1}{\left[|S_x^{2-}|_0 - |Zn(II)|_0 \right]} \text{Ln} \left(\frac{|S_x^{2-}|_0}{|Zn(II)|_0} \right)$$

D'où :

$$\text{Ln} \left(\frac{\left[|S_x^{2-}|_0 - x \right]}{\left[|Zn(II)|_0 - x \right]} \right) - \text{Ln} \left(\frac{|S_x^{2-}|_0}{|Zn(II)|_0} \right) = k' t$$

avec k' la constante de vitesse apparente telle que :

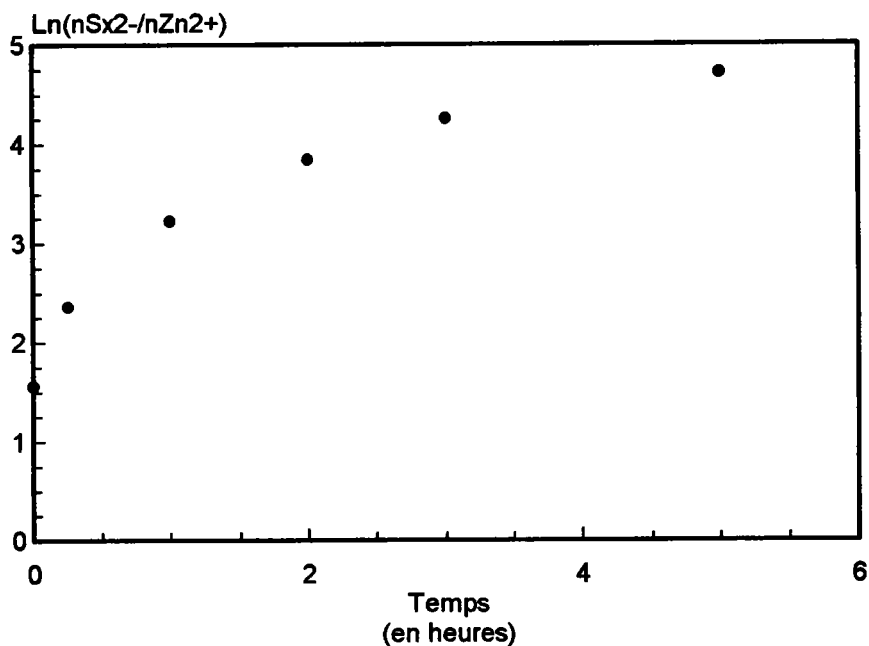
$$k' = k \left[|S_x^{2-}|_0 - |Zn(II)|_0 \right]$$

La forme intégrée de la loi de vitesse est donc :

$$\text{Ln}\left(\frac{|S_x^{2-}|_{(t)}}{|Zn(II)|_{(t)}}\right) - \text{Ln}\left(\frac{|S_x^{2-}|_0}{|Zn(II)|_0}\right) = k' t$$

Si on construit le graphe donnant la variation du terme $\text{Ln}\left(\frac{|S_x^{2-}|_{(t)}}{|Zn(II)|_{(t)}}\right)$ en fonction du temps, on doit obtenir une droite qui confirme ainsi l'hypothèse d'un ordre global de 2 et d'ordres partiels de 1 pour chacun des réactifs. La figure 20, qui représente l'évolution au cours du temps du logarithme du rapport du nombre de moles de S_x^{2-} sur le nombre de moles de Zn^{2+} , montre que cette hypothèse n'est pas vérifiée. Cela signifie que la réaction n'est pas d'ordre 2, ou si elle d'ordre 2, qu'elle est d'ordre partiel 2 par rapport à un seul des deux réactifs.

Figure 20 : Représentation de $\text{Ln}(nS_x^{2-}/nZn^{2+})$ en fonction de la durée d'inertage



Nous postulons à présent que la réaction est d'ordre 2 par rapport à la concentration en zinc solubilisable. Dans ces conditions, la loi de vitesse est de la forme :

$$v = k|Zn(II)|^2$$

soit

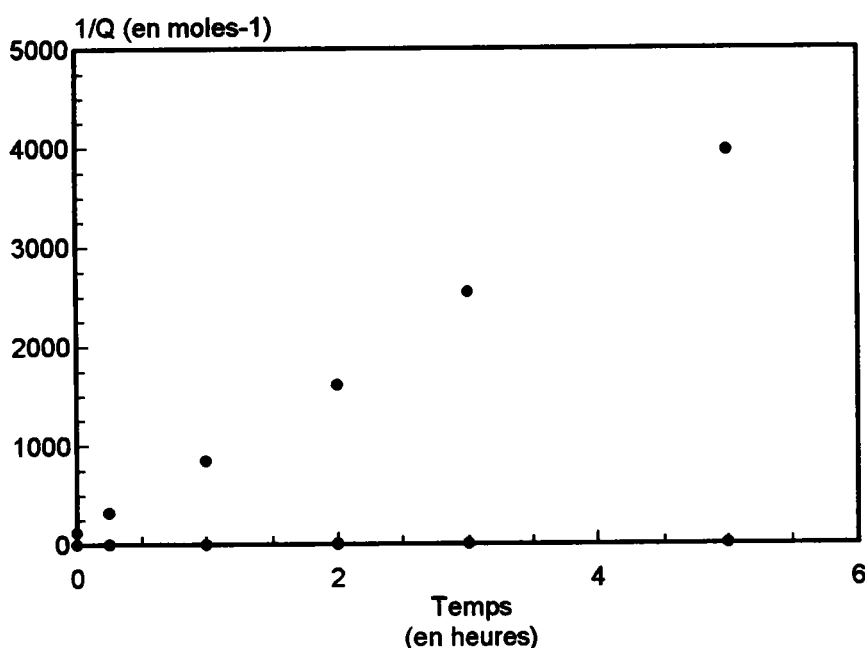
$$v = \frac{-d|Zn(II)|^2}{dt} = k|Zn(II)|^2$$

L'intégration de la loi de vitesse conduit à :

$$\frac{1}{|Zn(II)|_{(t)}} - \frac{1}{|Zn(II)|_0} = kt$$

Dans ces conditions, si notre hypothèse est vérifiée, le tracé de l'inverse du nombre de moles de Zn^{2+} (noté Q) en fonction du temps, doit conduire à l'obtention d'une droite. Dans le cas de $ZnCO_3$, on obtient effectivement une droite comme le montre la figure 21.

Figure 21 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps

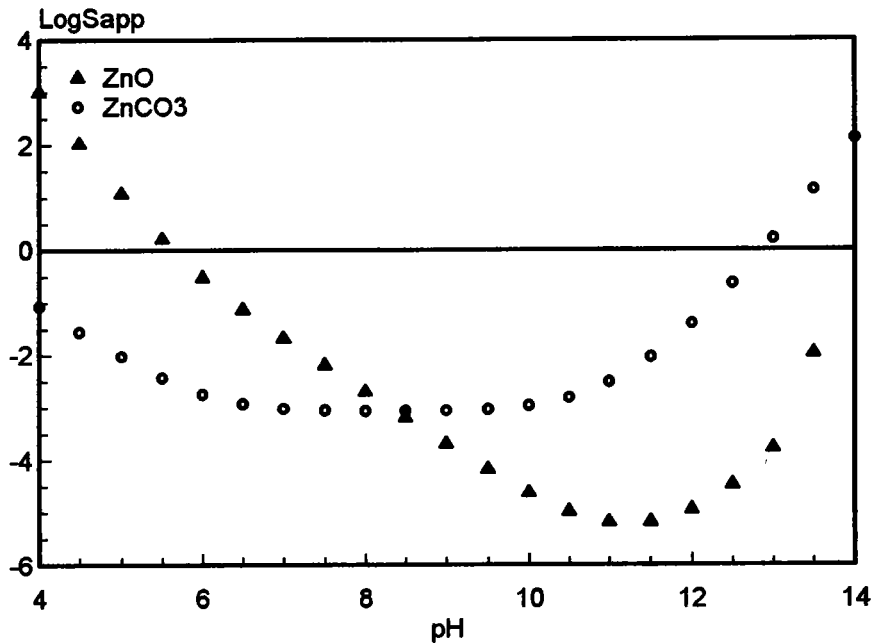


La réaction de sulfuration de $ZnCO_3$ est bien d'ordre global 2 et ne dépend que de la concentration en Zn (II). La pente de cette droite nous donne la valeur de la constante k qui est dans ce cas de $776,63 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. La loi de vitesse s'écrira donc à 293 K :

$$v = 776,63|Zn(II)|^2$$

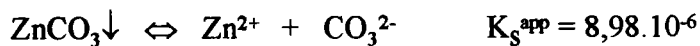
La solution de polysulfures utilisée pour pratiquer l'inertage a un pH voisin de 11. Si on considère le diagramme de solubilité apparente de $ZnCO_3$ (figure 22), on constate qu'à cette valeur de pH, la solubilité du composé est relativement importante ($3,10^{-3} \text{ M}$).

Figure 22 : Solubilité apparente de ZnO et de ZnCO₃ en fonction du pH

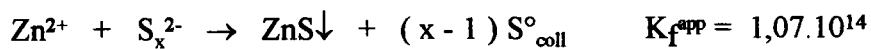


On peut donc imaginer pour le carbonate de zinc, un mécanisme réactionnel en deux étapes.

Première étape : dissolution du carbonate régie par l'équilibre



Deuxième étape : précipitation du sulfure de zinc suivant la réaction



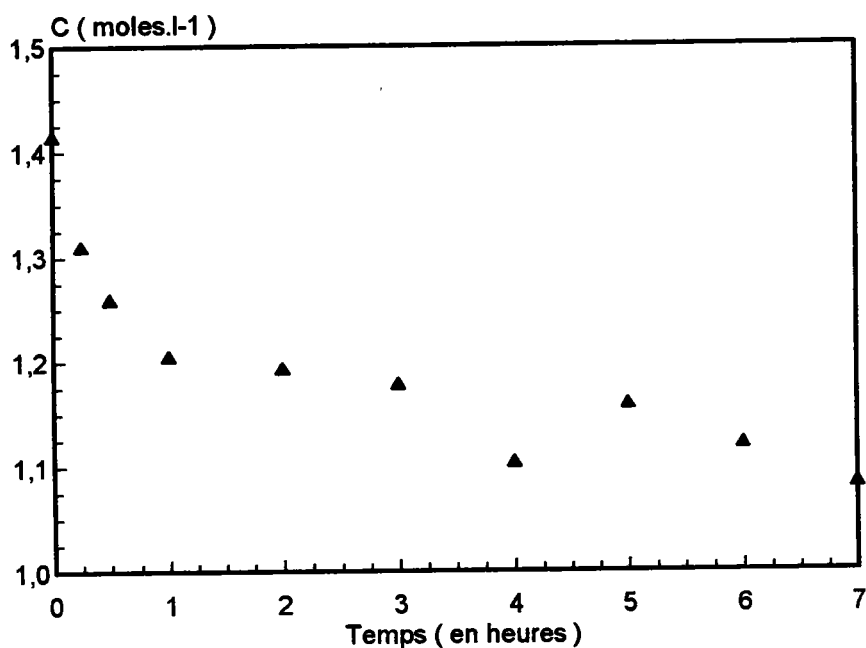
La première étape sera l'étape déterminante de la réaction, c'est-à-dire qu'elle imposera sa vitesse au système. La solubilisation des ions Zn²⁺ sera fonction de la granulométrie du composé. C'est l'évolution de la surface des grains avec le temps qui confère, à cette réaction de sulfuration, un ordre 2 par rapport à la concentration de Zn(II). On peut noter dans notre cas, que le produit PROLABO utilisé avait une granulométrie fine, ce qui explique la rapidité de la réaction de sulfuration.

L'analyse du résidu "post-inertage" en microscopie électronique à balayage a montré que les particules de sulfure de zinc ont une taille moyenne inférieure au micron.

B) - Etude du composé de référence ZnO

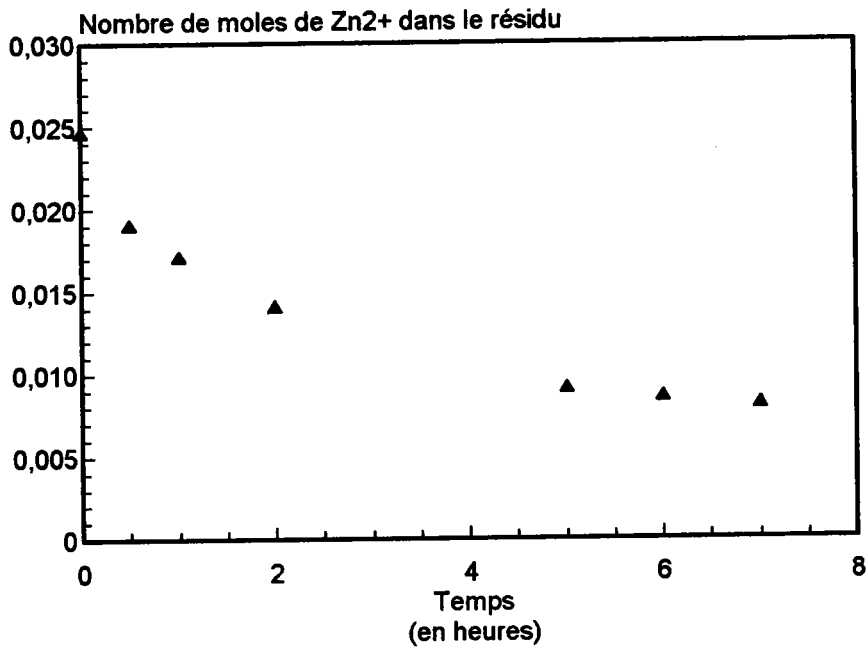
De la même manière, nous avons étudié la sulfuration de ZnO pour des durées de traitement comprises entre 15 mn et 7 heures. Le mode opératoire est analogue à celui utilisé pour le carbonate de zinc. Le mélange réactionnel est constitué de 2 g de ZnO (produit MERCK) et de 40 ml de Na_2S_4 1,414 M. L'évolution de la concentration en polysulfures en fonction de la durée d'inertage est portée sur la figure 23.

Figure 23 : Evolution de la concentration en S_4^{2-} au cours de l'inertage de ZnO



L'évolution du nombre de moles de Zn^{2+} solubilisé par l'acétate d'ammonium au cours du temps sera déterminée avec la même méthode que celle utilisée pour la sulfuration de ZnCO_3 et représentée sur la figure 24.

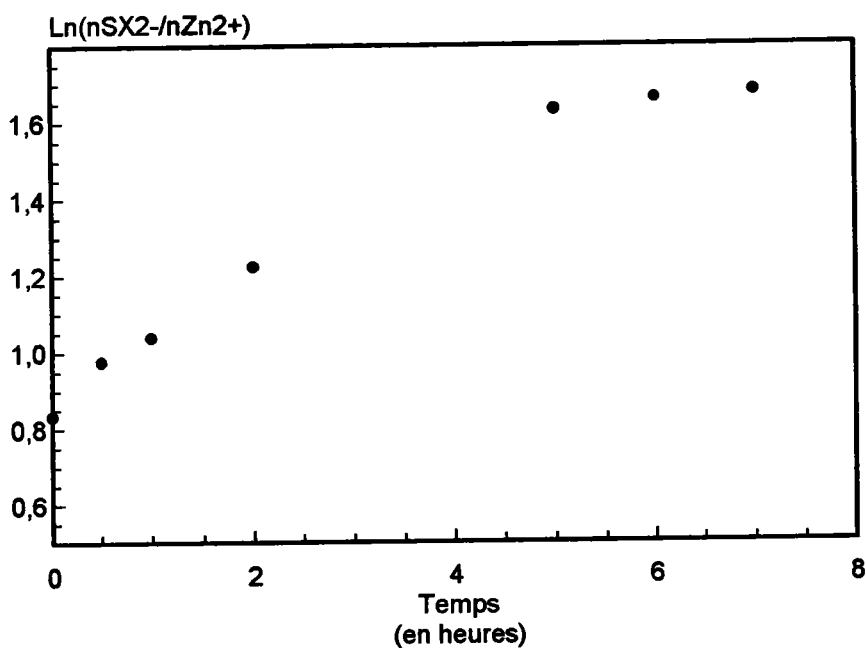
Figure 24 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de ZnO



A nouveau, les deux paramètres suivent une évolution identique. Il existe une parfaite corrélation entre consommation en polysulfure et quantité de Zn(II) sulfuré. Après sept heures de traitement, la quantité de zinc solubilisable reste importante indiquant une vitesse de réaction moins rapide que dans le cas de ZnCO₃. Une étude cinétique, identique à la précédente, a été conduite. Les mêmes hypothèses de départ ont été formulées.

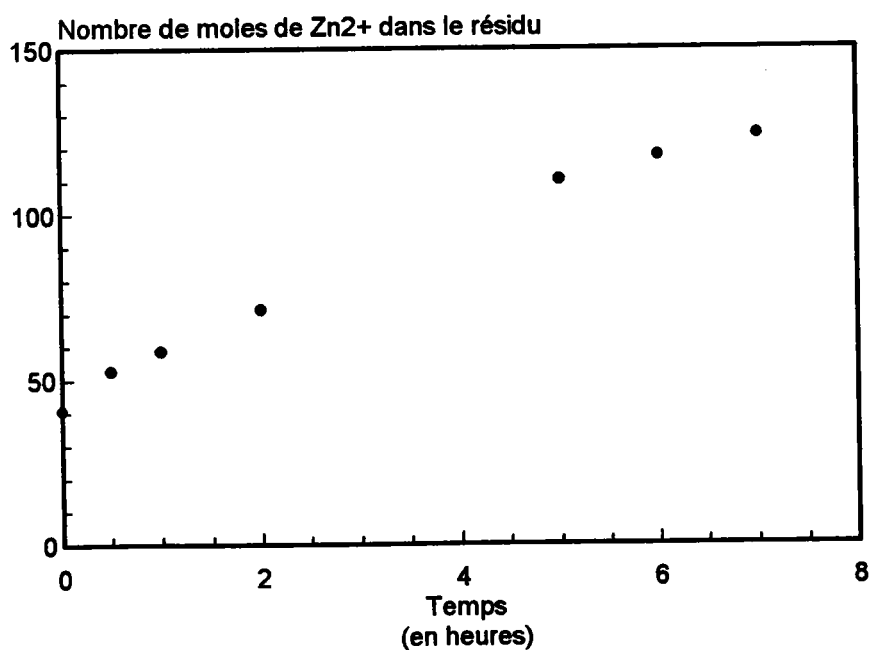
Le tracé de $\ln\left(\frac{|S_x^{2-}|_{(t)}}{|Zn(II)|_{(t)}}\right)$ en fonction du temps est présenté sur la figure 25.

Figure 25 : Représentation de $\ln(nS_x^{2-}/nZn^{2+})$ en fonction de la durée d'inertage



Nous aboutissons au même résultat que dans le cas précédent, c'est-à-dire à une réaction de sulfuration potentiellement d'ordre 2, mais qui n'est pas d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des réactifs impliqués. Nous allons donc à nouveau considérer une sulfuration dépendant uniquement du carré de la concentration en $Zn(II)$ et par conséquent tracer $1/Q$ en fonction du temps (figure 26).

Figure26 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps



La réaction de sulfuration de l'oxyde est également d'ordre 2 et ne dépend que de la concentration en Zn(II). La constante k a pour valeur $11,89 \text{ moles}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Le rapport des deux constantes apparentes déterminées nous donne :

$$k_{\text{ZnCO}_3} / k_{\text{ZnO}} = 65,32$$

La loi de vitesse s'écrira dans le cas de ZnO :

$$v = 11,89 [\text{Zn(II)}]^2$$

Si on considère à nouveau le diagramme des solubilités apparentes (figure 22), on constate qu'à $\text{pH} = 11$, la solubilité apparente de l'oxyde de zinc est de $6,62 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Cette différence de solubilité entre les deux composés nous autorise à envisager un mécanisme réactionnel différent du précédent. Nous sommes ici dans le cas d'une véritable réaction hétérogène. La réaction entre S_x^{2-} et Zn(II) se produit en une seule étape. Cette réaction peut avoir lieu à la surface des grains d'oxyde ou à l'interface grain-solution. Dans un cas comme dans l'autre, il ne peut y avoir formation de sulfure de zinc pelliculaire à la surface des grains d'oxyde, puisqu'une analyse du résidu par diffraction des rayons X (chambre de Guinier utilisant la raie K_α du cuivre) a montré le caractère amorphe du sulfure formé.

La vitesse de réaction est liée à la diminution de la taille des grains. Le produit MERCK utilisé dans cette étude est constitué de grains grossiers. Dans la loi de vitesse, la concentration en zinc doit être envisagée en tant que concentration surfacique, puisque ce sont les sites cristallographiques actifs de la surface du grain qui sont engagés dans la réaction. Au stade d'avancement de l'étude, le paramètre granulométrique ne peut être exploité sans la mise en oeuvre d'une recherche spécifique à ce problème qui sort du cadre de ce sujet.

Une étude à température plus élevée a été menée. Elle n'a pu conduire à une courbe $Q=f(\text{Temps})$ exploitable compte tenu de la rapidité du phénomène observé. Néanmoins, dans les mêmes conditions opératoires après seulement 15 mn d'un traitement de sulfuration à 70°C , la quantité de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium est passée de 12,29 à 1,07 moles $\cdot \text{kg}^{-1}$. Cela signifie donc que l'énergie d'activation de la réaction est élevée et confirme qu'il s'agit bien d'un mécanisme de surface.

C) - Cas de ZnFe_2O_4 et de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

Le ferrite de zinc est un composé insoluble dans l'eau, mais il ne figure pas dans la littérature de données sur sa solubilité. Aussi, nous avons entrepris de déterminer sa solubilité, d'une part dans l'eau et d'autre part dans l'acétate d'ammonium. Le ferrite utilisé a été préparé au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de NANCY I selon le mode opératoire suivant.

Un mélange intime composé de ZnO et de Fe_2O_3 placé en ampoule de silice scellée sous vide (10^{-6} torrs) est porté successivement :

- 24 heures à 600°C
- 24 heures à 750°C
- 24 heures à 900°C .

La polarographie ne nous a pas permis de doser la quantité de Zn^{2+} solubilisé lorsqu'on met en équilibre $ZnFe_2O_4$ avec de l'eau.

L'attaque à chaud par CH_3COONH_4 conduit à un pourcentage massique de zinc solubilisé de l'ordre de 1,3 %, qui ne classe pas le ferrite de zinc parmi les formes lixiviables potentielles contenues dans les poussières. Les conditions draconiennes nécessaires à l'élaboration d'un ferrite de laboratoire parfaitement cristallisé n'ont aucune commune mesure avec les phénomènes qui interviennent au sein des fumées de haut-fourneau ou de four électrique à haute température.

Cette remarque peut également s'appliquer aux magnétites substituées préparées à partir de mélanges $ZnFe_2O_4-Fe_3O_4$ dans des conditions opératoires tout aussi rigoureuses. Un composé de formule $Zn_{0.75}Fe_{2.25}O_4$ a été élaboré dans ce même laboratoire. Le pourcentage massique de zinc solubilisé à chaud par l'acétate d'ammonium est encore une fois très faible.

En conséquence, pour le contrôle d'une éventuelle réaction de sulfuration, seul un suivi de la consommation de réactif sulfurant peut être effectué. Des études équivalentes à celles pratiquées sur $ZnCO_3$ et ZnO ont été menées sur le ferrite et la magnétite. Le dosage argentimétrique ne démontre pas d'évolution significative de la concentration de Na_2S_4 . Aucune étude quantitative n'a pu être conduite sur le ferrite et la magnétite substituée préparés en laboratoire. Ces produits de référence apparaissent donc ni lixiviables, ni sulfurables.

D) - Etude du composé de référence Zn°

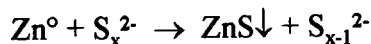
1) ACTION DE S_x^{2-} SUR LE METAL

Si l'on positionne les systèmes rédox mettant en jeu le zinc métal et les différents polysulfures sur une échelle de potentiel, on obtient :

	↑ E (V)	
S_5^{2-}		S_4^{2-} -0,441 V
S_4^{2-}		S_3^{2-} -0,478 V
S_3^{2-}		S_2^{2-} -0,506 V
S_2^{2-}		S^{2-} -0,524 V
Zn^{2+}		Zn° -0,763 V
$ZnS \downarrow$		Zn° -1,477 V

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'oxydation du zinc métal sous la forme de $\text{ZnS}\downarrow$ est possible, d'autant plus que la basicité du milieu est favorable à l'oxydation du métal sous forme d'ion zincate ZnO_2^{2-} .

Si l'on considère cette échelle de potentiel rédox, la réaction d'oxydation s'écrit, dans le cas général, sous la forme :



Nous avons donc, comme pour les composés ZnO et ZnCO_3 , entrepris une étude cinétique d'inertage du zinc métal par une solution de polysulfures de sodium concentrée.

Le contrôle du pouvoir sulfurant de solutions d'inertage, dans lesquelles des plaques de zinc métal de 1 cm^2 ont séjourné pendant des temps variables, n'a pas permis de mettre en évidence une variation appréciable de ce dernier. A cela, deux explications possibles :

- la réaction entre S_x^{2-} et Zn° ne se fait pas
- cette réaction n'affecte que la surface du métal et la formation d'une pellicule couvrante de $\text{ZnS}\downarrow$ bloque alors la sulfuration.

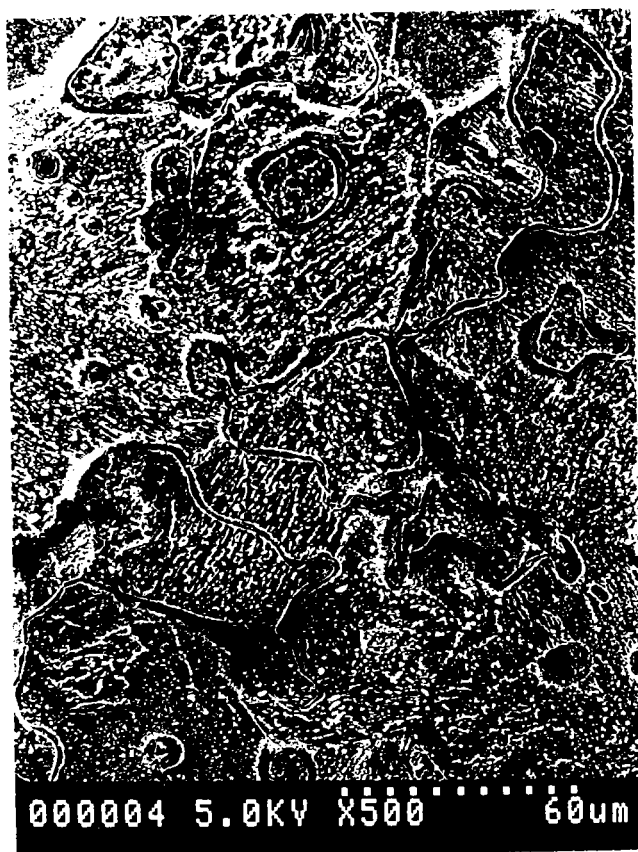
Pour tenter de mettre en évidence cette dernière hypothèse, nous avons envisagé un contrôle de l'état de surface du métal au microscope électronique à balayage.

2) CONTROLE MEB

Cette étude a été menée au Service Commun de Microanalyse de l'Université de NANCY I avec un appareil HITACHI F 2500 LB. Il n'a pas été possible de démontrer la présence d'une pellicule de ZnS à la surface du métal. Là encore, une incertitude subsiste. Soit il n'y a pas eu formation de sulfure en surface, soit l'épaisseur de cette couche est inférieure à 500 \AA . On note toutefois, sur les photographies prises (photos 1 et 2), des filaments qui contiennent l'élément soufre. Le contrôle de leur stoechiométrie ne conduit pas à la formule ZnS en raison de la présence du substrat qui interfère dans cette analyse.

Photo 1 : Surface d'un échantillon de zinc métallique traité par une solution de Na_2S_4 (Grossissement 500 X)

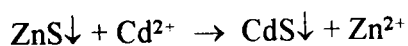
Photo 2 : Zoom de l'échantillon précédent (Grossissement 2500 X)



Néanmoins, nous sommes parvenus à mettre qualitativement l'existence de ce film de ZnS.

3) MISE EN EVIDENCE CHIMIQUE DE LA PRESENCE DE ZNS

Le principe est de faire réagir une solution d'ion Cd^{2+} 10^{-1} M sur un morceau de Zn^0 ayant subi un traitement de sulfuration. Le sulfure de cadmium CdS possède un produit de solubilité de $7,9 \cdot 10^{-27}$ contre $1,6 \cdot 10^{-24}$ pour ZnS. Dans ces conditions, il peut se produire une réaction de déplacement du sulfure de zinc selon :



Or le sulfure de cadmium est jaune orangé. On voit donc se développer à la surface du zinc, une légère coloration jaune révélant la présence d'une pellicule de ZnS à la surface du métal. Cette coloration furtive laisse rapidement place à un dépôt gris-noir spongieux de cadmium métal provenant de la réduction des ions Cd^{2+} par le zinc métallique.

remarque : on obtient un résultat analogue avec les ions Hg^{2+} , le sulfure obtenu HgS est noir et n'adhère pas au métal.

Nous avons tenté de confirmer ce résultat par spectrophotométrie à décharge lumineuse (SDL). Cette technique permet d'obtenir par érosion de la surface plane d'un solide, le profil de concentration des éléments. Une série d'analyse a été effectuée au Service SDL du laboratoire central d'analyse de la société SOLLAC à Florange (Moselle). Les échantillons testés étaient des tôles d'acier électrozingué soumis à un traitement de sulfuration à froid par une solution de CaS_4 durant 24 heures.

Les profils de concentration confirment qualitativement la présence de soufre en extrême surface sur une épaisseur réduite. La présence de ZnO , mise en évidence sur des échantillons non sulfurés, peut être responsable, par sa réactivité vis-à-vis des polysulfures, de la formation de ZnS . Il n'est pas possible au stade de cette étude de démontrer une réaction directe des polysulfures avec le zinc métal.

Pour confirmer cette mise en évidence chimique de la sulfuration du zinc métal, nous avons également envisagé une étude électrochimique. Cette étude s'appuie sur le comportement électrochimique du zinc métal et de ZnS dans un électrolyte donné. Le zinc est conducteur électronique tandis que ZnS est parfaitement isolant. En conséquence, une électrode de zinc métallique, qui a été sulfurée en surface par une solution de Na_2S_4 , ne doit plus être conductrice et on doit observer une disparition du signal électrochimique dû à la réaction :



Les résultats obtenus avec du zinc déposé par électrolyse sur électrode de platine tournante ou de l'acier électrozingué de la société SOLLAC n'ont pas répondu à notre attente. Nous n'avons pas constaté de passivation de l'électrode. Une nouvelle tentative a été réalisée avec du zinc pulvérulent. Sa réactivité, du fait de son caractère très divisé, est différente du métal massif et d'un point de vue physique, nous nous rapprochons ainsi de son état dans les poussières sidérurgiques, si cette forme de l'élément y est présente. Mais à nouveau il n'a pas été possible de mettre en évidence le caractère passivant de ZnS .

D'autres techniques sont envisageables pour mettre en évidence la formation de ce sulfure de zinc pelliculaire à la surface du métal :

- l'ellipsométrie qui permettrait de mettre en évidence le changement d'état de surface du métal à l'état massif au contact de la solution sulfurante. Il est prévu de développer ce point avec le professeur Kleim à l'Université de METZ

- la diélectricité, qui permettrait quant à elle de mesurer le changement des caractéristiques diélectriques de zinc pulvérulent après traitement de sulfuration, pourra être mis en place en collaboration avec le professeur Bessière à NANCY.

Cette incertitude qui subsiste sur la sulfuration du métal, ne constitue pas un problème pour la suite de notre étude, car le zinc métal est en général peu présent dans les déchets sidérurgiques et les poussières d'aciérie électriques qui seront étudiées par la suite.

E) - Etude de la sulfuration d'un échantillon synthétique

Avant d'envisager la sulfuration de poussières industrielles, qui sont de nature extrêmement complexe, il convient d'étudier un échantillon synthétique préparé à partir de ZnO, ZnS, ZnCO₃ et Fe₂O₃. Fe₂O₃ constitue la matrice de notre poussière artificielle, ZnO et ZnCO₃ sont les formes lixiviables qu'il nous faut inertier et ZnS sert de témoin pour vérifier la sélectivité de la dissolution par l'acétate d'ammonium.

La composition exacte de l'échantillon est la suivante :

- Fe ₂ O ₃	5,555 g
- ZnCO ₃	2,503 g
- ZnO	2,500 g
- ZnS	2,502 g

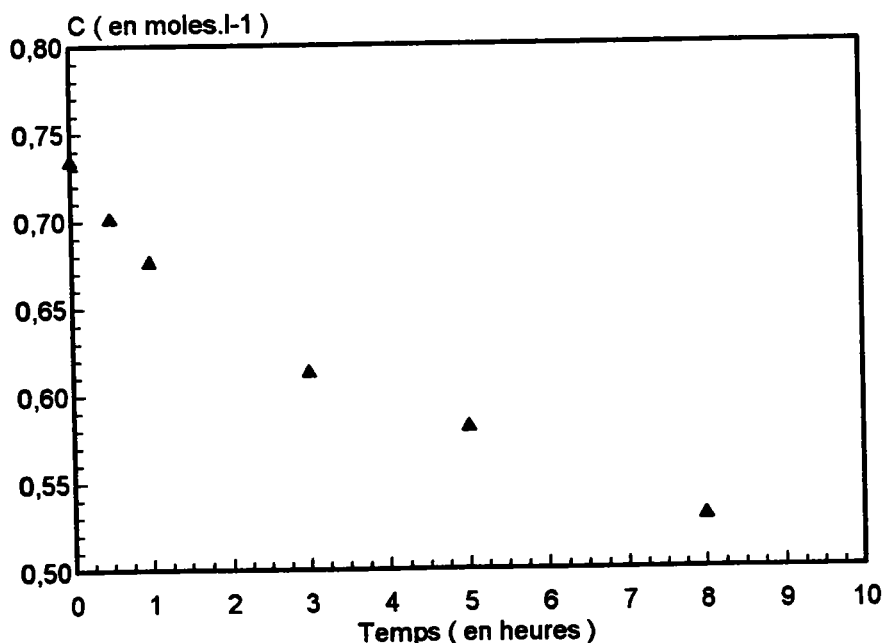
Le pourcentage du zinc solubilisable par CH₃COONH₄ est donc de 25,37%. L'attaque de 100 mg de cette poussière conduit, après dosage polarographique, à un pourcentage massique de zinc lixiviable de 24,82 %. Ce résultat montre que le dosage polarographique est fiable et précis, que l'échantillon préparé est très homogène et que ZnS est parfaitement insoluble dans ce milieu.

Pour l'étude de l'inertage de cet échantillon, les conditions opératoires sont les suivantes :

- le mélange réactionnel est constitué de 1g de poussière synthétique et de 20 ml de Na₂S₄ 0,734 M
- l'inertage a lieu à froid avec une agitation constante.

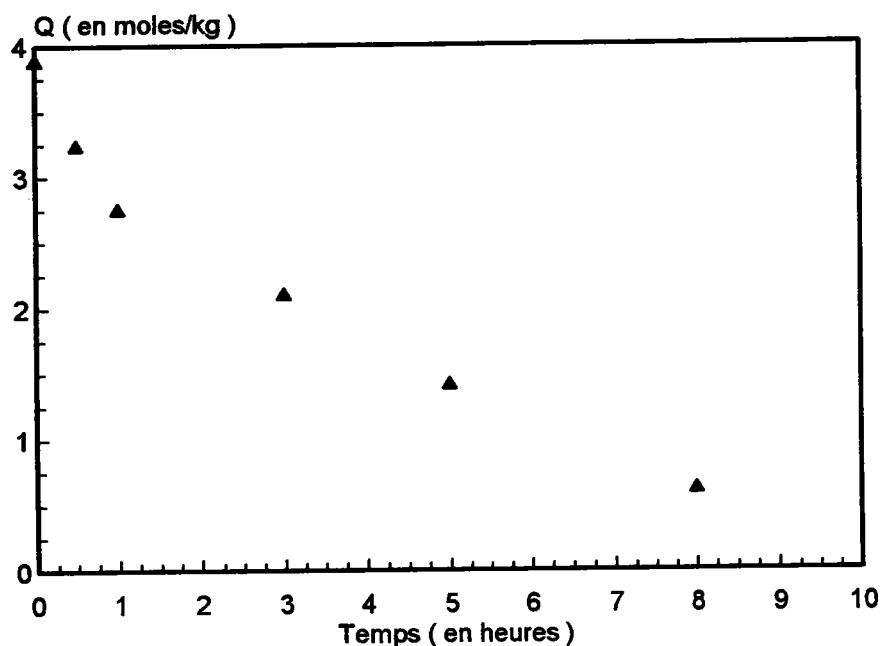
L'évolution de la concentration en polysulfures au cours de la réaction de sulfuration est représenté sur la figure 28.

Figure 28 : Evolution de la concentration en S_x²⁻ au cours de l'inertage de l'échantillon synthétique



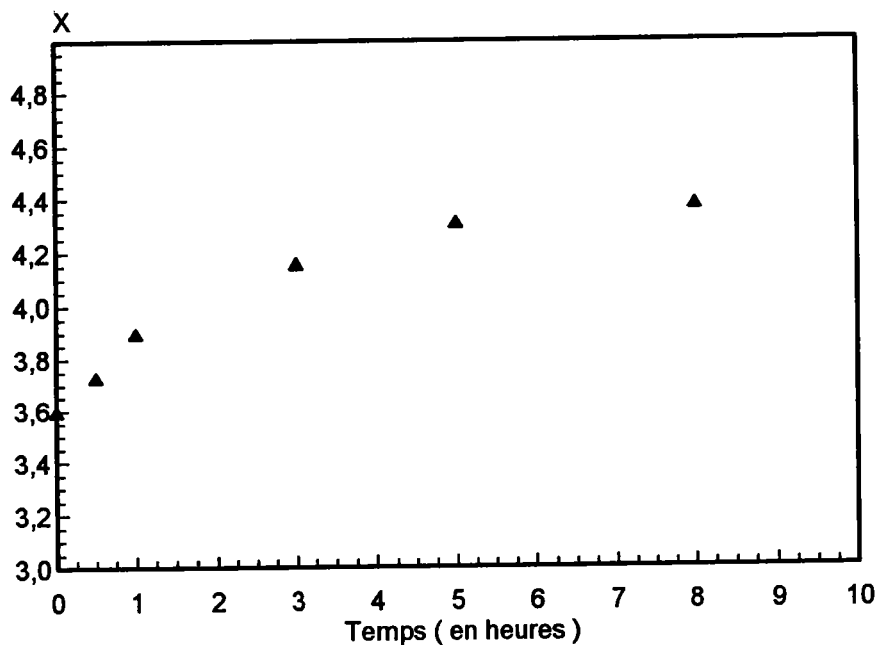
En ce qui concerne l'évolution de la quantité de zinc solubilisable au cours du temps, il n'a pas été possible de déterminer par le calcul, la variation de masse du résidu d'inertage en fonction du temps. Nous avons donc défini une nouvelle unité, en calculant à partir des résultats du dosage polarographique, le nombre de moles de zinc par kilogramme de résidu d'inertage. Cette unité sera réutilisée plus tard lorsqu'il s'agira d'étudier la sulfuration de déchets réels. L'évolution de cette quantité (notée Q) au cours de l'inertage de l'échantillon synthétique est représentée sur la figure 29.

Figure 29 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage

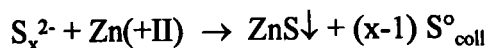


On constate à nouveau une très bonne corrélation entre la consommation de S_x^{2-} et la diminution de la teneur en zinc solubilisable. Si on relève sur les courbes de dosage argentimétrique les volumes équivalents V_1 et V_2 , leur rapport nous conduit à la détermination du degré de polymérisation x du polysulfure. En représentant x en fonction de la durée d'inertage, on constate une augmentation de ce dernier (Figure 30).

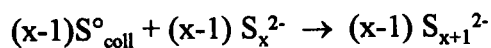
Figure 30 : Variation du degré de polymérisation x avec la durée d'inertage



Cette évolution de la valeur de x s'explique aisément à partir des réactions chimiques mises en jeu pendant l'inertage. Le polysulfure va réagir avec $Zn(II)$ suivant :

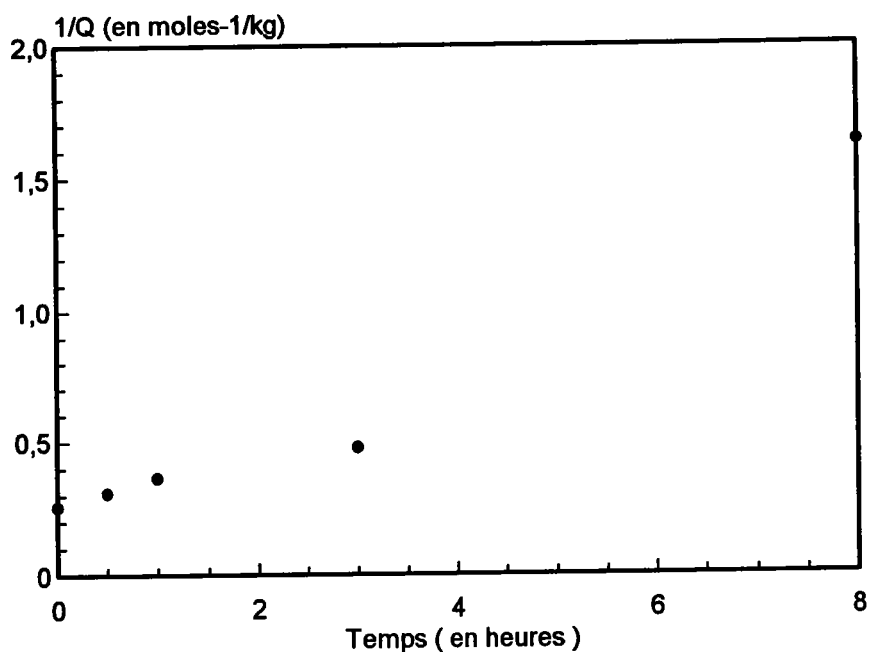


Le soufre colloïdal produit va réagir avec les polysulfures S_x^{2-} de la solution d'inertage pour donner naissance à des polysulfures de degré supérieur selon :



La représentation de $1/Q$ en fonction du temps (figure 31) conduit à l'obtention d'une droite unique.

Figure 31 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps



Le mélange contient deux composés susceptibles de réagir avec les polysulfures. L'étude cinétique précédente a montré que les vitesses de sulfuration de l'oxyde et du carbonate sont différentes, la réaction de sulfuration de $ZnCO_3$ étant plus rapide que celle de ZnO . On doit donc s'attendre à obtenir deux droites de pentes bien distinctes. Il n'est pas possible de mettre en évidence deux réactions de sulfuration différentes. L'explication tient probablement dans le fait que l'homogénéisation de cet échantillon synthétique s'est fait par broyage dans un mortier en porcelaine. De ce fait, la granulométrie de l'oxyde s'est rapprochée de celle du carbonate. On ne peut alors déterminer qu'une constante de vitesse moyenne de $0,172 \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$ qui ne peut donner aucun renseignement sur la cinétique de sulfuration des différents constituants pris isolément.

Cette étude, réalisée sur un échantillon artisanal, démontre bien que la granulométrie du composé à inertier est le facteur qui influence le plus cette cinétique hétérogène de sulfuration. Dans la première partie de cette étude, plusieurs facteurs pouvaient expliquer la différence de réactivité entre l'oxyde et le carbonate. En effet, la très faible granulométrie de $ZnCO_3$, combinée avec une solubilité supérieure à celle de l'oxyde, ne permettaient pas véritablement de trancher. A présent, il est indéniable que la granulométrie est responsable de la différence de comportement entre ces deux composés.

III - CONCLUSION

Cette étude cinétique a montré que les formes minéralogiques ZnO et ZnCO₃, solubilisables à chaud par l'acétate d'ammonium à 30%, sont sensibles à l'action des solutions de polysulfures. En revanche, aucune réactivité vis-à-vis de l'anion S₄²⁻ n'est attribuée au ferrite ZnFe₂O₄ et aux magnétites substituées de formule générale Zn_xFe_{3-x}O₄ synthétisés en laboratoire. Le comportement du zinc métal reste ambigu, mais des expérimentations complémentaires (ellipsométrie) nous permettront d'élucider ce problème.

La cinétique de sulfuration des formes lixiviables ZnCO₃ et ZnO est d'ordre 2 par rapport à l'espèce Zn(+II) et la concentration en polysulfures de la solution d'inertage influence peu la vitesse de réaction. C'est l'évolution de la surface du grain au cours de la sulfuration qui régit cette cinétique. Dans ce type de réaction de cinétique hétérogène, seuls les sites cristallographiques actifs de la surface des grains vont être à même de réagir avec l'espèce S₄²⁻. Dans ces conditions, il faut considérer non pas une concentration massique de zinc, mais plutôt une concentration surfacique difficilement quantifiable.

Le sulfure de zinc, produit de la réaction de ZnCO₃ et ZnO avec les polysulfures, est amorphe, non couvrant et la taille des particules est inférieure au micron.

Le point positif de cette étude est le fait qu'il ait été possible de traiter massivement un solide par une solution dans les conditions d'une chimie qui peut être qualifiée de douce. Les données cinétiques rassemblées dans ce chapitre doivent nous permettre d'aborder au mieux le problème de la sulfuration des échantillons réels.

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE DEUX ECHANTILLONS DE REFERENCE DE POUSSIÈRES D'ACIERIE

Après avoir étudié le comportement spécifique des différentes formes minéralogiques du zinc vis-à-vis des solutions de polysulfures, nous avons étendu nos investigations à des échantillons réels et notamment à des poussières de four électrique échantillonnées et référencés par le L.E.C.E.S. Un premier échantillon, référencé 92 C2, a été soumis à une étude cinétique complète. Afin de vérifier le comportement de ce type de poussière, une comparaison a été menée sur un échantillon d'aciérie électrique référencé 92 C1.

I - L'ECHANTILLON 92 C2

A) - Origine

Cet échantillon résulte du captage des poussières émises par un four électrique au cours de l'élaboration de l'acier. En raison de l'atmosphère oxydante du four et des températures de travail élevées, les formes minéralogiques du zinc dans ce type de déchet sont principalement l'oxyde ZnO, le ferrite ZnFe₂O₄ ou les magnétites substituées de formule générale Zn_xFe_{3-x}O₄. Dans des cas bien particuliers, les poussières d'aciérie électrique peuvent également contenir les formes Zn₂SiO₄ ou ZnAl₂O₄ [26, 43].

B) - Composition chimique

L'analyse chimique de l'échantillon a été réalisée au L.E.C.E.S. Les teneurs en éléments sont exprimées, sauf cas particulier, en pourcentage massique par rapport au déchet sec. Les résultats sont répertoriés dans le tableau XVII.

Tableau XVII : Composition chimique sur sec des échantillons 92 C2 et 92 C1

	Fe	SiO₂	CaO	Al₂O₃	TiO₂	MgO	Mn
92 C2	26,98	2,59	3,82	0,8	0,03	0,9	2,36
92 C1	35,77	3,76	6,18	0,64	0,03	1,47	3,8
	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr	Cl
92 C2	26,09	4,22	0,05	0,03	0,26	0,57	2,68
92 C1	23,89	1,45	0,02	0,04	0,14	0,87	1,03
	F	C	S	As	Hg	COT (*)	CN⁻
92 C2	0,25	0,54	0,77	23 mg/kg	0,7 mg/kg	0,4	< 0,2 mg/kg
92 C1	0,26	0,82	0,39	24,16 mg/kg	1,68 mg/kg	0,67	< 0,19 mg/kg

(*) Carbone Organique Total

A l'examen de ce tableau, on constate que pour l'échantillon 92 C2, le rapport entre le pourcentage massique de fer et celui du zinc est égal à 1,034. Ce rapport étant de 1,708 pour du ferrite pur et supérieur à 1,708 pour la série des magnétites substituées, on peut en conclure en première approche que la totalité du zinc ne sera pas sous forme combinée aux oxydes de fer. Les teneurs en soufre, silice et alumine de l'échantillon étant faibles, la forme minéralogique prépondérante dans ce déchet sera vraisemblablement la zincite ZnO.

Nous avons procédé à une détermination de la quantité de zinc total contenu dans la poussière en la soumettant à une attaque prolongée à ébullition par de l'acide chlorhydrique 6N. L'échantillon a également subi une attaque par l'acétate d'ammonium à 30% afin de solubiliser ZnO et de déterminer ainsi la quantité de zinc nécessitant un inertage. Les attaques menées sur des quantités de solide de 100 mg ou 1 g sont regroupés dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII : pourcentages massiques de zinc solubilisable par HCl 6N et CH₃COONH₄ à 30% dans les échantillons 92 C2 et 92 C1

Echantillon	masse pesée	Attaque HCl 6N	Attaque CH ₃ COONH ₄ à 30%
92 C2	100 mg	26,87 %	16,85 %
	100 mg	-	18,14 %
	1 g	-	17,37 %
92 C1	100 mg	22,1 %	14,55 %
	100 mg	-	14,20%
	1 g	-	13,85 %

On constate en premier lieu que les pourcentages massiques de zinc sont reproductibles quelle que soit la pesée, ce qui traduit d'une part une répartition homogène du zinc dans les échantillons et d'autre part une bonne reproductibilité des dosages polarographiques. Les attaques chlorhydriques conduisent à des résultats compatibles avec ceux du tableau XVII.

Si l'on se réfère à l'action de l'acétate d'ammonium sur le ferrite ou les magnétites substituée préparées au laboratoire, on peut conclure que dans l'échantillon 92 C2 seul ZnO a été solubilisé. Connaissant le pourcentage massique de zinc total dans l'échantillon, nous pouvons en déduire que le zinc est à 67% sous forme de zincite. Cependant, la non-réactivité théorique face à ce type d'attaque du ferrite de zinc et des magnétites substituées présentes dans les poussières devra être remise en cause comme le démontrera la suite de notre étude.

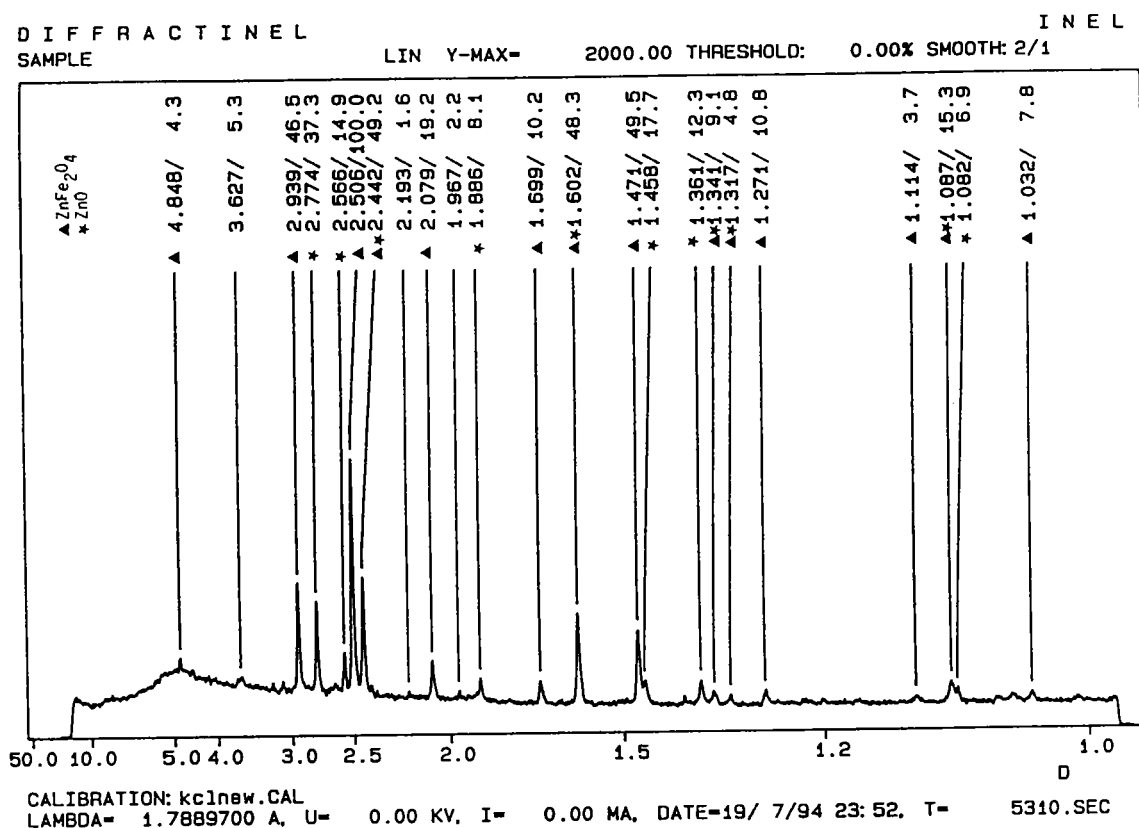
C) - Etude radiocristallographique

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de NANCY I. L'échantillon a été caractérisé par diffraction des rayons X en réflexion (Radiation K_α du cobalt $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$). Les enregistrements des faisceaux diffractés ont été collectés par

compteur courbe INEL. Le cliché de la figure 32 confirme les hypothèses énoncées précédemment. En effet l'indexation des raies fait apparaître deux formes zincifères :

- la zincite ZnO
- le ferrite de zinc ZnFe₂O₄.

Figure 32 : Cliché de diffraction de l'échantillon 92 C2



D) -Etude en microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de localiser les éléments au sein de la poussière, de connaître les différentes associations possibles entre ces éléments et enfin d'avoir une idée de la granulométrie des particules constitutives des échantillons.

Pour cela trois techniques de préparation d'échantillon ont été envisagées :

- le collage de la poussière par de la laque de graphite sur un support d'aluminium

Cette première approche a donné les résultats suivants.

* les photos 3, 4 et 5 montrent la diversité de la taille des grains. Les plus gros ont un diamètre moyen de 30 µm. La plupart d'entre eux ont une taille de l'ordre du micron.

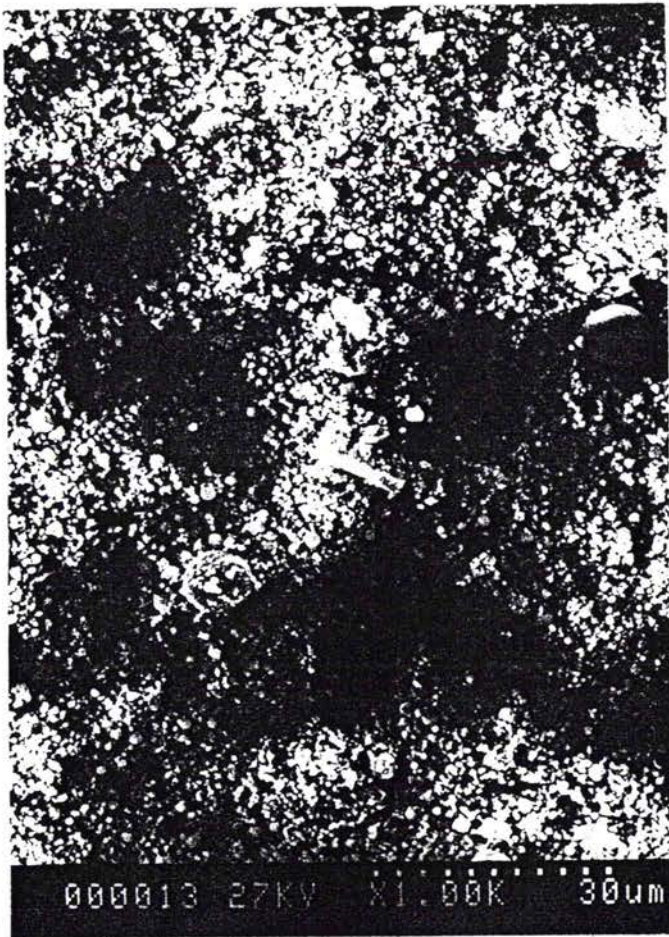


Photo 3 : Echantillon 92 C2 (X 1000)

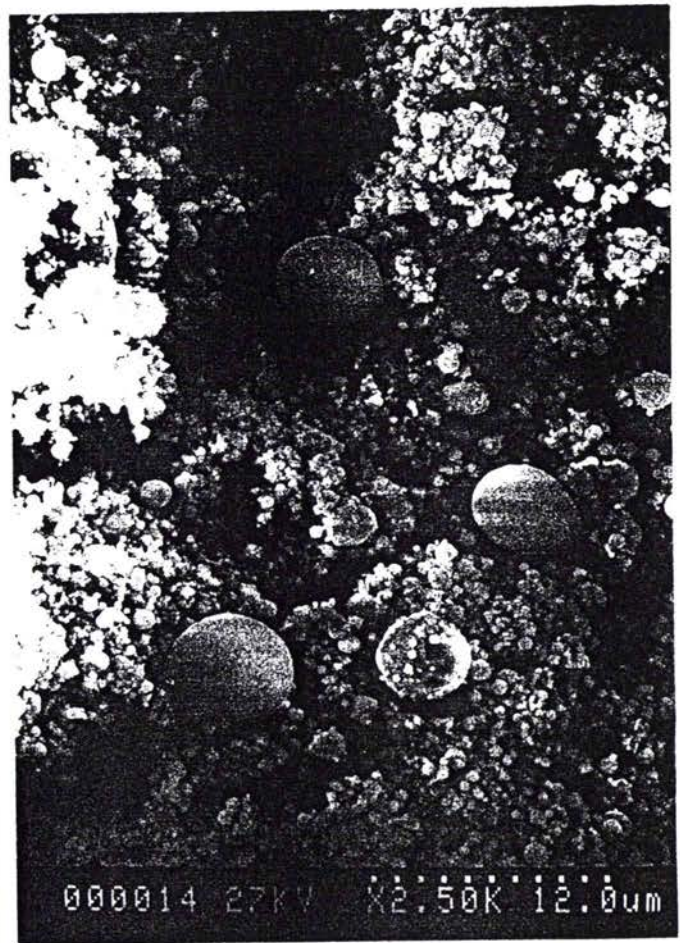


Photo 4 : Echantillon 92 C2 (X 2500)

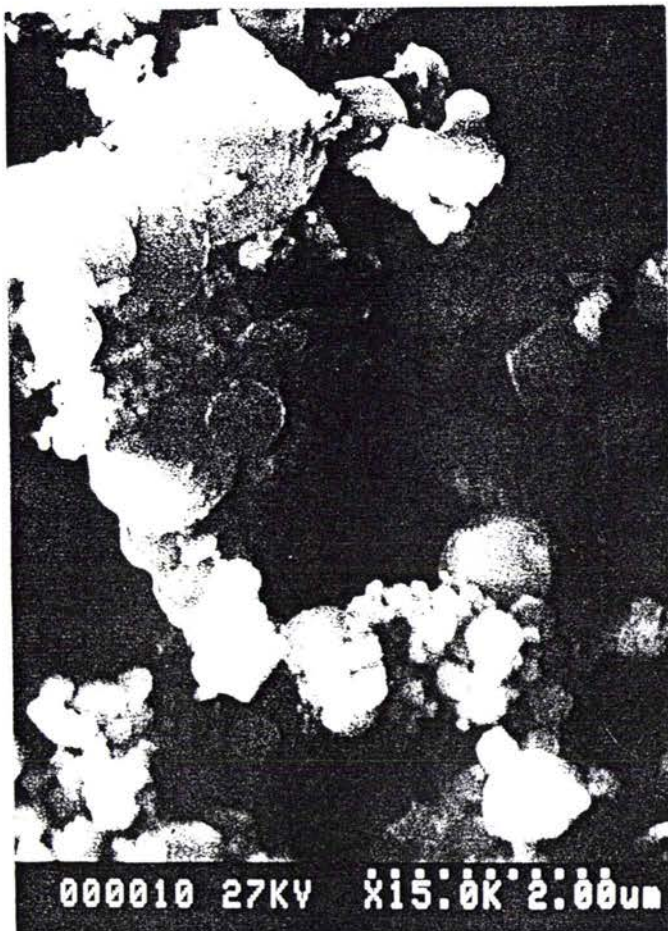


Photo 5 : Echantillon 92 C2 (X 15000)

* la poussière est constituée d'agrégats qui empêche d'effectuer une analyse quantitative des éléments constitutifs des grains.

* une tentative d'analyse sur des grains relativement gros et isolés nous indique une composition très complexe, puisque les éléments majoritaires qui ont été quantifiés au sein d'un même grain sont le fer, l'aluminium, le zinc, le calcium, le manganèse et le plomb.

- le pastillage des poussières suivi d'une métallisation

Cette technique devait nous permettre d'améliorer la qualité des photographies en augmentant la conduction de l'échantillon soumis à la mesure. Elle s'est avérée totalement infructueuse dans notre cas.

- la dispersion en milieu éthanol

Cette troisième voie de préparation d'échantillon avait pour but d'améliorer l'analyse en dissociant les agrégats responsables du caractère complexe de l'échantillon. Pour cela, nous avons réalisé une dispersion de poussière dans de l'éthanol (100 mg pour 100 ml) qui a été soumise à un traitement prolongé dans une cuve à ultrasons. Après traitement, quelques gouttes de cette suspension sont déposées sur un carré de carbone vitreux. L'échantillon est alors prêt pour nos investigations.

Ce mode opératoire a considérablement amélioré notre étude. Nous avons ainsi pu détecter des grains ou des ensembles de grains de ZnO (photo 6).

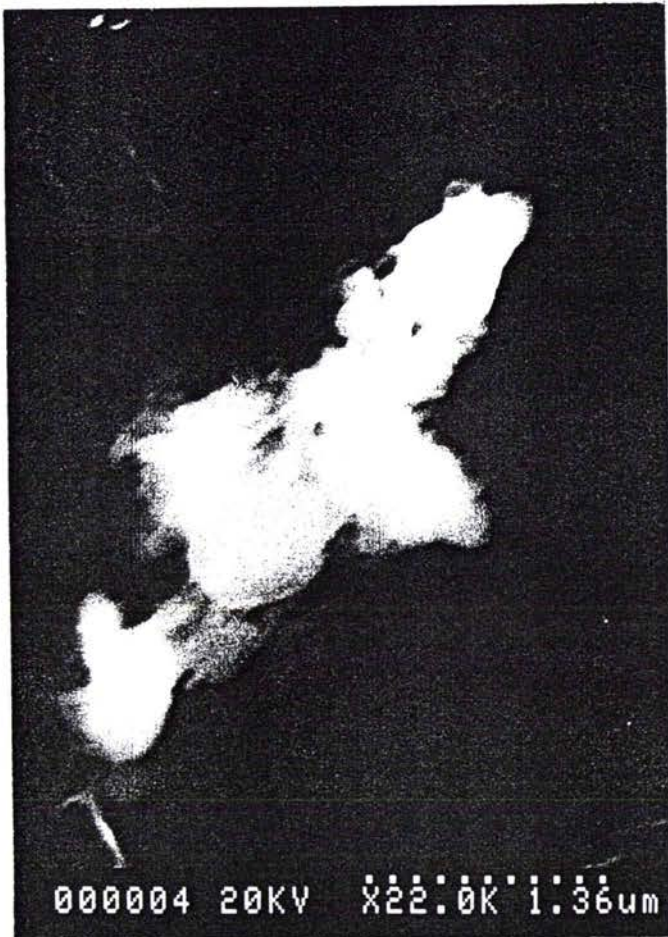


Photo 6 : Echantillon 92 C2
Ensemble de grains de ZnO
(Grossissement 22000 X)

On constate qu'ils n'ont pas de forme bien définie et ont une structure spongieuse.

La photo 7 nous montre un ensemble de grains ovoïdes de tailles variables (de 2 μm à moins de 500 \AA) pour lesquels l'analyse montre qu'il s'agit de ferrite de zinc.

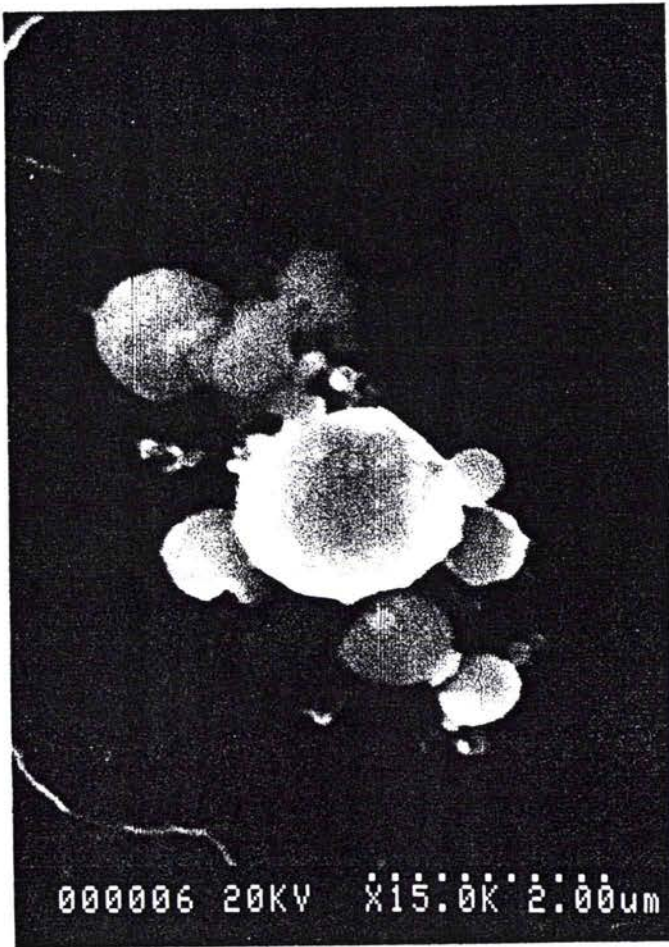


Photo 7 : Echantillon 92 C2
Ensemble de grains de ferrite
(Grossissement 15000 X)

Nous avons donc pu visualiser par microscopie électronique à balayage les deux formes zincifères que les R.X nous avaient révélées.

La photo 8 quant à elle nous montre une multitude de petits grains (le plus gros mesure 1 μm) à la périphérie d'un grain d'une dizaine de μm de diamètre. G.Gleitzer et J.Cases [26] avaient mentionné, dans leurs travaux sur la valorisation des déchets sidérurgiques, la présence de zinc à la périphérie de gros grains sous forme de zincite. Dans notre étude, nous ne pouvons que constater la similitude, la trop petite taille des grains observés ne donne plus accès à une analyse quantitative au MEB.

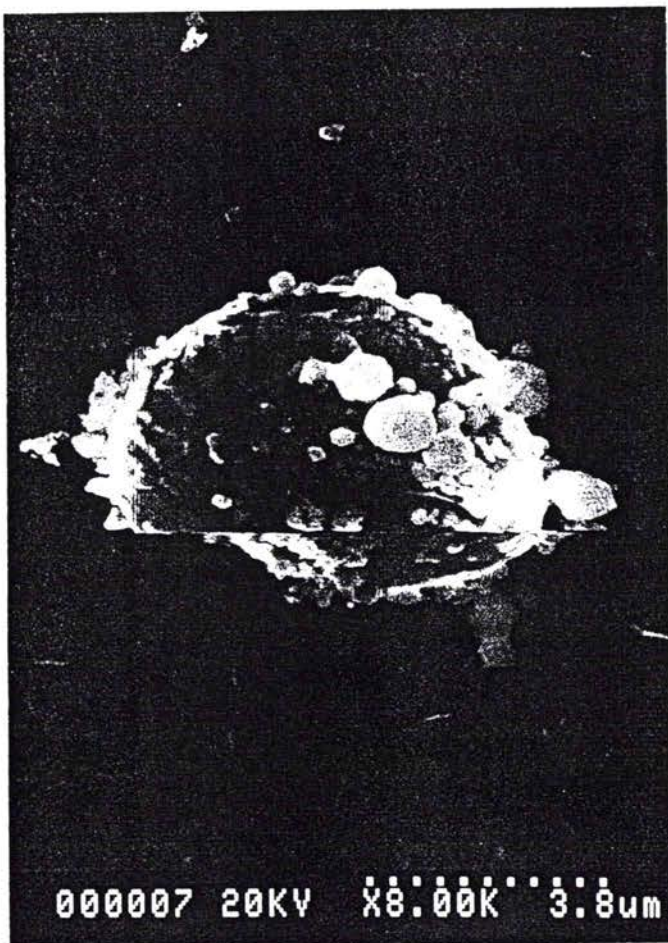


Photo 8 : Echantillon 92 C2
Grains de ZnO à la périphérie
d'un grain de ferrite
(Grossissement 8000 X)

II - INERTAGE A FROID

L'étude précédente a démontré la complexité minéralogique de la poussière à inerte. La taille aléatoire des grains au sein de la poussière va influencer la cinétique de sulfuration comme nous avons pu le voir dans la chapitre précédent.

La composition chimique des poussières va nous obliger à modifier quelque peu notre étude cinétique. En effet, il ne sera pas possible de suivre au cours du temps, l'évolution de la concentration en polysulfures, en raison du nombre d'éléments chimiques susceptibles d'induire une consommation supplémentaire d'espèce sulfurante (Pb, Cd, Mn...). Seule la quantité de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium nous permettra, dans ce cas, de suivre l'avancement réactionnel.

A) - Protocole expérimental

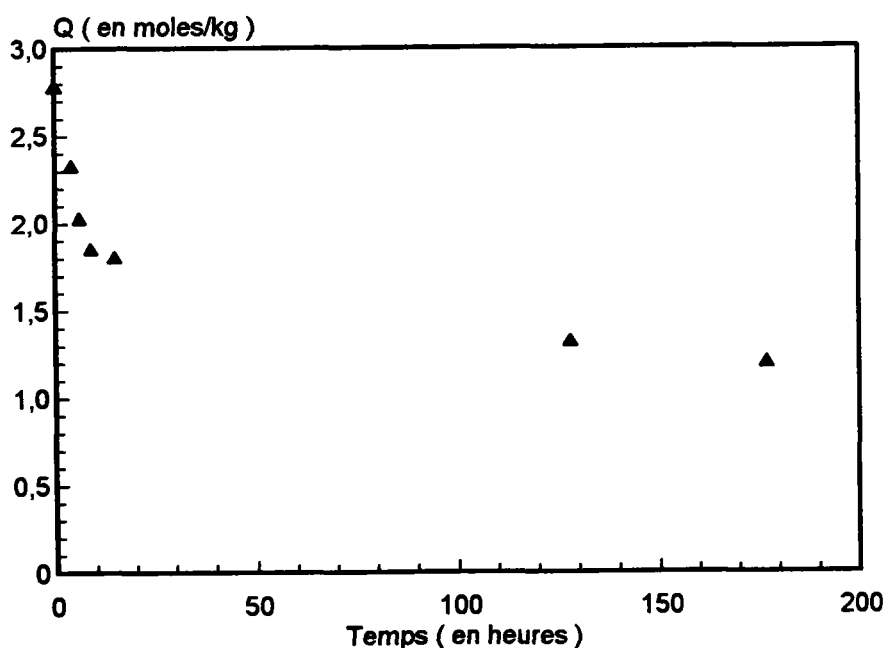
L'inertage est pratiqué sur une quantité de poussière de 4 g à laquelle on additionne 25 ml d'une solution de Na_2S_4 1,5 M. La durée d'inertage est comprise entre 1 h et 180 h. L'opération est effectuée à température ambiante. Le mélange réactionnel est homogénéisé et agité par un agitateur à hélice. Après un temps de traitement donné, l'ensemble est centrifugé. Le solide est lavé minutieusement puis séché à l'étuve.

La mesure de la quantité de zinc non sulfuré sera effectuée par polarographie sur une solution résultant de l'attaque de 100 mg de résidu par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 30%. Cette détermination nous donne la quantité de zinc solubilisable par ce réactif. Cette quantité sera exprimée en moles de zinc par kilogramme de déchet inerté comme dans le cas de l'échantillon synthétique utilisé dans le chapitre précédent.

B) - Résultats et discussion

Les résultats exprimés en moles de zinc par kg de déchet sont représentés sur la figure 33.

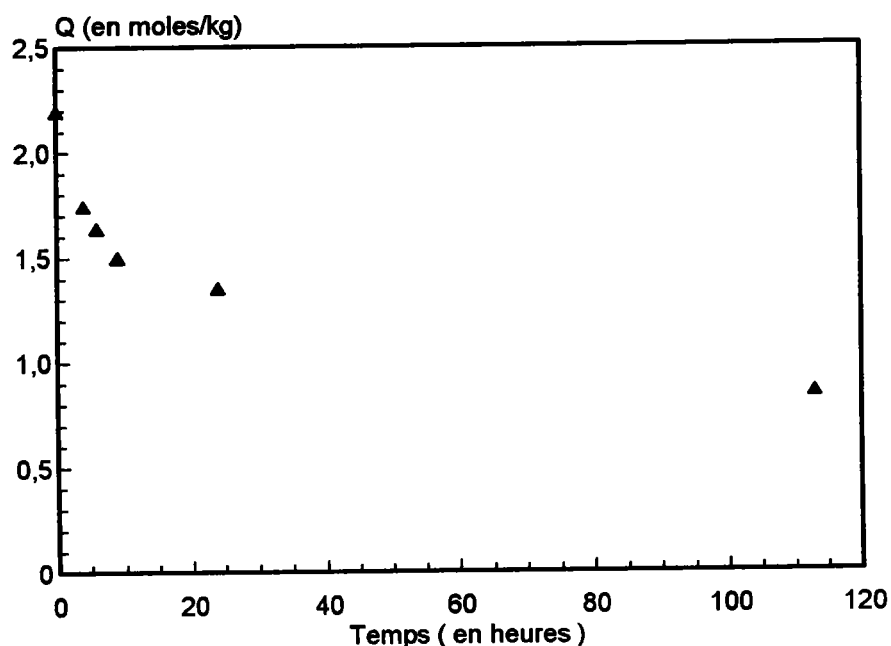
Figure 33 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 92C2



La diminution de la teneur en zinc solubilisable par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ démontre une réactivité de la poussière vis-à-vis de l'espèce S_4^{2-} . On constate que la diminution de la quantité de zinc non sulfuré décroît rapidement dès les premières heures de traitement. Ensuite, la réaction évolue très peu, même pour les temps de réaction les plus longs.

On retrouve cette allure caractéristique de courbe avec l'échantillon 92 C1 pour lequel la sulfuration a été réalisée selon le même mode opératoire (figure 34).

Figure 34 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 92 C1



L'allure de ces deux courbes nous a amené à nous intéresser de plus près à la cinétique de sulfuration des échantillons réels. C'est l'échantillon 92 C2 qui a été le support de cette étude. Nous avons envisagé sa sulfuration à des températures supérieures à la température ambiante, avant de faire une synthèse des résultats nous permettant d'exprimer une loi de vitesse prenant en compte le facteur température.

III - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

A) - Protocole expérimental

La gamme de températures explorée s'étend de 20°C à 85°C, température de travail qu'il est possible d'obtenir avec un coût économique relativement minime, en mettant à profit par exemple, l'énergie calorifique des gaz de haut-fourneau.

Le mélange réactionnel est rigoureusement le même que lors de l'inertage à froid. Le réacteur est un ballon en Pyrex adapté sur un système rotatif et plongeant dans un bain thermostaté permettant d'effectuer la sulfuration à des températures de 45°C, 70°C et 85°C.

B) - Résultats et discussion

L'ensemble des résultats est rassemblé sur les figures 35 et 36.

Figure 35 : Inertage de l'échantillon 92 C2 à température ambiante et à 45°C

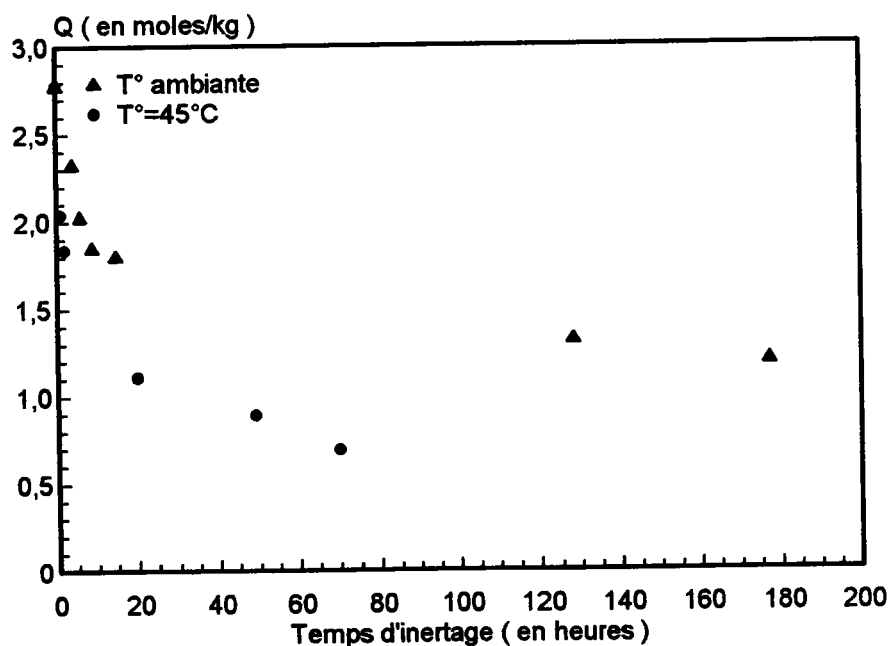
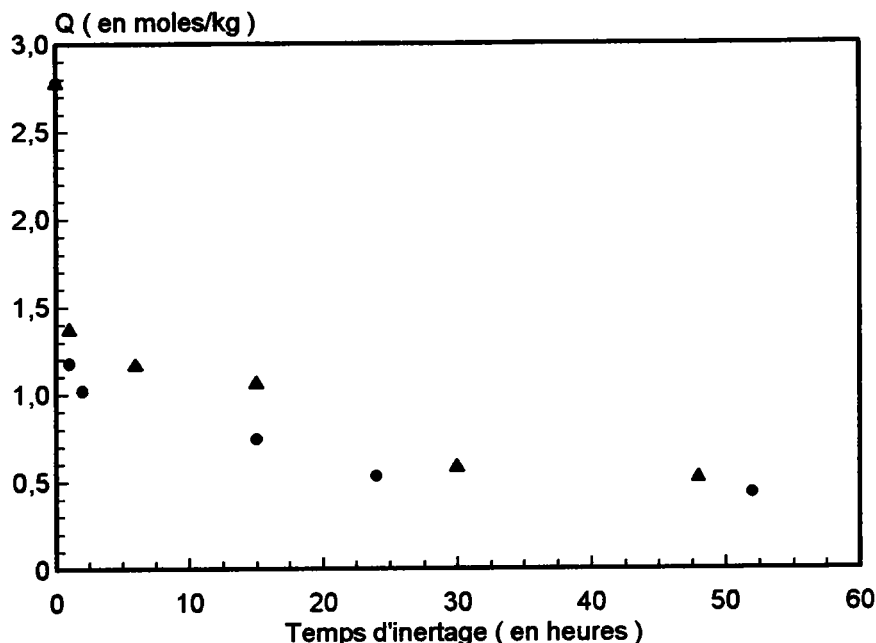


Figure 36 : Inertage de l'échantillon 92 C2 à 70°C et 85°C



On obtient ainsi un ensemble de courbes d'allure identique. De manière logique, la teneur en zinc non sulfuré diminue beaucoup plus rapidement lorsque la température augmente.

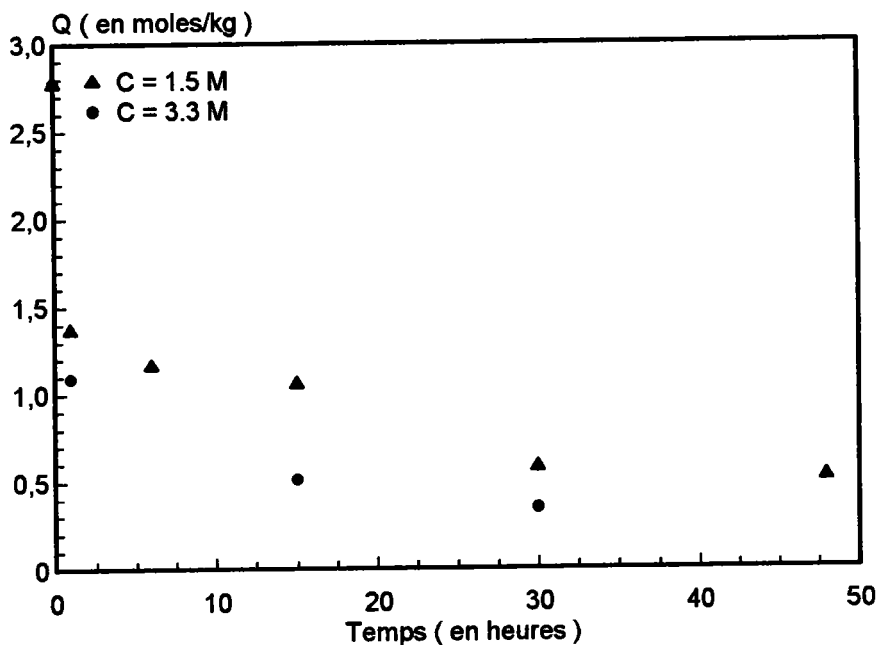
Les opérations à chaud n'ont pas été prolongées au-delà de 72 heures en raison de l'oxydation importante que subissent à chaud les solutions de polysulfures.

C) - Influence de la concentration en S_4^{2-} sur l'inertage à chaud

L'étude cinétique de la sulfuration des formes minéralogiques $ZnCO_3$ et ZnO a montré que la réaction était d'ordre 2 et que sa vitesse était indépendante de la concentration en polysulfures de la solution d'inertage. Nous n'avons pas jusqu'à présent tenté de confirmer ce résultat par d'autres expérimentations sur les composés minéralogiques de référence. L'étude de la sulfuration de l'échantillon 92 C2 à température supérieure à l'ambiante a permis d'envisager l'action de solutions de polysulfures de concentrations différentes.

Pour cela, nous avons pratiqué la sulfuration de cet échantillon en utilisant en premier lieu la solution de Na_2S_4 1,5 M puis, dans les mêmes conditions opératoires, une solution de polysulfures 3,3 M. Les résultats obtenus sont confrontés sur la figure 37.

Figure 37 : Influence de la concentration en polysulfures sur l'inertage à 70°C de 92 C2



On constate que l'augmentation de la concentration de la solution sulfurante n'a pas modifié de façon significative la cinétique réactionnelle, puisque les quantités de zinc solubilisables par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 30% sont relativement proches.

L'ensemble de ces résultats obtenus va être exploité pour une étude globale de la cinétique de sulfuration des poussières d'aciérie électrique, sur la même démarche que celle pratiquée pour les formes ZnO et ZnCO_3 .

IV - ASPECT CINETIQUE GLOBAL

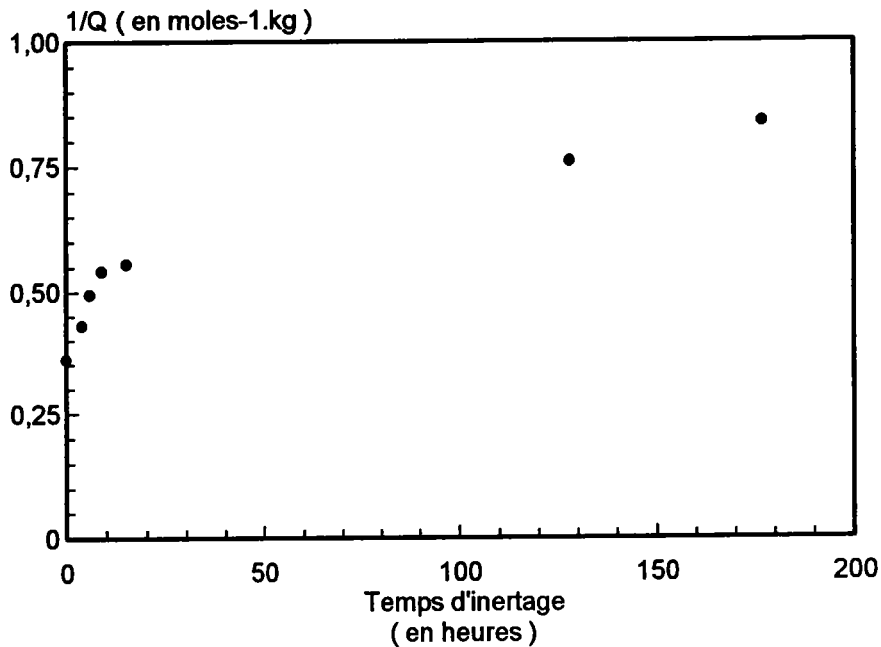
A) - Inertage à température ambiante

Etant donné que la seule forme solubilisable par l'acétate d'ammonium contenue dans l'échantillon semble être la zincite, nous pouvons donc nous attendre à une cinétique d'ordre global 2 et à une loi de vitesse du type :

$$v = k[\text{Zn(II)}]^2$$

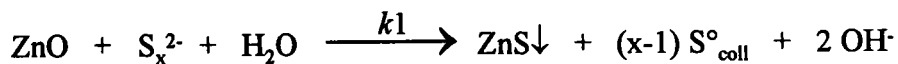
Nous avons donc tracé l'évolution de $1/Q$ en fonction du temps, pour vérifier l'hypothèse émise quant à l'ordre réactionnel (figure 38).

Figure 38 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps d'inertage

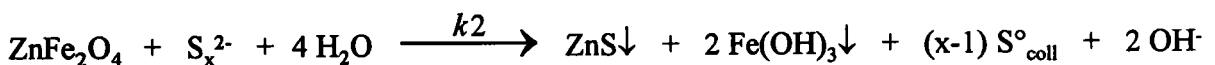


Si on observe la figure 38, on constate que l'on obtient non plus une droite unique, mais deux branches de droite témoignant de la mise en place d'une deuxième réaction de sulfuration. Le seul autre composé zincifère recensé étant le ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$, il faut envisager une réactivité de ce composé avec l'espèce S_x^{2-} . La sulfuration du ferrite synthétisé en laboratoire n'a pas été mise en évidence lors de nos précédentes investigations. Si le ferrite présent dans l'échantillon sidérurgique réagit avec S_x^{2-} , il faut également faire remarquer que ce même ferrite est partiellement solubilisable par l'acétate d'ammonium à 30%. Cette différence de réactivité entre la forme synthétique et celle présente dans les déchets peut être attribuée à une mauvaise cristallisation du composé contenu dans les poussières, mais également à la taille de la plupart des grains constitutifs qui est inférieure au micron.

La sulfuration de la zincite et celle du ferrite sont des réactions concurrentes d'ordre 2 qui ont en commun le réactif S_x^{2-} . Elles s'écrivent,

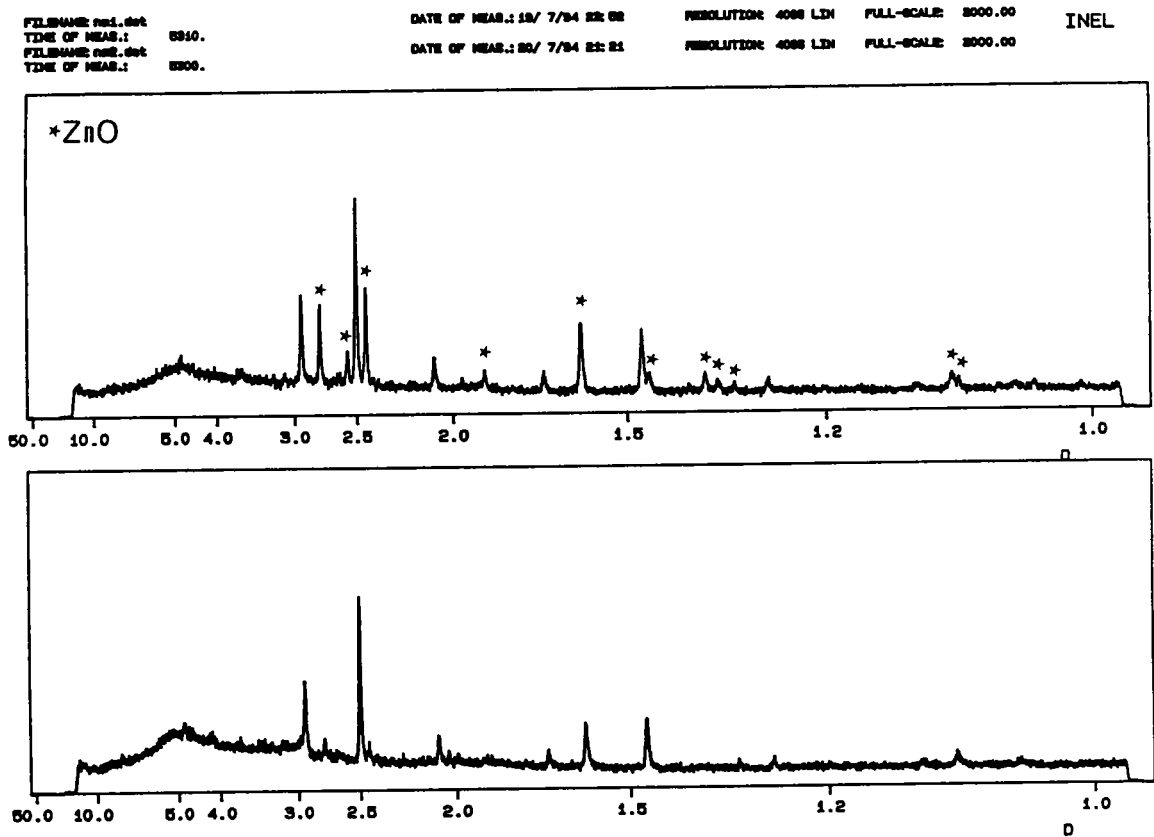


et selon notre hypothèse



Une étude radiocristallographique a été effectuée sur le résidu d'inertage pour le temps de sulfuration le plus long (figure 39).

Figure 39 : Comparaison des clichés de R.X des échantillons 92 C2 brut et inerté 180 h à température ambiante



L'indexation des raies démontrent :

- l'absence de zincite
- la présence de ferrite de zinc
- le caractère amorphe de ZnS dont aucune des raies de diffraction n'apparaît.

Les valeurs des constantes k_1 et k_2 obtenues à partir des régressions linéaires des points expérimentaux sont les suivantes.

$$k_1 = 2.071 \cdot 10^{-2} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k_2 = 1.766 \cdot 10^{-3} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

avec un rapport k_1/k_2 de 11.72.

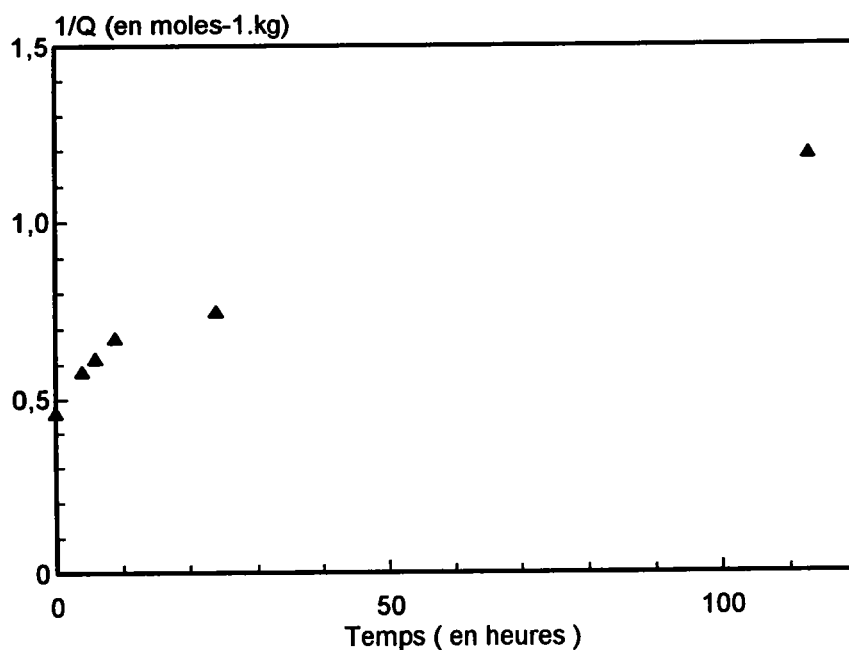
La même exploitation relative à l'inertage à froid de l'échantillon 92 C1 (figure 40) conduit aux valeurs :

$$k_1 = 2.372.10^{-2} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

$$k_2 = 4.944.10^{-3} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

avec un rapport k_1/k_2 qui est cette fois égal à 4.79.

Figure 40 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps d'inertage



On constate que l'ordre de grandeur des constantes k_1 et k_2 est conservé pour ces deux déchets de composition chimique relativement proche.

Les lois de vitesse relatives à la sulfuration de l'échantillon 92 C2 s'écriront donc :

$$v = 2,071.10^{-2} |Zn(II)|^2$$

et

$$v = 1,766.10^{-3} |Zn(II)|^2$$

B) - Inertage aux différentes températures

A partir des résultats expérimentaux des figures 35 et 36, nous traçons, pour chaque température à laquelle a été réalisé l'inertage, $1/Q$ en fonction du temps. L'allure générale des courbes des figures 41, 42 et 43 est identique à celle obtenue à la température ambiante. Les deux réactions de sulfuration sont très nettement distinctes.

Figure 41 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'inertage de 92 C2 à 45°C

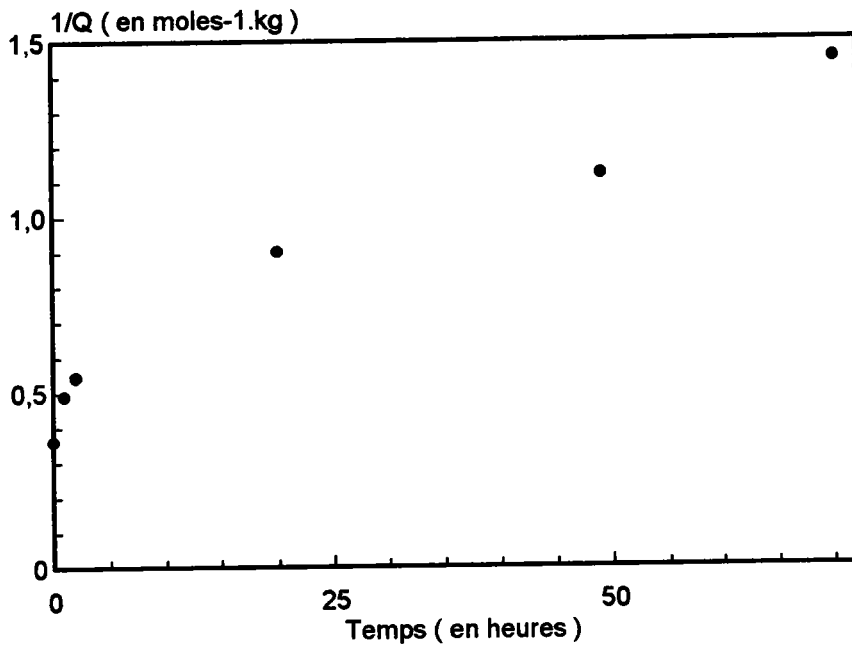


Figure 42 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'inertage de 92 C2 à 70°C

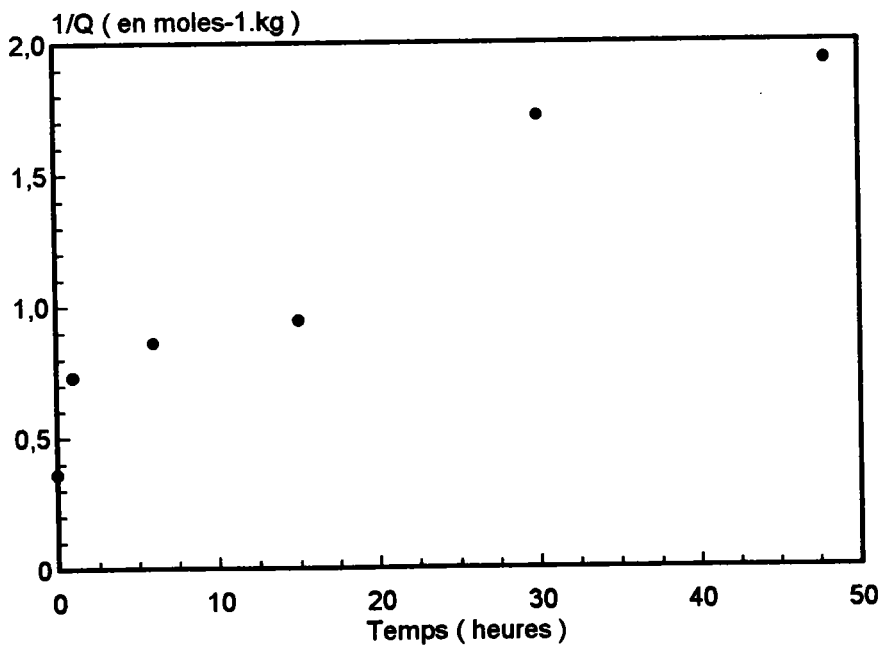
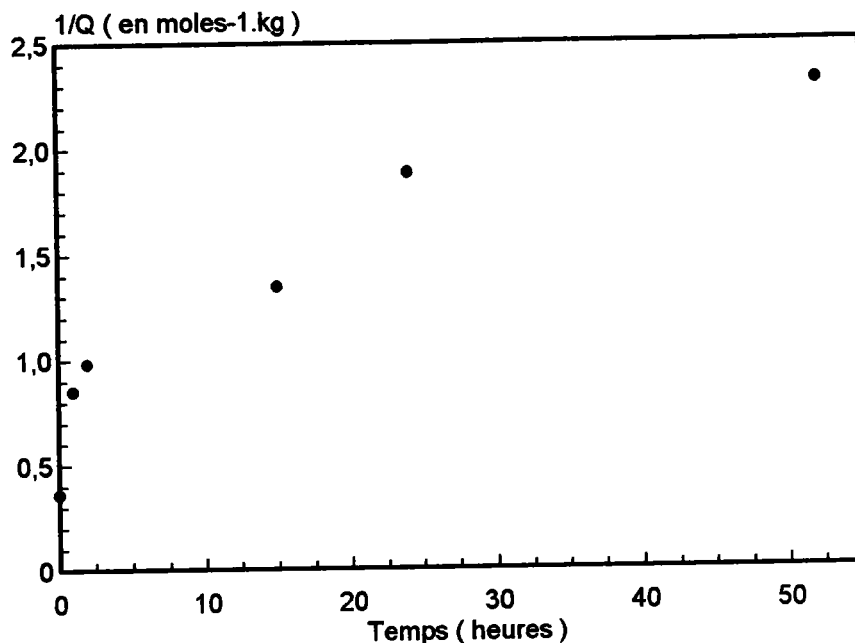


Figure 43 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'inertage de 92 C2 à 70°C



A partir de ces trois courbes, nous allons déterminer les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2 pour chaque température. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XIX.

Tableau XIX : Constantes de vitesse k_1 et k_2 en fonction de la température

température (en Kelvin)	k_1 (en moles ⁻¹ .kg.h ⁻¹)	k_2 (en moles ⁻¹ .kg.h ⁻¹)	k_1/k_2
293	$2,071.10^{-2}$	$1,766.10^{-3}$	11,73
318	0,13	$1,237.10^{-2}$	10,5
343	0,3690	$3,366.10^{-2}$	10,96
358	0,4897	$4,0096.10^{-2}$	12,21

L'élévation de température favorise la réaction comme le montre l'augmentation des constantes de vitesse k_1 et k_2 . Il est intéressant de noter que l'élévation de température affecte de façon identique la vitesse des deux réactions chimiques puisque le rapport k_1/k_2 est pratiquement constant.

Les valeurs expérimentales de k_1 et k_2 en fonction de la température vont nous permettre de déterminer l'expression générale qui donne la valeur de k pour une température T . Cette expression est donnée par la loi d'Arrhénius :

$$k_{(T)} = A e^{-\frac{B}{T}}$$

où

- A est le facteur de fréquence (lié à la probabilité d'un choc stériquement favorable entre les réactifs)

- $B = E_A/R$ avec E_A l'énergie d'activation de la réaction et R la constante des gaz parfaits

E_A représente l'énergie minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue.

Pour déterminer la valeur des constantes A et B à partir des données expérimentales du tableau XIX, il suffit de tracer $\ln k_{(T)}$ en fonction de $1/T$. En effet, en partant de l'expression d'Arrhénius

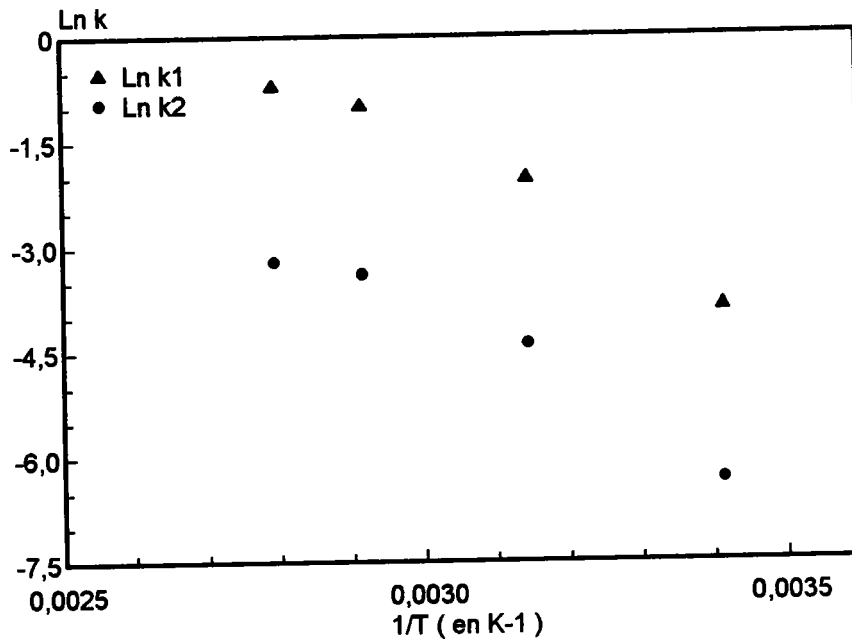
$$k_{(T)} = A e^{-\frac{B}{T}}$$

on a :

$$\ln k_{(T)} = \ln A - B/T = \ln A - E_A/RT$$

Nous devons donc obtenir une droite dont la pente est $-E_A/R$ et l'ordonnée à l'origine $\ln A$. Dans notre cas de figure, le tracé sur un même graphe (figure 44) de $\ln k_1$ et $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ conduit à l'obtention de deux droites.

Figure 44 : Représentation de Ln k en fonction de 1/T



Les valeurs de Ln k_1 et Ln k_2 pour $T = 358$ K s'écartent légèrement de la linéarité. La précision de cette méthode de détermination de A et E_A n'est bonne que dans un intervalle réduit de températures ($\Delta T \approx 50$ K). Les grandeurs A et E_A dépendent en fait de la température. Les calculs de régression se feront donc sur les trois premiers points de la droite $\text{Ln } k = f(1/T)$.

On obtient ainsi pour la réaction de sulfuration de ZnO une loi de vitesse de la forme :

$$v_1 = 9,53 \cdot 10^6 e^{\frac{-5819}{T}} |Zn(II)|^2$$

Pour le ferrite de zinc, elle est de la forme :

$$v_2 = 1,34 \cdot 10^6 e^{\frac{-5962}{T}} |Zn(II)|^2$$

On peut remarquer que l'énergie d'activation des deux réactions de sulfuration est identique. La vitesse globale de sulfuration de l'échantillon 92 C2 sera de la forme :

$$v = A_1 e^{\frac{-E_{A1}}{RT}} Zn(II)_{ZnO}^2 + A_2 e^{\frac{-E_{A2}}{RT}} |Zn(II)|_{ZnFe_2O_4}^2$$

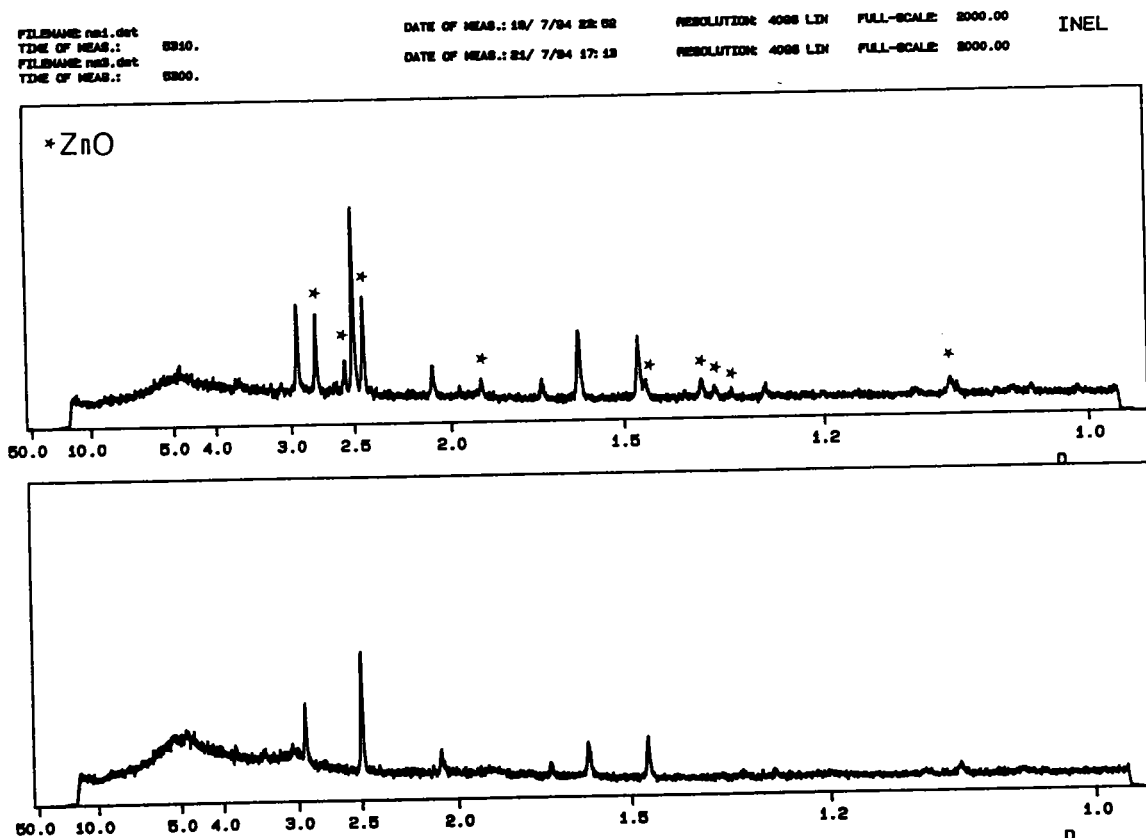
C) - Etude complémentaire

Pour comprendre le mécanisme réactionnel correspondant à la sulfuration du ferrite de zinc, nous avons effectué d'une part une analyse radiocristallographique de l'échantillon inerté 50 heures à 85°C et d'autre part une étude en microscopie électronique à balayage.

1) ETUDE RX

Il ressort de cette étude les mêmes conclusions qu'en ce qui concerne l'inertage à température ambiante. A ce stade de la réaction, il n'apparaît plus de zincite. Les raies caractéristiques de $ZnFe_2O_4$ subsistent et le sulfure de zinc formé a le même caractère amorphe qu'à 20°C (figure 45).

Figure 45 : Comparaison des clichés de R.X des échantillons 92 C2 brut et inerté 50 h à 70°C



2) ETUDE MEB

La technique de dispersion d'échantillon dans l'éthanol a été directement retenue pour cette étude. Au préalable, comme il s'agit d'une poussière ayant subi un traitement de sulfuration, nous avons éliminé toute trace résiduelle de soufre au sein du résidu par un lavage prolongé au diméthylsulfoxyde (DMSO), solvant organique dans lequel le soufre élémentaire est soluble.

Nous avons ensuite effectué une analyse semi-quantitative sur des grains constitutifs de la poussière, en choisissant des grains de différentes tailles. Le tableau XX rassemble les résultats obtenus.

Tableau XX : Composition chimique des grains constitutifs de la poussière 92 C2 inertée

pourcentage massique de l'élément	Diamètre estimé du grain		
	1,1 μm	2,2 μm	2,7 μm
Si	0,56	1,51	0,19
S	1,77	12,56	3,33
Ca	0,6	1,02	0,34
Mn	1,35	1,26	2,21
Fe	53,51	13,51	40,51
Cu	1,1	0,58	0,46
Zn	17,34	35,43	28,19
O	23,77	34,03	24,65
Cr	-	0,1	0,11
rapport Fe/Zn	3,086	0,38	1,44
rapport Zn/S	9,79	2,82	8,46

Il faut bien garder à l'esprit le caractère semi-quantitatif des analyses rassemblées ci-dessus. Le volume du grain de plus petit diamètre est inférieur au volume minimum requis pour une analyse quantitative au MEB. Malgré cela, les résultats peuvent nous donner des renseignements intéressants.

A partir des pourcentages massiques de fer, zinc et soufre nous pouvons calculer les rapports Fe/Zn et Zn/S :

- dans le cas du sulfure de zinc pur le rapport Zn/S est de 2,04
- dans le cas du ferrite de zinc pur le rapport Fe/Zn est de 1,71.

Le rapport Zn/S, calculé dans le cas d'un grain d'une poussière ayant subi un traitement de sulfuration, peut nous indiquer l'état d'avancement de la réaction au niveau de ce grain. Une valeur proche de 2,04 signifie que le zinc est totalement sous forme de ZnS.

Le rapport Fe/Zn quant à lui, permet d'avoir une idée de la forme minéralogique dans laquelle est engagé le zinc. Dans le cas d'un ferrite, la valeur de ce rapport doit se rapprocher de 1,708 et doit augmenter lorsqu'on est en présence d'une magnétite substituée.

Ainsi, dans le cas du grain de diamètre 2,7 μm , le rapport Fe/Zn tend à montrer que l'on est en présence de ferrite de zinc et la valeur du rapport Zn/S indique que le Zn(II) est partiellement sous forme de ZnS. La présence de soufre dans la composition chimique du grain peut accréditer l'hypothèse d'une réaction hétérogène entre le ferrite et l'anion S_4^{2-} .

En ce qui concerne le plus petit des grains, le rapport Fe/Zn serait plutôt conforme à celui d'une magnétite substituée de formule approximative $\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_{2,35}\text{O}_4$. Le zinc apparaît partiellement sulfuré comme l'indique la valeur du rapport Zn/S.

Le troisième grain étudié est en réalité un agrégat. La faible valeur du rapport Fe/Zn laisse penser qu'il s'agissait de zincite à présent totalement sulfuré avec un rapport Zn/S proche de celui de ZnS.

V - CONCLUSION

Cette étude cinétique effectuée sur l'échantillon 92 C2 a montré que :

- la zincite, initialement présente dans ce déchet, est quantitativement transformé en ZnS
- le ferrite a une réactivité différente du composé préparé au laboratoire et se sulfure partiellement
- les deux réactions ont un ordre global de 2 et sont indépendantes de la concentration en polysulfures. Il est remarquable que l'interprétation cinétique de la sulfuration d'un solide de nature aussi complexe conduise à des résultats analogues à ceux obtenus lors de l'étude des composés de référence.

Cette étude particulière va être étendue à l'ensemble des déchets sidérurgiques afin de compléter les données cinétiques déjà acquises.

CHAPITRE V

VERS L'OPTIMISATION D'UN PROCEDE D'INERTAGE

Nous venons de consacrer un chapitre à l'étude de la sulfuration d'un échantillon sidérurgique unique. Cette sulfuration a été envisagée à froid ainsi qu'à différentes températures supérieures à l'ambiante. Il s'agit à présent de généraliser l'inertage, en étudiant de façon systématique les différents déchets sidérurgiques à notre disposition. Dans un premier temps, tous les échantillons seront inertés par Na_2S_4 1,6 M à chaud afin de compléter les informations cinétiques collectées précédemment. Ensuite, nous étudierons l'inertage à froid de deux déchets représentatifs, les poussières d'aciérie électrique référencées 93 C7 et 93 C10, selon un protocole différent de celui utilisé pour les déchets 92 C1 et 92 C2.

I - INERTAGE A CHAUD

A) - Introduction

Le but de cette étude est de caractériser l'aptitude à l'inertage d'un échantillon sidérurgique donné. Pour cela, nous effectuerons pour chaque déchet répertorié un relevé de la quantité de zinc solubilisable Q en fonction de la durée d'inertage. L'allure des courbes $Q=f(\text{Temps})$ nous renseignera sur la possibilité de sulfuration de celui-ci. Le tableau XXI, qui donne la composition chimique de chaque déchet référencé, sera un outil précieux pour expliquer dans certains cas la forme des courbes.

En complément, des analyses radiocristallographiques seront effectuées sur les déchets bruts pour répertorier les formes zincifères présentes. L'indexation des raies sur les clichés de diffraction de produits de nature aussi complexe que des déchets sidérurgiques, peut s'avérer être un véritable casse-tête. De plus, certaines formes minéralogiques des métaux lourds, si elles sont présentes dans les déchets, sont en quantité trop faible pour apparaître en diffraction. C'est le cas notamment du zinc métal. Malgré l'aide apportée par le tableau XXI, certains spectres figurant dans l'annexe 3 n'ont pas été totalement résolus. Des problèmes similaires ont été rencontrés par C. Gleitzer et J. Cases [26] et par l'équipe du CEBEDEAU [43].

Tableau XXI : Composition chimique des différents déchets

CODE		92 C12	93 C1	93 C8	93 C7	92 C1	92 C2	93 C 10
Fe	%	18,19	24,44	53,08	33,46	35,77	26,98	34,2
SiO ₂	%	12,20	4,28	14,54	3,62	3,76	2,59	2,72
CaO	%	6,51	26,35	0,09	8,59	6,18	3,82	3,84
Al ₂ O ₃	%	6,73	0,94	1,66	0,76	0,64	0,8	0,61
TiO ₂	%	0,15	0,23	0,30	0,04	0,03	0,03	0,1
MgO	%	1,84	4,36	< 0,05	1,65	1,47	0,9	3,99
Mn	%	0,22	0,27	4,40	2,59	3,8	2,36	2,75
Zn	%	7,42	20,98	6,75	16,30	23,89	26,09	?
Pb	%	1,31	0,13	0,21	2,36	1,45	4,22	?
Cd	%	0,01	0,01	0,00	0,07	0,02	0,05	?
Ni	%	0,01	0,01	0,07	0,04	0,04	0,03	?
Cu	%	0,001	0,01	0,08	0,21	0,14	0,26	?
Cr	%	0,17	0,10	0,50	0,37	0,87	0,57	?
Cl	%	< 0,01	< 0,01	< 0,08	2,47	1,03	2,68	2,05
F	%	0,86	0,06	< 0,05	0,43	0,26	0,25	0,12
C	%	34,60	4,43	0,49	2,39	0,82	0,54	0,63
S	%	2,42	0,14	0,02	0,57	0,39	0,77	0,46
As	mg/kg	9,68	2,05	40,00	97,00	24,16	23,00	?
Hg	mg/kg	< 0,06	< 0,06	0,50	1,20	1,68	0,70	?
COT	%	31,70	< 0,05	0,40	2,25	0,67	0,40	?
CN ⁻ totaux	mg/kg	159,00	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,19	< 0,20	?

B) - Protocole expérimental

Les inertages sont pratiqués à une température de 70°C. Cette température a été retenue car, tout en étant modérée, elle permet une augmentation très nette de la vitesse de sulfuration. Il faut noter qu'une température de 85°C n'apporte plus de modification sensible à la cinétique. Le mélange réactionnel est constitué de 25 g de déchet auxquels sont additionnés des volumes de Na₂S₄ 1,6 M tels que le rapport du nombre de moles de S₄²⁻ sur le nombre de moles d'espèces sulfurables soit rigoureusement de 2. Cet excès est, dans ce cas, une sécurité qui nous permet d'envisager de longs traitements d'inertage sans avoir à craindre une disparition totale du pouvoir sulfurant de notre réactif par oxydation à chaud par l'oxygène de l'air. Les inertages sont pratiqués de façon systématique pour des durées de 1, 2, 4, 15, 24 heures et 48 heures dans certains cas. Le réacteur est un ballon plongeant dans un bain thermostaté à 70°C. L'homogénéisation est assurée par un mouvement rotatif du réacteur. Après traitement, le contenu du ballon est filtré sur Büchner, lavé et séché à l'étuve pendant 24 heures à une température de 110°C. Le gâteau est ensuite broyé. Le résidu peut alors subir une attaque par CH₃COONH₄ à 30% afin de déterminer par polarographie, la quantité de zinc non sulfuré.

C) - résultats

1) POUSSIÈRES D'ACIERIE ELECTRIQUE

Les vingt-cinq aciéries électriques françaises [44] sont approvisionnées à 98% par des ferrailles, provenant essentiellement de la récupération effectuée par les industries de transformation et du recyclage des biens d'équipement tels que les automobiles [45]. Ces ferrailles sont refondues dans des four à arc électrique. Ce recyclage d'acier a pour conséquence d'introduire dans le cycle sidérurgique tous les métaux utilisés classiquement en traitement de surface (zinc, cadmium, nickel, chrome...). Certains de ces éléments se retrouveront dans les poussières émises par les différents fours sous des formes minéralogiques diverses. Dans le cas du zinc, il s'agira en majorité de zincite et de zinc combiné aux oxydes de fer.

a) Echantillon 92 C2

L'inertage de cet échantillon à cette température de 70°C a déjà été envisagé dans le cadre de l'étude cinétique du chapitre précédent. Il a malgré tout à nouveau subi un traitement complet de sulfuration et il est intéressant de confronter les différents résultats obtenus. Nous avons vu que les formes minéralogiques du zinc présentes dans l'échantillon étaient principalement la zincite ZnO et le ferrite $ZnFe_2O_4$. La figure 46 montre l'évolution de Q avec le temps d'inertage et la figure 47 permet de comparer les deux traitements de sulfuration de l'échantillon 92 C2.

Figure 46 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 92 C2

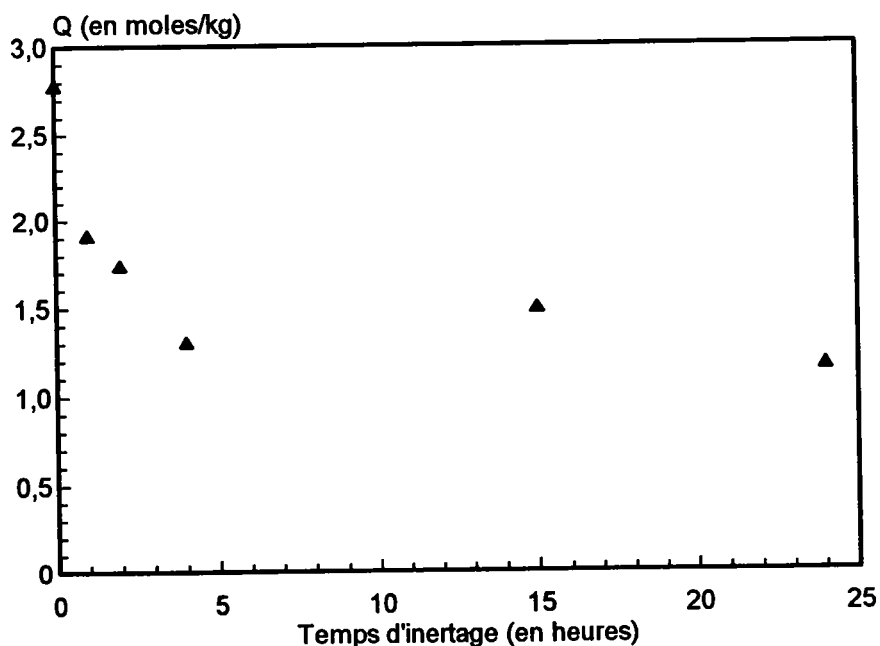
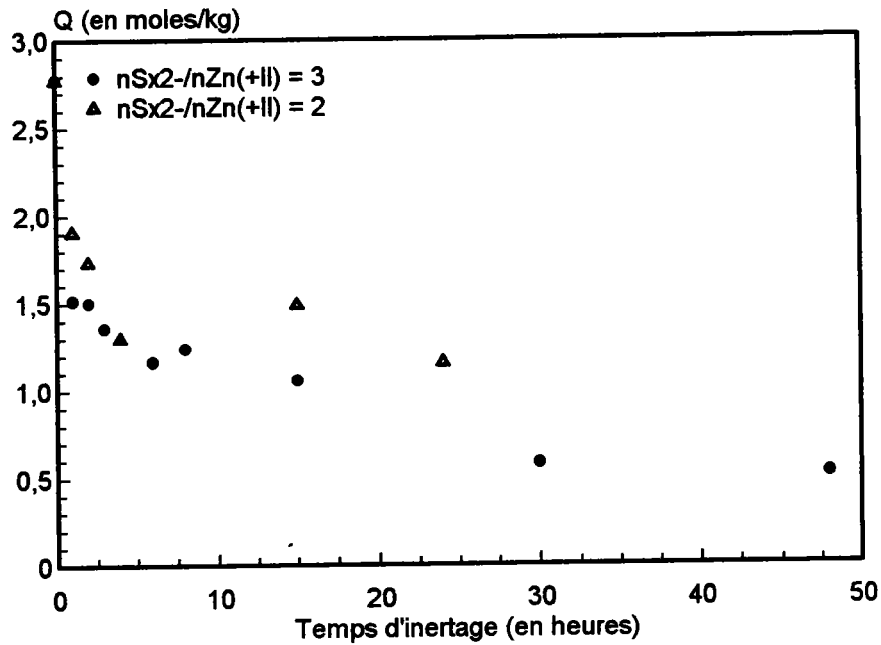
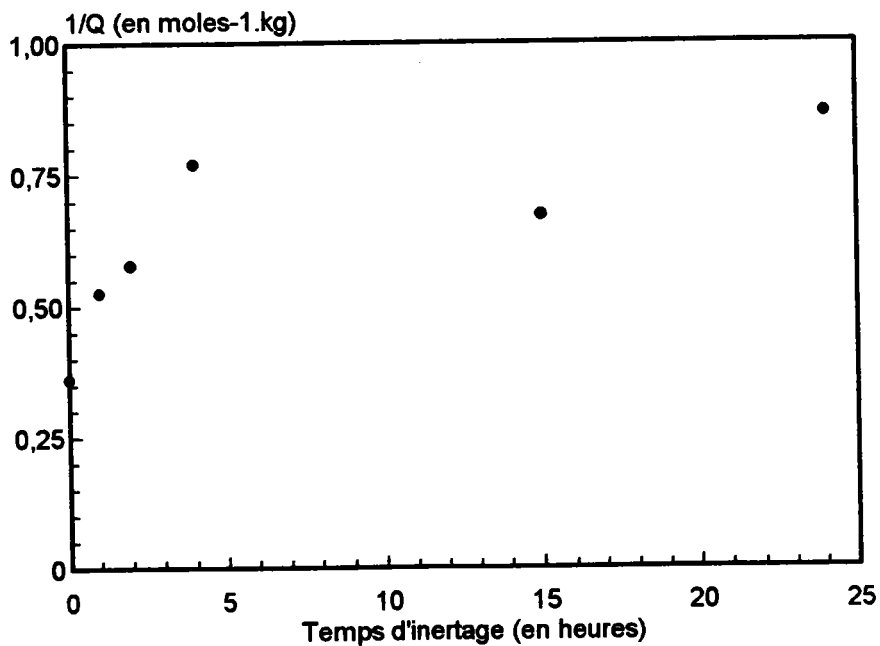


Figure 47 : Comparatif



Les deux courbes ont des allures similaires et on peut constater une faible influence de l'excès de polysulfures sur la cinétique réactionnelle. A partir des résultats de la figure 47, il nous est possible de tracer $1/Q$ en fonction du temps pour accéder aux valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2 (figure 48).

Figure 48 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'échantillon 92 C2



On retrouve bien les deux branches de droites correspondant aux sulfurations de la zincite (constante k_1) et du ferrite (constante k_2). Une régression linéaire effectuée sur les points expérimentaux conduit à :

$$k_1 = 1.643.10^{-1} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

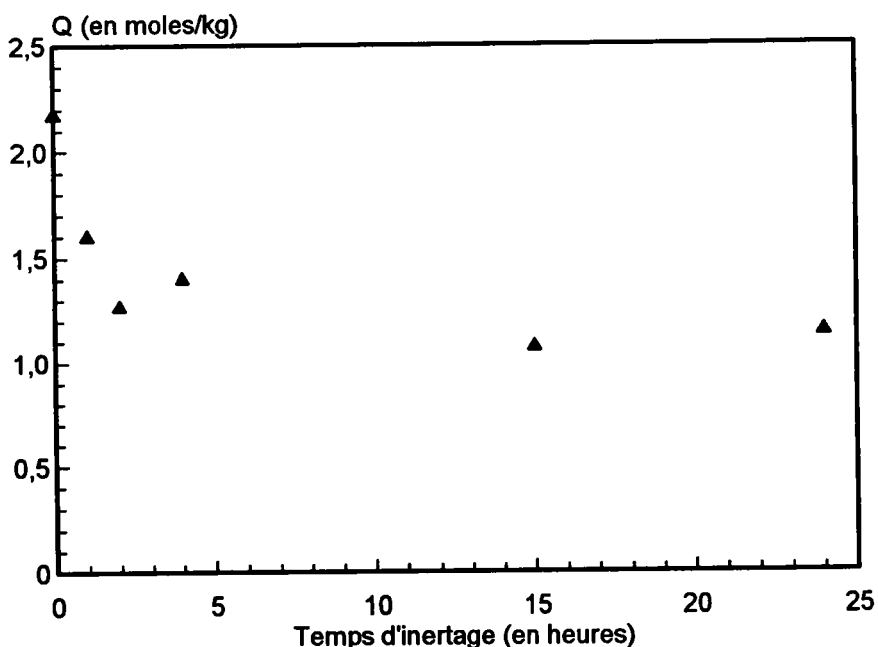
$$k_2 = 3.734.10^{-3} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

avec un rapport k_1/k_2 égal à 44.

b) Echantillon 92 C1

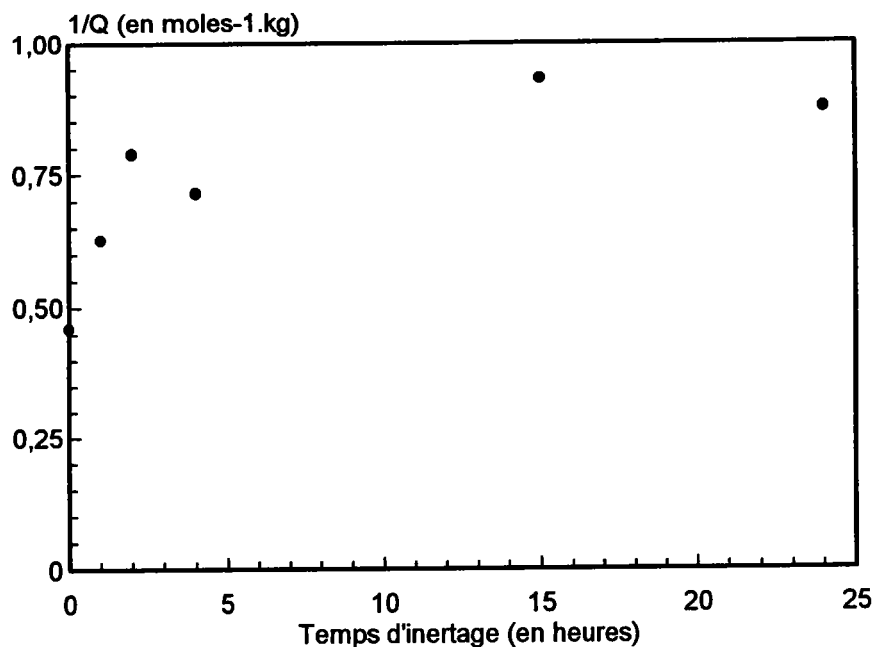
Le cliché de diffraction de cet échantillon laisse apparaître les mêmes formes zincifères que celles présentes dans la poussière 92 C2. La composition chimique peut laisser supposer selon notre première approximation que 59,4% du zinc total est sous forme de zincite. Ce calcul est effectué en supposant que la totalité du fer est engagé dans le composé ZnFe_2O_4 . L'allure de la courbe d'inertage (figure 49) est conforme à celle obtenue lors de l'inertage à froid de ce même échantillon.

Figure 49 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 92 C1



La similitude de comportement des poussières 92 C1 et 92 C2 vis-à-vis de S_4^{2-} , constatée lors de l'inertage à froid, se retrouve à 70°C . La figure 50 montre à nouveau deux réactions de sulfuration distinctes.

Figure 50 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'échantillon 92 C1



L'exploitation de cette courbe conduit à l'obtention de valeurs de k_1 et k_2 telles que :

$$k_1 = 1,658.10^{-1} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

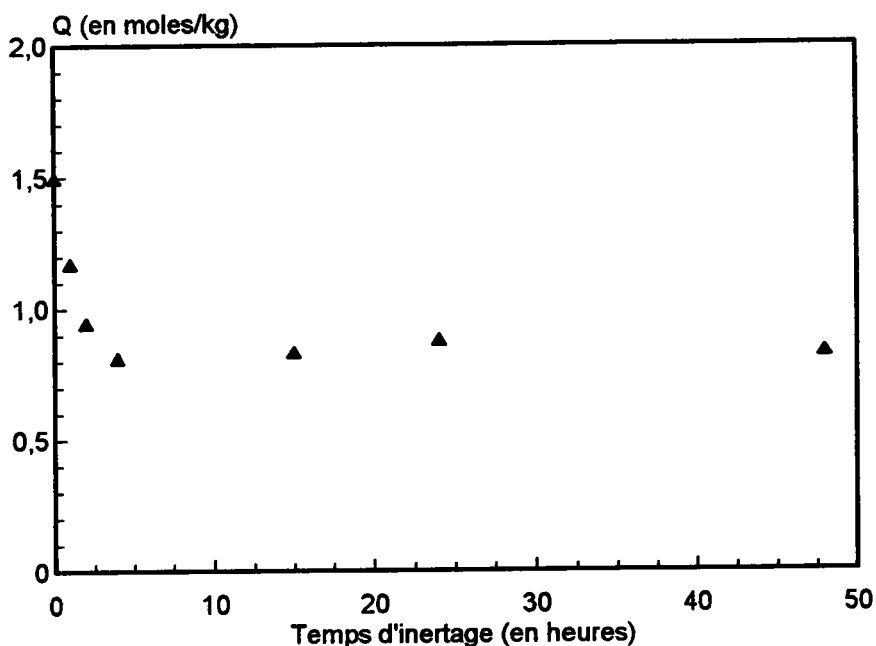
$$k_2 = 1,093.10^{-2} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

avec un rapport k_1/k_2 équivalent à 15,17.

c) Echantillon 93 C7

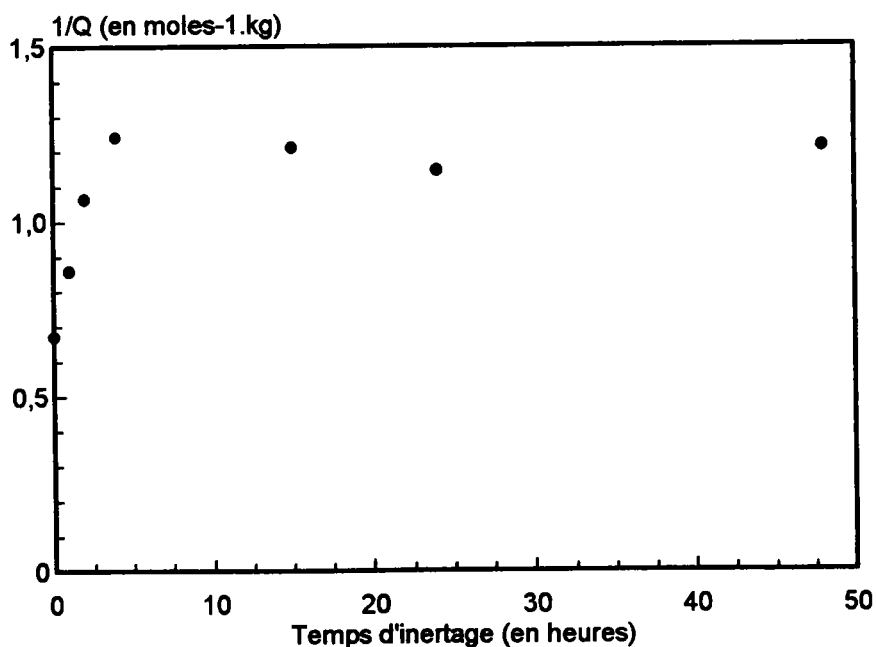
On peut supposer que ce déchet, de nature cristallographique identique aux deux précédents, contient 48,7% de zinc sous forme de zincite. L'allure de la courbe d'inertage (figure 51) est différente des courbes habituelles obtenues pour ce type d'échantillon.

Figure 51 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 93 C7



On constate en effet qu'après un temps d'inertage de 4 heures, la quantité de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium est constante même pour des durées d'inertage prolongées. Cela signifie que le zinc solubilisable contenu dans le résidu d'inertage ne se sulfure plus ou si lentement que notre attaque sélective ne nous permet pas de mettre en évidence la deuxième réaction de sulfuration. On peut donc penser que le ferrite de zinc contenu dans cet échantillon sidérurgique a une réactivité faible, proche de celle des échantillons synthétiques parfaitement cristallisés. L'exploitation cinétique de la figure 52 permet de calculer la constante de vitesse k_1 relative à sulfuration unique de la zincite.

Figure 52 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'échantillon 93 C7

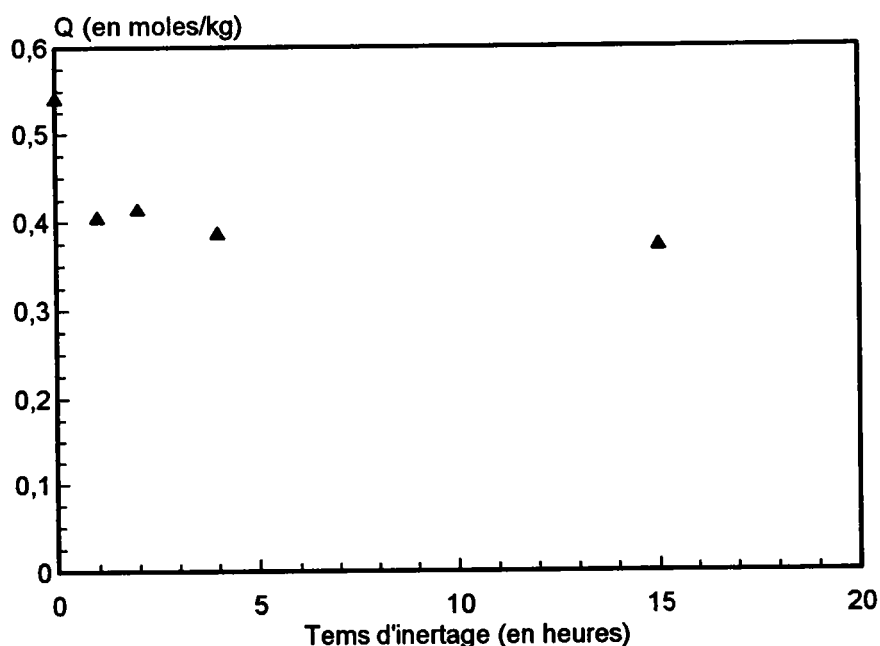


La valeur de k_1 déterminée à partir de ce graphe est égale à $3.605.10^{-1}$ moles $^{-1}$.kg.h $^{-1}$.

d) Echantillon 93 C8

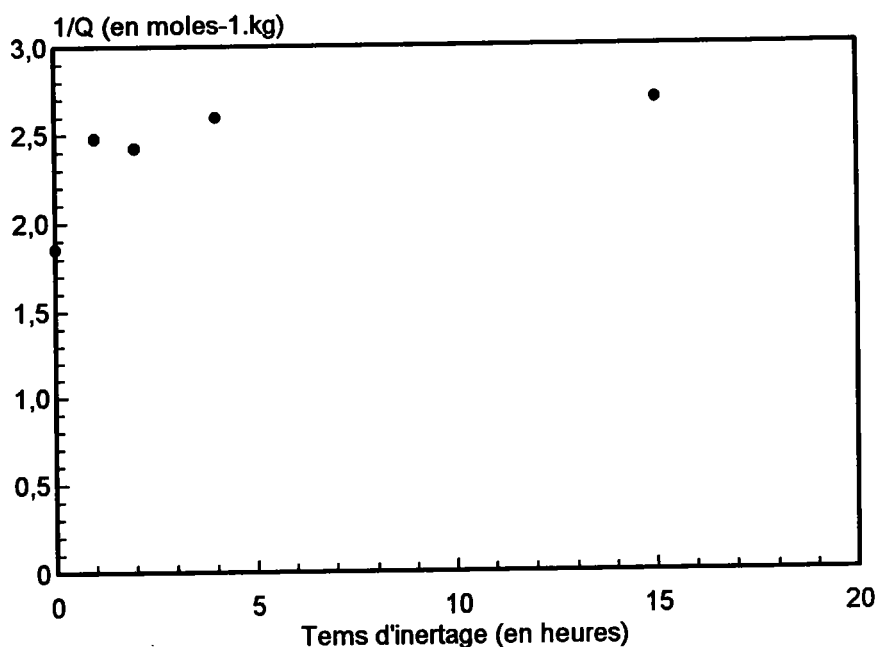
L'analyse radiocristallographique fait apparaître les formes minéralogiques du zinc classiquement rencontrées dans les poussières d'aciérie électrique. A côté de ZnO et ZnFe $_2$ O $_4$, il est permis d'envisager une éventuelle présence de willémite Zn $_2$ SiO $_4$ car la teneur en SiO $_2$ de l'échantillon est élevée. Les rayons X ne sont pas en mesure de confirmer cette hypothèse en raison probablement d'une trop faible quantité de silicate de zinc dans l'échantillon ou également en raison d'un caractère amorphe prononcé. Cet échantillon se distingue des autres déchets sidérurgiques par sa forte teneur en fer (53,08%) et sa faible teneur en zinc (6,75%). Le zinc est apparemment à 52,3% sous forme de zincite. La quantité de zinc solubilisable par l'acétate d'ammonium sur le déchet brut est très faible. La courbe d'inertage (figure 53) est analogue à la précédente. Après deux heures de traitement, la quantité de zinc solubilisé Q se stabilise sans évolution ultérieure.

Figure 53 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 93 C8



Seule la zincite réagit avec l'espèce S $_4^{2-}$. La figure 54 conduit à l'obtention d'une constante de vitesse k_1 égale à $1,967.10^{-1}$ moles $^{-1}$.kg.h $^{-1}$.

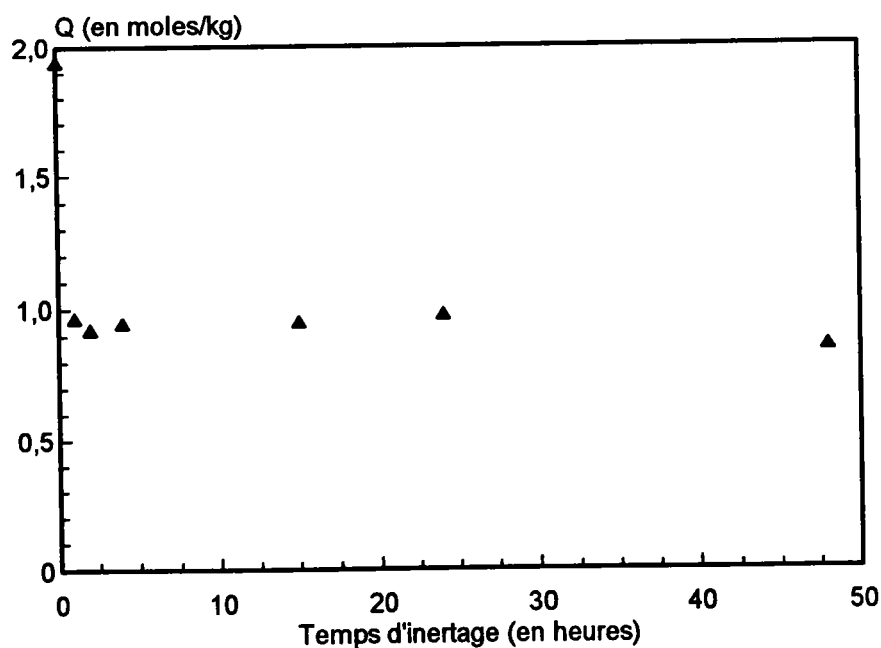
Figure 54 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'échantillon 93 C8



e) Echantillon 93 C10

Cet échantillon est à nouveau de composition classique puisque seuls ZnO et $ZnFe_2O_4$ sont visibles sur les clichés de R.X. Pour ce déchet dont l'analyse chimique est incomplète, il semble que 60% du zinc soit engagé dans le composé ZnO . L'inertage de ce déchet montre un comportement identique à celui des échantillons 92 C1 et 92C2 (figure 55).

Figure 55 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 93 C10



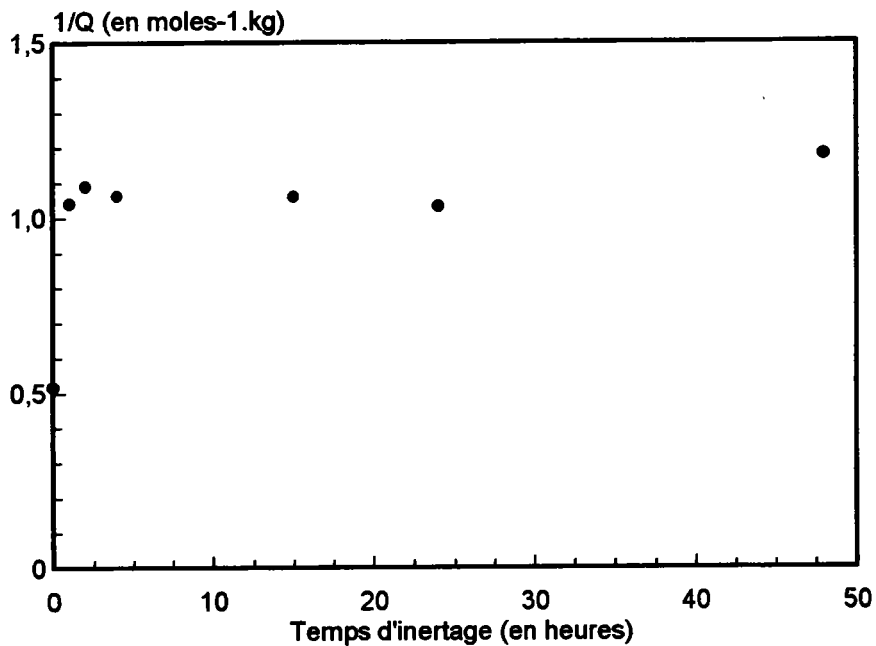
L'exploitation cinétique de la figure 56 conduit à l'obtention de deux constantes k_1 et k_2 telles que :

$$k_1 = 2.789.10^{-1} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

$$k_2 = 2.0639.10^{-3} \text{ moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$$

avec un rapport k_1/k_2 de 135.

Figure 56 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'échantillon 93 C10



f) Bilan de l'inertage des poussières d'aciérie électrique

Les phases minéralogiques du zinc étant les mêmes dans les cinq échantillons, on peut les classer en deux familles distinctes qui tiennent compte de la réactivité différente du ferrite qu'elles contiennent. Les constantes de vitesse calculées pour chacun des échantillons sont rassemblées dans le tableau XXII.

Tableau XXII : Constantes de vitesse k_1 et k_2 à 343 K relatives aux poussières d'aciérie électrique (en $\text{moles}^{-1}.\text{kg}.\text{h}^{-1}$)

REFERENCE	k_1	k_2	k_1/k_2
92 C2	$1,643.10^{-1}$	$3,734.10^{-3}$	44
92 C1	$1,658.10^{-1}$	$1,093.10^{-2}$	15
93 C10	$2,789.10^{-1}$	$2,0639.10^{-3}$	135
93 C8	$1,967.10^{-1}$	-	-
93 C7	$2,605.10^{-1}$	-	-

On constate pour les cinq échantillons, que la valeur de la constante k_1 est voisine de 2.10^{-1} moles⁻¹.kg.h⁻¹ témoignant d'une granulométrie reproductible de la zincite. Les échantillons 92 C2, 92 C1 et 93 C10 constituent une première famille caractérisée par une réactivité plus ou moins marquée du ferrite qui les constitue.

Les poussières 93 C8 et 93 C7 sont quant à elles regroupées au sein d'une deuxième catégorie qui se distingue par la non-réactivité du composé $ZnFe_2O_4$.

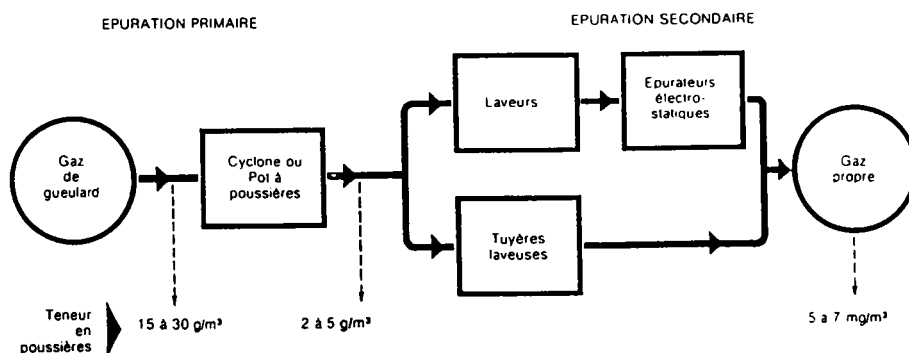
2) AUTRES DECHETS SIDERURGIQUES

Les poussières de fours électriques sont les déchets qui posent le plus de problèmes à l'industrie sidérurgique. Mais ils ne sont pas les seuls coproduits issus de l'élaboration de l'acier. Depuis la fabrication de la fonte jusqu'aux traitements de surface appliqués aux produits semi-finis, tous les réacteurs sidérurgiques génèrent des déchets sous forme de poussières ou de boues. Ces déchets contiennent des quantités variables de métaux lourds sous des formes minéralogiques diverses qui sont liées aux conditions d'exploitation du secteur de fabrication dont ils sont issus.

a) Boue de haut-fourneau 92 C12

Pendant l'élaboration de la fonte, le haut-fourneau rejette une énorme quantité de gaz chargés de poussières, constituées en partie d'oxydes de métaux volatils comme le zinc ou le plomb. Ces gaz sont épurés après la sortie du gueulard. Cette épuration s'effectue en deux stades (figure 57).

Figure 57 : Epuration des gaz de haut-fourneau [46]



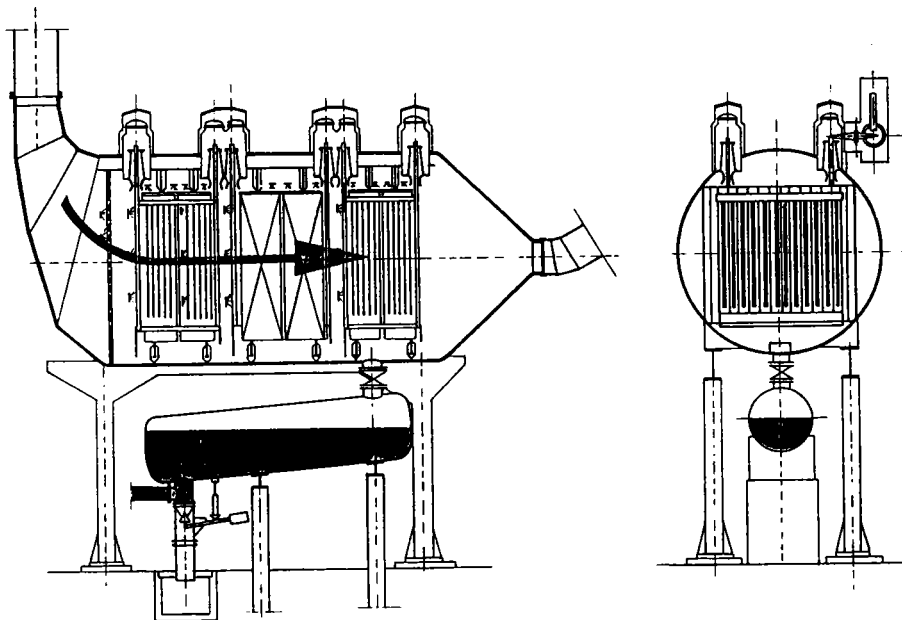
Une épuration primaire, qui consiste à éliminer par voie sèche, la plus grande partie des poussières entraînées par le gaz du gueulard. Les principes mis en jeu sont la séparation par gravité ou par force centrifuge. Les appareillages utilisés sont des pots à poussières, des cyclones ou également des conduites de gaz bruts dans lesquelles la séparation des poussières se fait par gravité dans les montées et par force centrifuge dans les coudes.

Une épuration secondaire, qui peut se faire selon deux procédés:

- épuration humide : les particules sont alourdies par de l'eau et décantent par gravité. Ce procédé a lieu en deux étapes. D'abord, dans un laveur à claies ou à pulvérisation, tours métalliques dans lesquelles le gaz traverse de l'eau pulvérisée. Puis dans un désintégrateur à cages d'écureuil ou à disques où les poussières les plus fines sont éliminées en traversant un brouillard d'eau extrêmement fin.

- épuration électrique : elle consiste à faire passer le gaz à épurer à travers un champ électrique intense. Les particules subissent une ionisation et sont attirées vers l'armature de polarité contraire où elles perdent leur charge et se déposent. Il existe une épuration électrique par voie sèche et une épuration électrique par voie humide qui utilise un électrofiltre du type de celui présenté sur la figure 58.

Figure 58 : Vue schématique d'un électrofiltre humide [46]



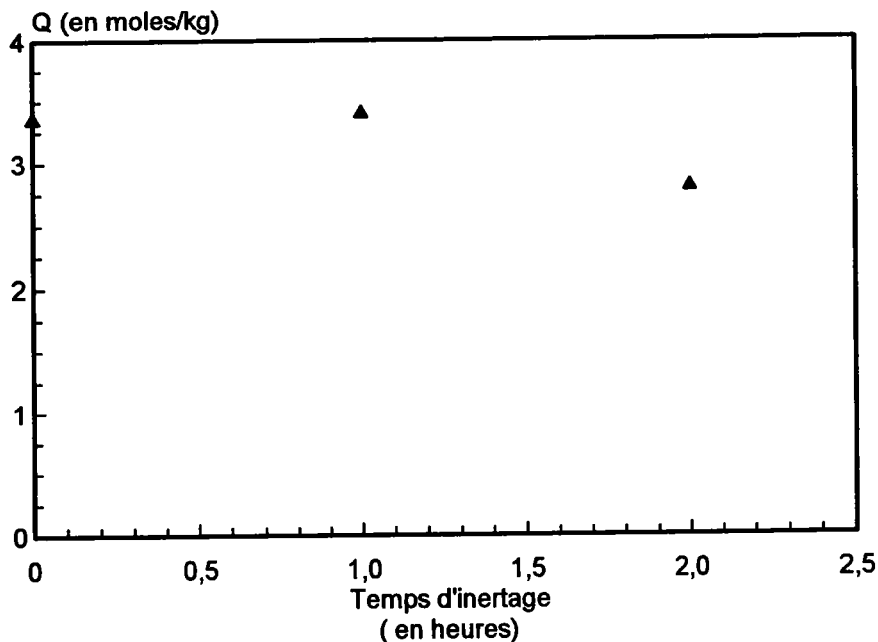
Les procédés "humides" conduisent à l'obtention de boues qui sont épaissies puis filtrées. Les quinze hauts-fourneaux français encore en activité [44] produisent chaque année 30.000 tonnes de boues qui sont concernées par l'inertage.

Ce type de déchet se caractérise donc par un fort taux d'humidité. Notre échantillon a donc subi une dessiccation à l'étuve à 110°C avant d'être étudié.

Caractérisé par un pourcentage en carbone organique total très élevé (31.7%), ce déchet mal cristallisé a rendu difficile l'interprétation du spectre radiocristallographique. Les raies caractéristiques de $ZnFe_2O_4$ sont absentes et la présence de ZnO est possible mais pas certaine. Compte-tenu des conditions de travail d'un haut-fourneau, les formes minéralogiques relatives à une combinaison du zinc avec des phases riches en calcium, fer, silicium et aluminium ne sont pas envisageables malgré les fortes teneurs en silice et alumine de notre

échantillon. La figure 59 ne permet de conclure à une sulfuration et les traitements d'inertage n'ont pas été poursuivis au-delà de deux heures.

Figure 59 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 92 C12



Il est vraisemblable que cet échantillon contient une espèce non-sulfurable et solubilisable par l'acétate d'ammonium à 30%. Il peut s'agir de zinc métallique fréquemment rencontré dans ce type de déchet mais en quantité trop faible pour apparaître en diffraction. En effet, nous avons pu constater une solubilisation partielle de zinc métallique dans ce réactif d'attaque, et ce, en désaccord avec ce qu'affirme Ravaine et Ziebel [27].

Il est à remarquer, que les boues de haut-fourneau, à l'inverse des poussières d'aciérie électriques, peuvent avoir des teneurs en zinc qui varient dans une large fourchette allant de 2% à 30% en masse [26]. En effet, à ce stade de l'élaboration de l'acier, le zinc est apporté uniquement par les impuretés du minerai.

b) Boue de convertisseur 93 C1

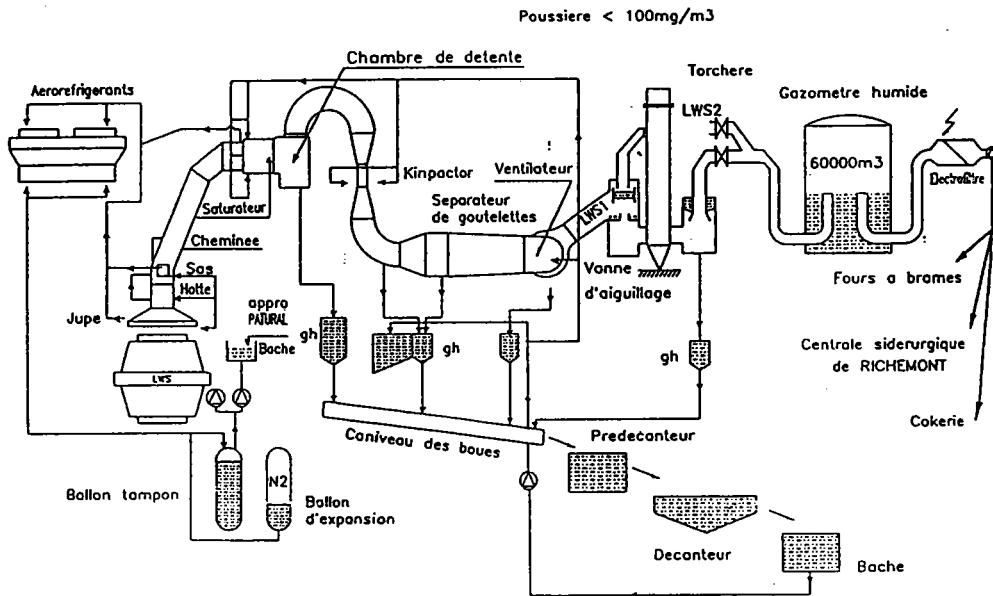
Tout comme les boues de haut-fourneau, les boues de convertisseur résultent du piégeage par l'eau, des poussières émises par cet appareil pendant l'opération d'affinage de la fonte. Il existe actuellement en France cinq aciéries de conversion [44] :

- deux utilisant le procédé LD (Linz-Donawitz) à Dunkerque (59) et Fos-sur-mer (33)
- deux utilisant le procédé OLP (Oxygène-Lance-Poudre) à Gandrange (57) et Mondeville (14)
- une utilisant le procédé LWS (Loire Wendel Sidelor) utilisé à Sérémainge (57).

Ces aciéries produisent annuellement 15.000 tonnes de boues devant subir un inertage.

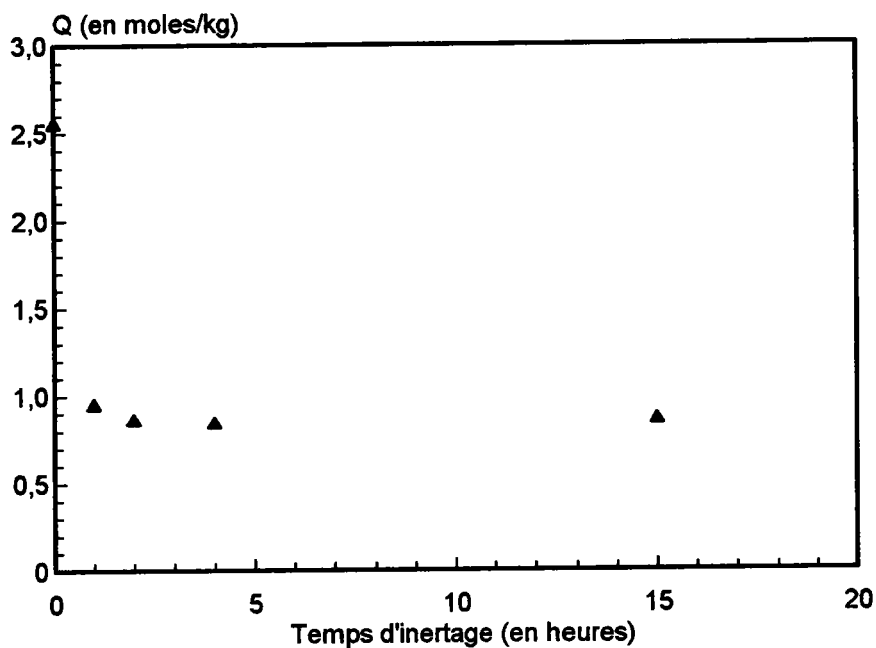
L'échantillon 93 C1 est une boue de convertisseur qui provient d'une installation de dé poussiérage semblable à celle présentée sur la figure 60.

Figure 60 : Installation de captage-dépoussiérage et de récupération des gaz du convertisseur LWS de Sérémange [47]



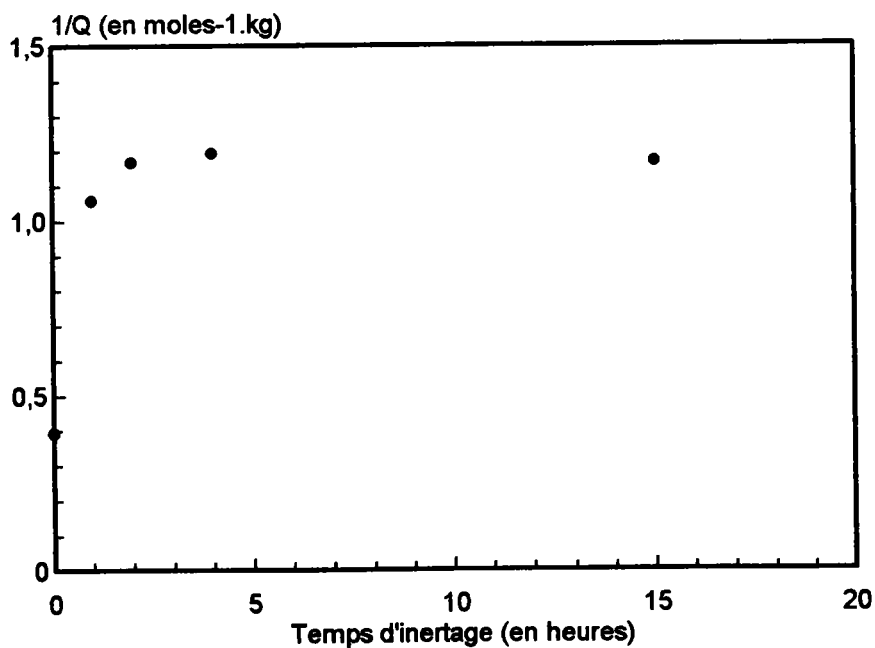
Cet échantillon 93 C1 a également subi une dessiccation avant d'être étudié, en raison d'un pourcentage d'humidité de 50 %. Le recyclage au niveau du convertisseur, de ferrailles électrozinguées, apporte une quantité importante de zinc que l'on retrouve dans les poussières collectées, principalement sous forme de zincite ou combinées aux oxydes de fer. De ce fait, ce déchet contient les mêmes formes minéralogiques zincifères que les échantillons provenant des différentes aciéries électriques. Du point de vue composition chimique, il se caractérise par une faible teneur en fer et une teneur importante en composés basiques (CaO, MgO). La courbe d'inertage de la figure 61 est analogue aux précédentes. La sulfuration de ZnO est nette et le palier observé sur la courbe nous laisse penser que le ferrite contenu dans l'échantillon est non-réactif.

Figure 61 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 93 C1



La courbe $1/Q$ en fonction du temps (figure 62) nous conduit à une valeur de k_1 de $6.68 \cdot 10^{-1} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ supérieure à celles obtenues pour les poussières d'aciérie électrique.

Figure 62 : Représentation de $1/Q$ en fonction du temps pour l'échantillon 93 C1



D) - Conclusion

Il apparaît donc que, quel que soit le type de déchet sidérurgique envisagé, la seule forme lixiviable recensée avec certitude est la zincite. La cinétique de sulfuration du ZnO constitutif de chacun des déchets est relativement semblable comme le montre les valeurs obtenues pour la constante k_1 . Seule une variation de la granulométrie peut différencier le comportement de ce minéral présent dans tous les déchets. C'est ce que semble indiquer la confrontation entre les résultats obtenus pour les cinq poussières de four électrique et celui relatif à l'inertage de la boue de convertisseur 93 C1. Dans ce dernier cas, la sulfuration est plus rapide. Les conditions thermodynamiques de formation de la zincite sont différentes car les conditions de travail d'un convertisseur, en particulier le mode d'incorporation des ferrailles sont différentes de celles des fours électriques.

Quant au ferrite $ZnFe_2O_4$ ou aux magnétites substituées (qu'il est impossible de distinguer d'après leur spectre de diffraction), leur réactivité est étroitement liée aux conditions thermodynamiques de leur formation. Indépendamment des conditions de synthèse, les magnétites ont une réactivité qui est fonction de leur taux de substitution.

Les températures de travail des différents types de convertisseurs ou de fours électriques ainsi que le mode d'incorporation des ferrailles sont variables.

1) CONVERTISSEURS

Dans les convertisseurs LD ou OLP, il y a formation d'une zone de réaction à très haute température (2500-3000°C) au point d'impact de la lance à oxygène [48]. Dans le procédé LD, la fonte liquide (1250-1300°C), en provenance du haut-fourneau, est additionnée aux ferrailles. L'ensemble est alors soufflé, puis le métal est coulé en poche. Dans le procédé OLP par contre, le convertisseur est rabattu après soufflage pour une deuxième addition de ferrailles dans de l'acier en fusion qui est alors à une température de 1600°C. On pratique alors un nouveau soufflage.

On constate donc que dans le cas du convertisseur OLP, l'incorporation de ferrailles est pratiquée à deux températures différentes. On peut donc tout naturellement penser que les composés présents dans les poussières auront une réactivité différente vis-à-vis de l'ion S_4^{2-} .

2) FOURS ELECTRIQUES

Dans les fours à arcs électriques, le chauffage est localisé dans la zone des électrodes où les températures sont extrêmement élevées (>3000°C). Cette localisation entraîne parfois des difficultés pour faire fondre les ferrailles éloignées des arcs électriques. En l'absence d'un brassage suffisant, il peut y avoir des différences importantes de températures au sein du bain. On peut là aussi trouver une cause de la différence de nature des formes combinées du zinc avec les oxydes de fer. Il existe différents types de fours à arcs [49]. La disposition des électrodes peut varier selon les procédés (électrodes mobiles, consommables, parois du four servant d'électrodes...). La conduite du chauffage est caractérisée par la longueur de l'arc liée à la tension utilisée et par le débit calorifique liée à la puissance libérée par l'arc.

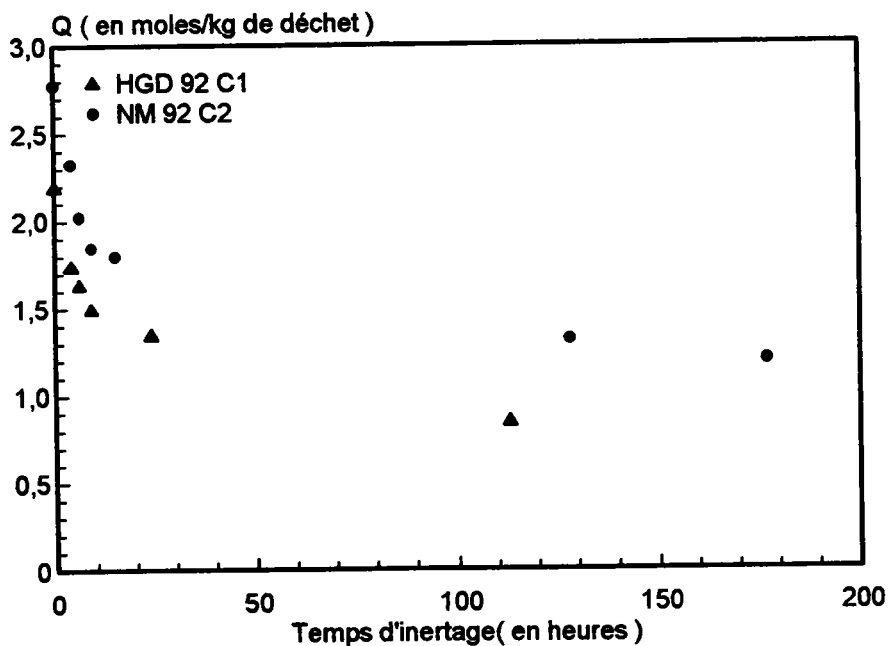
La connaissance des conditions de travail de chacun des appareils sidérurgiques producteur des déchets référencés pourra nous permettre de vérifier notre hypothèse sur la réactivité des formes combinées.

II - INERTAGE A FROID

A) - Introduction

Ne perdant pas de vue l'aspect économique qui accompagne inévitablement la mise en place d'un procédé d'inertage, nous n'avons pas abandonné la perspective d'une sulfuration à température ambiante. En effet, le traitement à froid de déchets sidérurgiques par des solutions de Na_2S_4 1.5 M a montré dans le cas des échantillons 92 C1 et 92 C2 (figure 63) que la sulfuration était effective et que la transformation totale de la zincite en sulfure de zinc nécessitait, dans ces conditions, environ 10 heures.

Figure 63 : inertage à température ambiante des échantillons 92 C1 et 92 C2 par Na_2S_4 1.5 M



Ces premiers inertages étaient réalisés pour des mélanges réactionnels constitués de 4 g de poussière et de 25 ml de solution de polysulfures. Ce mélange était constamment homogénéisé au cours de l'opération par un agitateur à hélice. Dans ces conditions, le produit final obtenu était une boue liquide en raison d'un rapport liquide/solide important.

Ce protocole d'inertage n'est pas directement transposable à l'échelle industrielle, car la récupération du résidu d'inertage nécessiterait l'utilisation de filtres-presses, ce qui alourdirait considérablement le prix de revient du procédé, sans compter tous les inconvénients liés à l'utilisation d'un tel dispositif [47]. Pour cette raison, nous avons envisagé d'effectuer un inertage à froid en diminuant le volume de la solution sulfurante afin d'obtenir un résidu d'inertage à consistance plus solide. Les poussières d'aciérie 93 C7 et 93 C10 ont servi de support à cette étude.

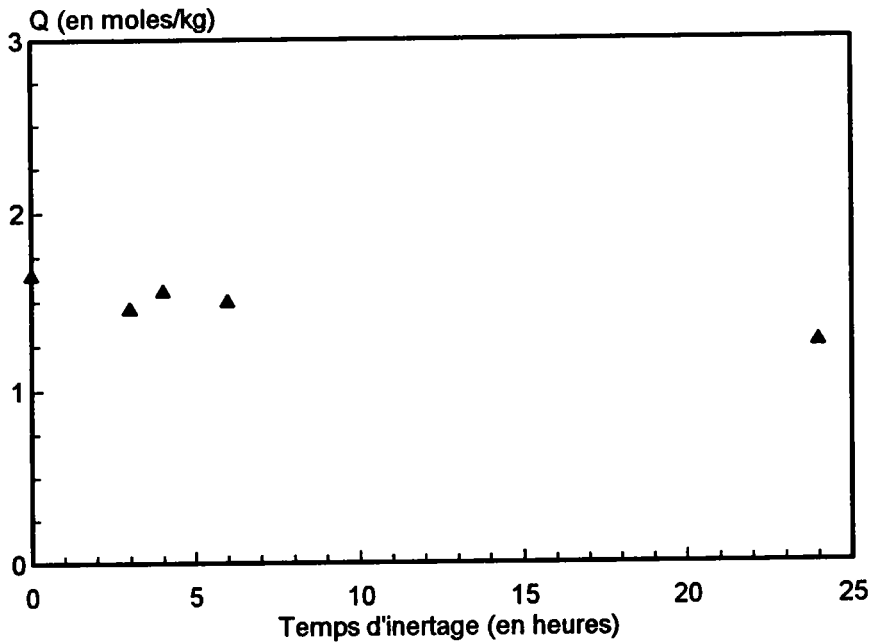
B) - Protocole expérimental

La solution d'inertage utilisée dans les deux cas est une solution de Na_2S_4 1,6 M. Deux cent grammes de chacun des deux échantillons sont mis en contact avec différents volumes de la solution sulfurante. Dans le premier cas, on additionne un volume de solution sulfurante tel que le rapport des nombres de moles $n\text{S}_4^{2-}/n\text{Zn(II)}$ soit légèrement excédentaire de 10%. En effet, l'étude cinétique du chapitre IV ayant montré la faible influence de la concentration en polysulfures sur la vitesse de sulfuration, il n'est pas nécessaire de travailler en excès de polysulfures. De plus, l'opération s'effectuant à froid, l'oxydation atmosphérique des polysulfures est limitée. Les deux autres mélanges sont obtenus en ajoutant aux 200 grammes de déchet, des volumes correspondants respectivement aux trois-quarts du volume stoechiométrique et à la moitié de ce volume. Ces différents mélanges sont homogénéisés durant 5 minutes à l'aide d'un agitateur à hélice puis laissés au repos. Des prélèvements sont alors effectués dans le milieu réactionnel pour des temps de traitement de 2, 4, 6 et 24 heures. Ces prélèvements sont filtrés sur Büchner, lavés à l'eau pour débarrasser le gâteau obtenu de l'excès de polysulfures puis séchés à l'étuve pendant 24 heures à 110°C. Après concassage, 100 mg de chacun des résidus sont attaqués par l'acétate d'ammonium selon le mode opératoire habituel. Les solutions d'attaque sont dosées par polarographie afin de déterminer la quantité de zinc solubilisable. Cette quantité, notée Q, est exprimée en moles de zinc par kilogramme de déchet.

C) - Résultats

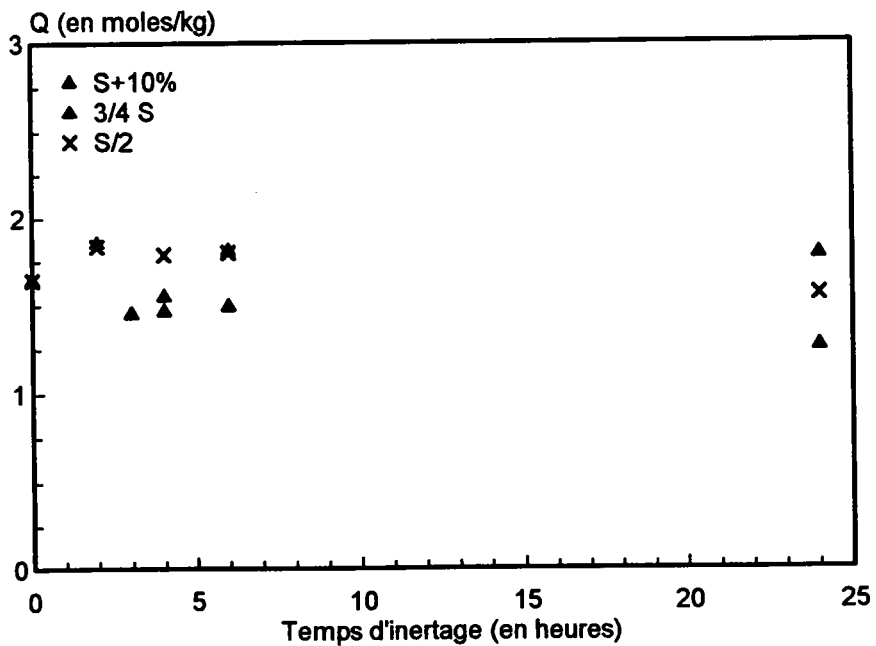
La figure 64 présente la courbe d'inertage de l'échantillon 93 C7 qui correspond à un volume de polysulfures équivalent à un excès de 10% par rapport à la stoechiométrie.

Figure 64 : Quantité de zinc solubilisable dans le résidu d'inertage de l'échantillon 93 C7



On constate que la variation de Q au cours du traitement est faible démontrant une cinétique de sulfuration très lente. Malgré 24 heures de traitement, le déchet n'est que partiellement sulfuré. Cette constatation est confirmée par la figure 65 où apparaissent les résultats obtenus avec des volumes de solution plus faibles.

Figure 65 : Inertage de 93 C7 avec évolution du rapport liquide/solide



Les résultats obtenus avec l'échantillon 93 C10 ne sont pas présentés, les variations de Q étant insignifiantes.

Parallèlement au suivi de Q en fonction du temps, nous avons étudié l'évolution de la consistance du milieu réactionnel. Dans certains cas, le mélange déchet-polysulfures se transforme rapidement en un solide aisément manipulable (Tableau XXIII).

Tableau XXIII : Temps de solidification du milieu réactionnel

	93 C7	93 C10
S + 10%	48 heures	Pas de prise en masse
3/4 S	12 heures	Pas de prise en masse
S/2	1 heure	Pas de prise en masse

Il ressort de cette étude, que l'inertage à température ambiante nécessite une homogénéisation constante du milieu réactionnel. En effet, si la sulfuration est lente mais effective dans le cas des échantillons 92 C1 et 92 C2, il n'apparaît pas de diminution notable de la quantité de zinc non sulfuré Q dans le cas de la poussière 93 C7. Pour ce déchet, nous avons pu observer qu'après homogénéisation, les mélanges correspondant aux plus grands volumes de solution d'inertage décantaient rapidement. Dans ce cas, au sein de la masse agglomérée, les polysulfures consommés par la sulfuration de la zincite sont renouvelés uniquement par diffusion. La prise en masse favorise l'appauvrissement local de l'espèce S_4^{2-} .

Ces expérimentations, dont les résultats peuvent paraître négatifs, nous ont en réalité révélé un point positif. On constate en effet qu'il est possible d'obtenir rapidement un résidu d'inertage solide issu du mélange réactionnel. En utilisant les solutions très concentrées en polysulfures dont nous maîtrisons la synthèse, il sera possible de trouver un compromis entre sulfuration et solidification. La solidification ne doit pas intervenir avant que la sulfuration totale de la zincite soit réalisée. Il faudra donc ajuster le rapport liquide/solide de manière à réaliser une sulfuration efficace avec possibilité de contrôler le temps de solidification.

Parmi les objectifs visés par la mise au point d'un procédé de solidification/stabilisation, nous pourrions ainsi limiter la solubilité des constituants toxiques des déchets tout en améliorant ses propriétés physiques en permettant une meilleure manipulation.

CHAPITRE VI

CARACTERISATION DES DECHETS PAR LES TESTS DE LIXIVIATION

I- INTRODUCTION

La caractérisation des déchets par leur comportement vis-à-vis de l'eau ou de solutions légèrement acidifiées est un point clé du contrôle de l'inertage des déchets. En effet, ce sont les tests de lixiviation effectués sur les déchets bruts qui conditionnent leur avenir et déterminent en particulier l'opportunité d'un traitement d'inertage avant mise en décharge. Ces mêmes tests permettent également de contrôler l'efficacité du traitement auquel a été soumis le déchet. En effet, si les attaques par des solutions d'acétate d'ammonium à 30 % rendent possible le suivi de la sulfuration d'un co-produit sidérurgique donné, elles ne fournissent pas de données "officielles" sur la nouvelle classification du déchet traité. D'un point de vue législatif, les déchets ayant subi une sulfuration doivent obligatoirement être soumis à des tests normalisés. En tout état de cause, la solubilisation à chaud par l'acétate d'ammonium doit conduire à des résultats très largement supérieurs à ceux obtenus par lixiviation aqueuse. Les caractérisations des déchets se feront à l'aide du test allemand DIN 38-414 ou du test français AFNOR X31-210.

II - CARACTERISATION DES DECHETS BRUTS

A) - Test DIN 38-414 [50]

Ce test, initialement retenu par la Communauté Economique Européenne pour un projet de directive européenne relatif à la mise en décharge des déchets [51], a été abandonné dans le courant de l'année 1994. Néanmoins, nous y avons eu recours pour caractériser tous les échantillons sidérurgiques dont nous disposons et pour vérifier l'efficacité de l'inertage.

Ce test s'adresse aux déchets secs. Par conséquent, les déchets boueux doivent subir une dessiccation préalable. Le déchet est alors concassé afin d'avoir une taille de grain inférieure à 10 mm.

La lixiviation est réalisée à température ambiante. Elle consiste à mettre en contact 100 grammes de déchet sec avec un litre d'eau désionisée pendant un temps donné. L'ensemble est agité par un agitateur à rouleaux à une vitesse de 2 tours.mn⁻¹. Après 24 heures de mise en contact (dans le cas d'une lixiviation unique), le mélange est centrifugé puis filtré sur filtre à membrane de porosité 0,45 µm. Dans le cas de lixiviations successives, le culot de centrifugation provenant de la première séparation est dispersé manuellement dans un nouveau litre d'eau déminéralisée.

B) - Test AFNOR X31-210 [52]

En l'absence de législation européenne, chaque pays membre de la CEE reprenant ses droits, le test AFNOR X31-210 est le seul habilité à caractériser les déchets solides bruts ou

inertés sur le territoire national. Dans notre cas, Il a été essentiellement appliqué à la caractérisation des déchets bruts ce qui nous permis de comparer avec les résultats obtenus par le test DIN 38-414 effectués sur ces mêmes déchets.

Ce test, contrairement au précédent, s'applique aux déchets bruts sans dessiccation préalable. La préparation de l'échantillon consiste en un tamisage au tamis de 4 mm avec fragmentation du refus au tamis. L'échantillon global est ensuite reconstitué et homogénéisé.

La lixiviation est pratiquée à une température de 20°C sur 100 g de déchet mis en contact avec un litre d'eau déminéralisée de résistivité supérieure à 0.2 MΩ.cm. L'ensemble est agité par un agitateur à plateaux permettant une mise en mouvement alternatif linéaire (amplitude : 3 cm) avec une fréquence de 60 cycles/mn. Après un certain temps de mise en contact, l'ensemble est filtré sous vide sur filtre à membrane en PTFE de porosité 0,45 µm ou centrifugé lorsque la filtration n'est pas possible en un temps raisonnable.

La durée de mise en contact est de :

- 24 heures dans le cas d'une lixiviation unique
- 16 heures dans le cas de lixiviations successives

C) - Discussion

1) REPRODUCTIBILITE

Le test DIN 38-414 a été appliqué au L.E.C.E.S aux différents déchets sidérurgiques en notre possession (poussières d'aciérie électrique, boues de haut-fourneau, boues de convertisseur et boues de décapage).

Afin de vérifier sa reproductibilité, plusieurs essais ont été effectués sur le même déchet. Ainsi les poussières de four électrique 92 C2, 92 C1 et 93 C7 ont été soumises à plusieurs lixiviations. Le lixiviat a subi une analyse complète. Le tableau XXIV recense uniquement les valeurs de pH et les teneurs en Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ et Cr^{VI} du lixiviat.

Tableau XXIV : Reproductibilité du test de lixiviation DIN 38-414

DECHET	Date	pH	Zn ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Pb ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Cd ²⁺ (mg.l ⁻¹)	CrVI (mg.l ⁻¹)
92 C2	12/01/93	9,11	0,35	0,21	0,46	< 0,05
92 C2	10/09/93	8,35	0,7	04	1,85	1,85
92 C2	10/09/93	9,12	0,95	0,45	1,8	< 0,05
92 C2	24/06/94	-	0,475	0,7	1,9	-
92 C1	12/01/93	10,25	0,11	2,62	< 0,05	0,09
92 C1	12/01/93	12,05	1,3	36,5	< 0,01	0,18
92 C1	12/01/93	11,98	1,12	41,5	< 0,01	0,12
93 C7	09/09/93	11,79	0,45	95,5	< 0,01	< 0,05
93 C7	26/06/94	-	0,625	67,5	< 0,02	< 0,05

Remarque : les cases vides de ce tableau correspondent à des mesures non effectuées.

Si le test apparaît assez reproductible dans le cas de l'échantillon 92 C2, il n'en est pas de même pour les échantillons 92 C1 et 93 C7. On constate en effet, un écart important entre les différentes concentrations en Pb²⁺ et Zn²⁺ de l'échantillon 92 C1 et entre les concentrations en Pb²⁺ de la poussière 93 C7.

Ce manque de reproductibilité peut-être attribuable à plusieurs facteurs :

- en premier lieu, on peut envisager une hétérogénéité de l'échantillon. Bien que ce point n'ait pas été mis en évidence dans nos études pour la répartition des métaux lourds, il peut se manifester pour la répartition des produits basiques au sein du déchet.

- en deuxième lieu, certains déchets sidérurgiques contiennent une quantité non négligeable d'hydrocarbures. Leur présence est susceptible de perturber les tests. Ce problème important fait l'objet d'une étude détaillée.

2) INFLUENCE DES POLLUANTS ORGANIQUES SUR LES TESTS DE LIXIVIATION

Le tableau XXV présente les différents produits organiques mis en évidence dans différents déchets sidérurgiques. Ce sont principalement des hydrocarbures aromatiques polycycliques regroupés sous la dénomination de HAP.

Tableau XXV : Analyse des HAP et détermination de la TMS (taux de matière extractible au trichloro-1, 1, 1 éthane) sur quelques déchets à inérer

POLLUANT (en µg/g)	Four électrique	Four électrique	Boue de réseau	Boues d'oxydes de décapage
	92 C1	92 C2	92 C3	92 C4
Teneur en huile %	0,086	0,12	4,84	0,12
Naphtalène	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Acénaphtylène	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Acénaphène	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fluorène	< 0,1	< 0,1	73,42	< 0,1
Phénanthrène	0,29	0,28	244,53	< 0,1
Anthracène	< 0,1	< 0,1	105,85	< 0,1
Fluoranthène	3,39	< 0,1	477,22	< 0,1
Pyrène	1,06	1,06	157,48	< 0,1
Benzo(a)anthracène	0,26	0,27	86,54	< 0,1
Chrysène	1,80	0,62	79,63	< 0,1
Benzo(b)fluoranthène	3,44	0,72	51,85	< 0,1
Benzo(k)fluoranthène	0,65	0,27	31,45	< 0,1
Benzo(a)pyrène	< 0,1	0,30	67,14	< 0,1
Indéno(1,2,3,-c,d)pyrène	0,87	< 0,1	45,61	< 0,1
Dibenzo(a,h)anthracène	0,17	< 0,1	10,49	< 0,1
Benzo(g,h,i)pérylène	0,74	0,37	33,30	< 0,1
HAP TOTAUX	< 13,25	< 4,2	< 1465	< 1,6

Ce tableau montre que dans certains cas (échantillon 93 C3), la teneur en HAP peut être importante. La présence de ces hydrocarbures hydrophobes peut influencer la lixiviation aqueuse de ces déchets. En effet, il peut se produire un phénomène d'encapsulation des grains constitutifs du déchet lorsque la quantité d'hydrocarbures devient importante. Ce phénomène, mis à profit dans certains traitements de stabilisation des déchets, peut fausser totalement la caractérisation d'un coproduit donné.

Nous avons donc étudié l'influence de la présence de ces composés organiques sur la lixiviation aqueuse de cinq échantillons sidérurgiques.

a) Dégraissage des échantillons

Les cinq déchets ont été traités par du dichlorométhane, solvant apte à solubiliser les HAP et facilement éliminable par évaporation. Pour cela, 10 g de solide ont été mis en contact avec 50 ml de CH_2Cl_2 . L'ensemble a été agité pendant 30 minutes puis filtré sur Büchner. La poussière a été ensuite séchée à l'étuve. Après traitement, le dichlorométhane, initialement incolore, est fortement coloré en jaune témoignant de l'efficacité du dégraissage. Le gâteau obtenu après séchage est broyé au mortier pour le ramener à la granulométrie du déchet initial.

b) Conséquence sur la lixiviation

Les tests ont été effectués sur les déchets bruts et sur les déchets ayant subi un traitement de dégraissage. Le protocole opératoire est celui de la norme DIN 38-414. Le rapport entre solide et liquide est de 1/10 mais les quantités ont été ramenés respectivement à 5 g de déchet sec et à 50 ml d'eau permutée. La lixiviation est effectuée à température ambiante pendant 24 heures.

Après filtration de l'ensemble, les lixiviats ont été dosés par spectroscopie d'absorption atomique au Laboratoire d'Ecologie de l'Université de METZ. Les résultats obtenus figurent dans le tableau XXVI et sont exprimés en mg.l^{-1} .

Tableau XXVI : Analyses comparatives des lixiviats

	Analyses LECES sur déchet brut		Analyses LEM sur déchet brut			Analyses LEM sur déchet après dégraissage			
	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}		Zn^{2+}	Pb^{2+}		
92 C1	0,11	2,62	0,075	< 0,1		0,135	< 0,1		
92 C2	0,35	0,21	8,778	1,11		7,172	1,14		
92 C12	< 0,05	< 0,1	1,598	< 0,1		1,748	< 0,1		
93 C1	2,9	< 0,1	0,11	< 0,1		0,807	< 0,1		
	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{VI}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{total}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{total}
92 C4	0,05	< 0,05	9,77	0,871	< 0,1	17,38	0,091	< 0,1	35,2

Les résultats obtenus montrent que pour des échantillons à faible teneur en HAP (92 C1 et 92 C2), la lixiviation conduit à des concentrations en métaux lourds relativement proches. Par contre, des écarts importants sont à signaler pour l'échantillon 93 C1 où la concentration en Zn^{2+} est sept fois plus importante que celle concernant le déchet brut, ainsi que pour 92 C4 où il existe un facteur deux pour la concentration en Cr^{VI} . Il faut également noter un résultat curieux concernant la concentration en Zn^{2+} de ce même échantillon, où il semblerait que ce cation ait été entraîné par la phase organique. Ce résultat devra faire l'objet d'une confirmation.

3) ROLE DU PH DANS LES TESTS DE LIXIVIATION

Parmi les facteurs capables d'influer sur la lixiviation aqueuse, le pH est le facteur primordial. En effet, la solubilité des formes minéralogiques du zinc, du plomb ou du cadmium, qu'il s'agisse d'oxydes, de carbonates, de sulfures ou de sulfates, est fonction du pH en raison des propriétés acides des métaux lourds (effet β) mais également des propriétés basiques des anions associés (effet α). Dans ces conditions, on peut tenir compte de l'effet de pH en calculant une solubilité apparente, notée S_{app} , qui prend en compte les effets α et β . Ce calcul conduit à l'obtention des diagrammes des figures numérotées de 66 à 75 où le logarithme de la solubilité apparente du composé est porté en fonction du pH.

Figure 66 : Solubilité apparente de ZnO

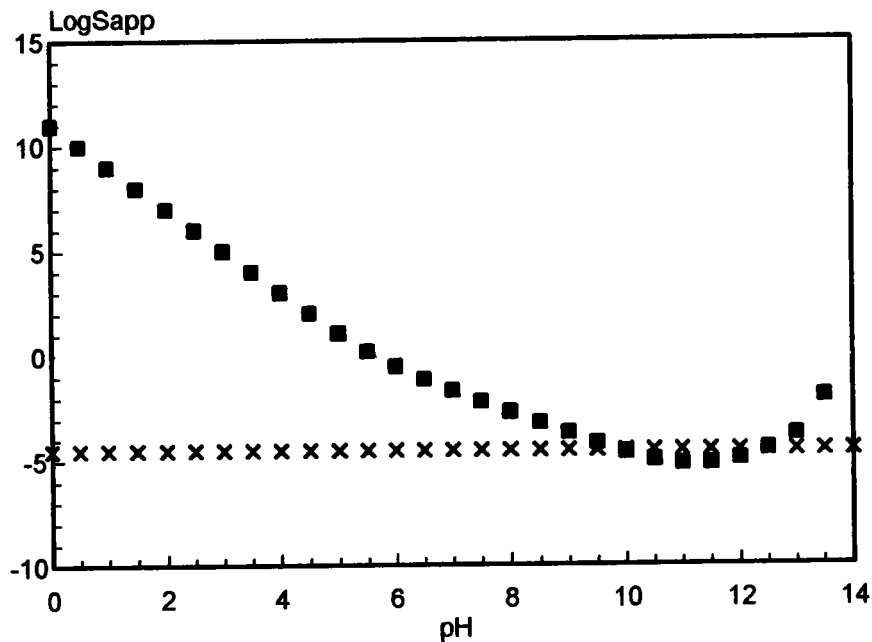


Figure 67 : Solubilité apparente de $ZnCO_3$

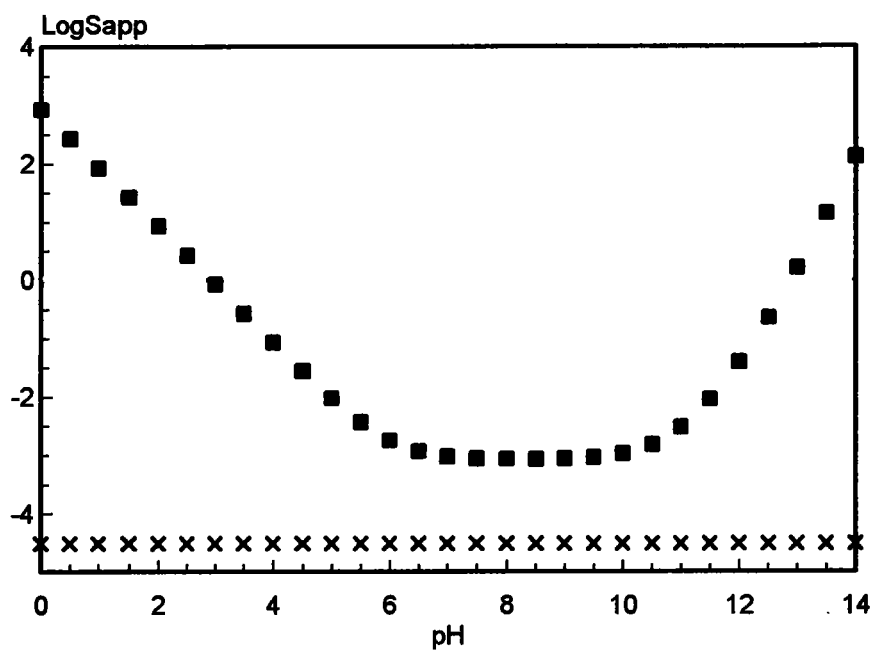


Figure 68 : Solubilité apparente de ZnS

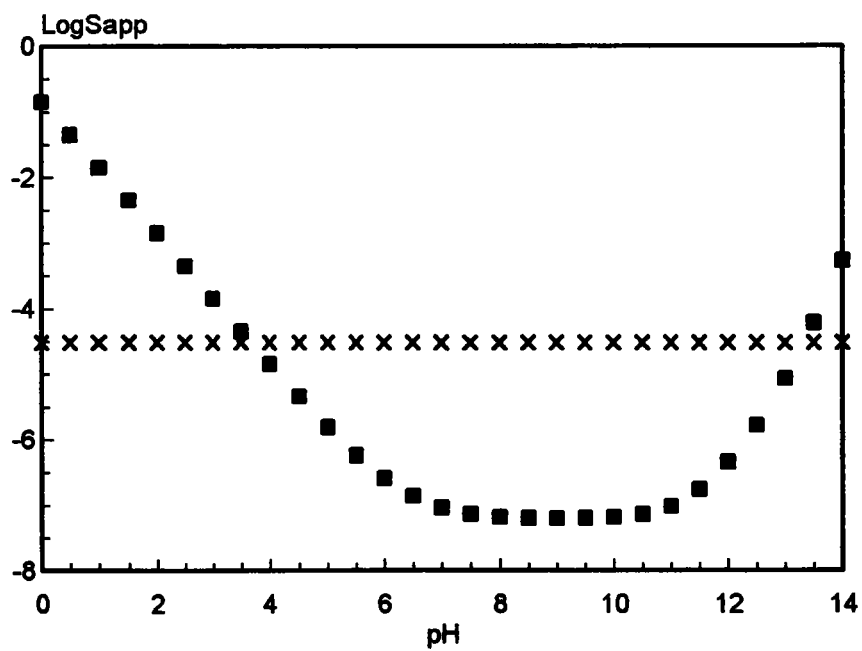


Figure 69 : Solubilité apparente de PbO

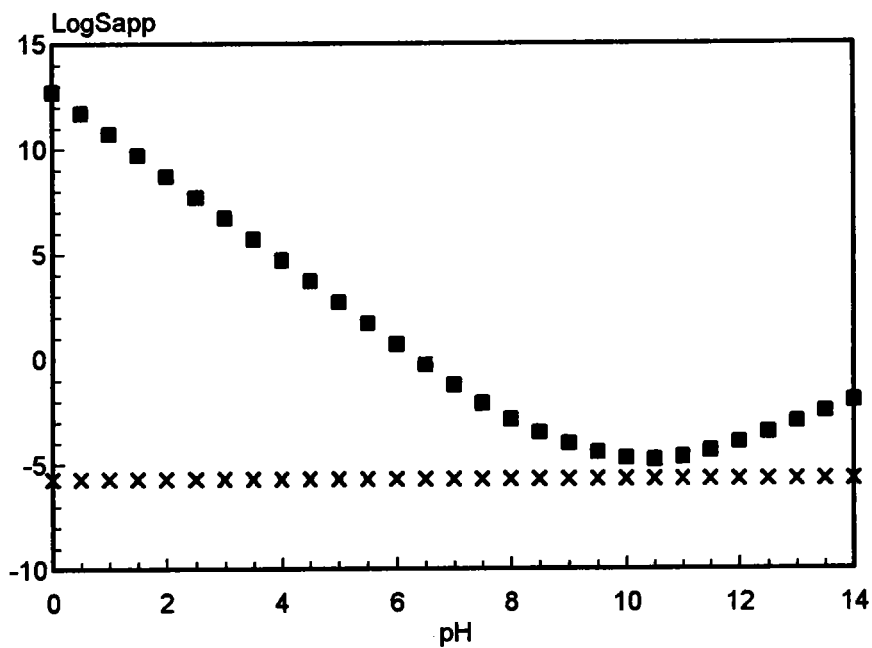


Figure 70 : Solubilité apparente de PbCO₃

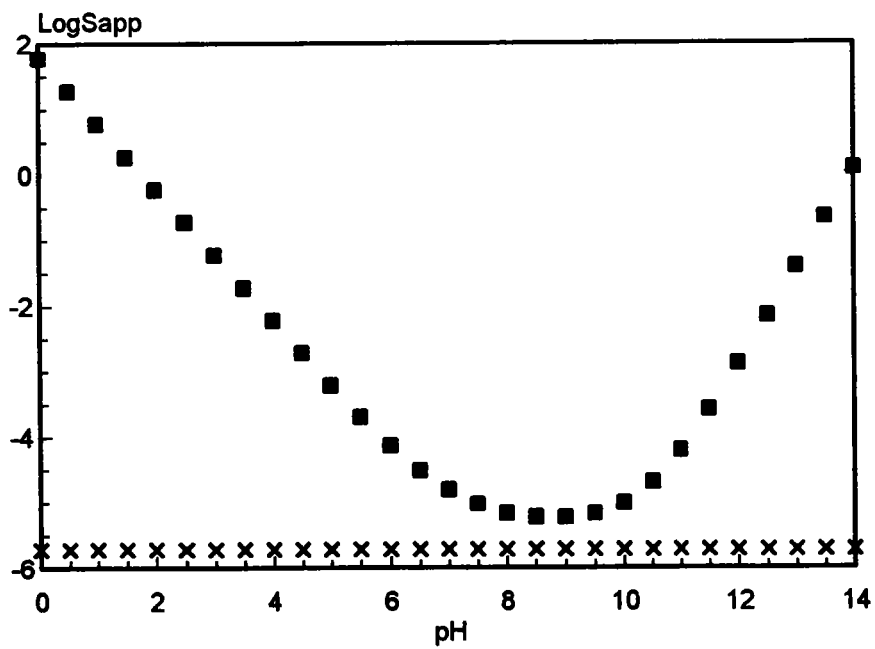


Figure 71 : Solubilité apparente de PbSO_4

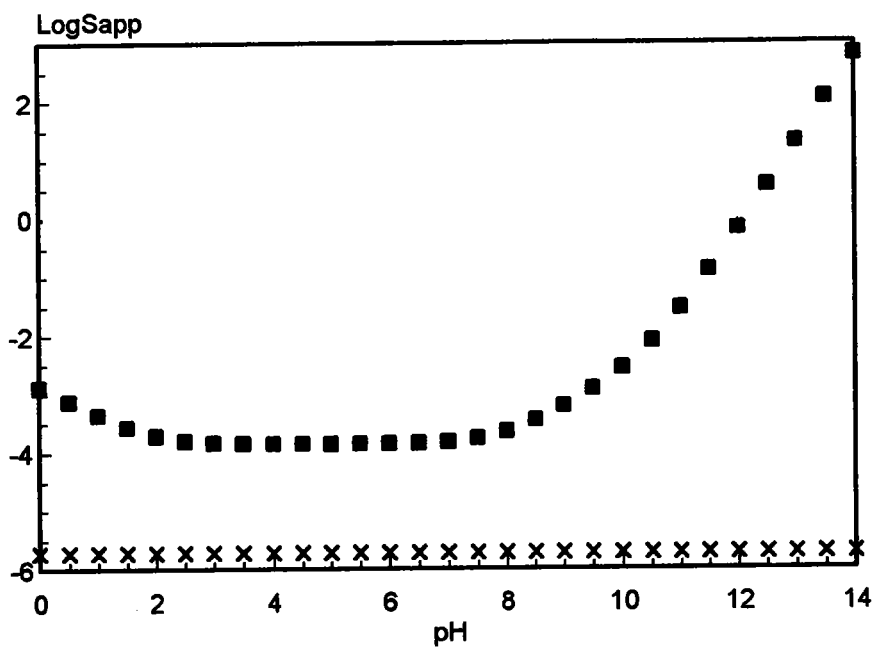


Figure 72 : Solubilité apparente de PbS

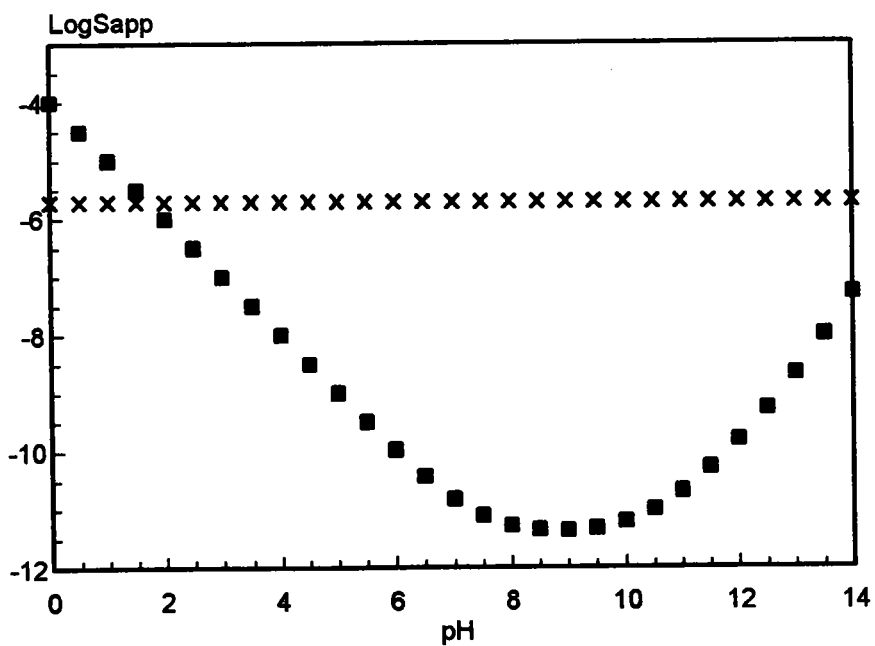


Figure 73 : Solubilité apparente de CdO

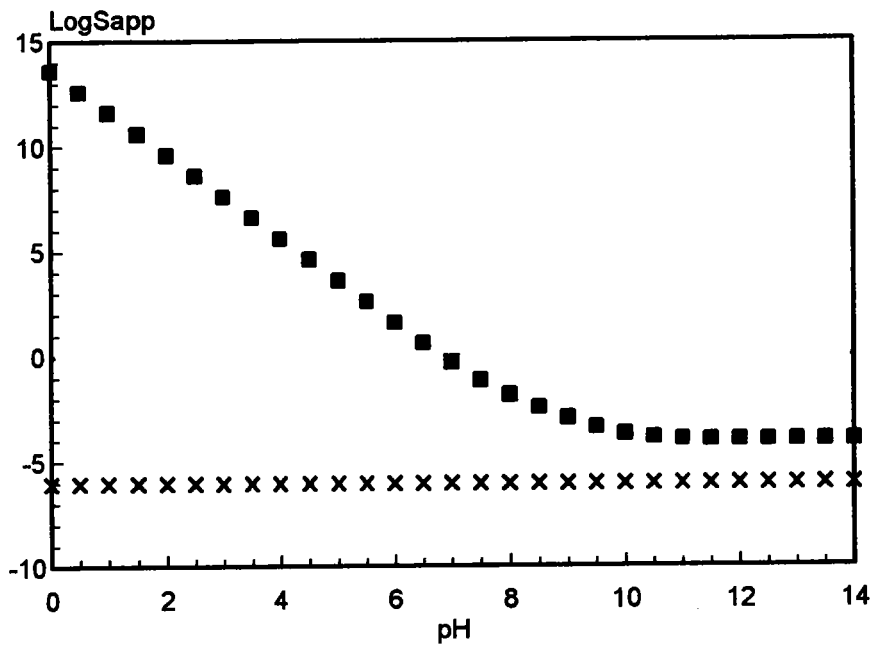


Figure 74 : Solubilité apparente de CdCO₃

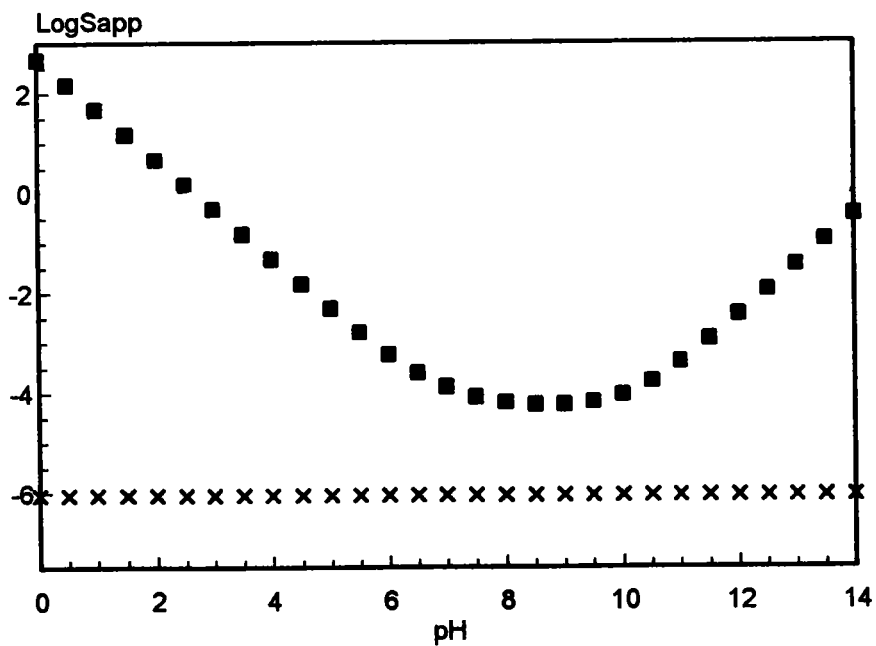
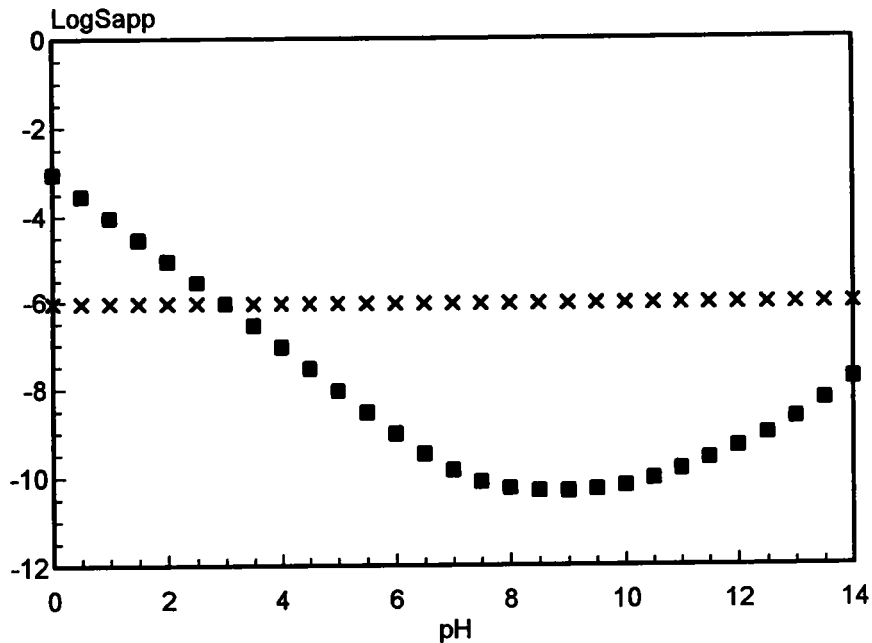


Figure 75 : Solubilité apparente de CdS



On constate, qu'à l'exception de l'oxyde CdO, tous les composés passent par un minimum de solubilité.

Sur ces diagrammes, nous avons porté une ligne horizontale (xxx) qui correspond à la valeur limite de la norme DIN 38-414 soit 2 mg.l⁻¹ pour Zn²⁺, 0.4 mg.l⁻¹ pour Pb²⁺ et 0.1 mg.l⁻¹ pour Cd²⁺. Les formes ZnCO₃, PbCO₃, PbSO₄, CdO et ZnCO₃, si elles sont présentes dans un déchet donné, doivent conduire quel que soit le pH à un dépassement des seuils de la norme.

Dans le cas d'une lixiviation utilisant de l'eau déminéralisée (Test DIN ou AFNOR), le pH du milieu va être fixé par le déchet étudié. La plupart des déchets sidérurgiques sont basiques en raison de la présence de CaO ce qui explique le pH des lixiviats observés dans le tableau XXIV. On peut noter, dans le cas de l'échantillon 92 C1, une fluctuation de 2 unités de pH entre les différentes lixiviations, ce qui se traduit par une augmentation très nette des quantités de Zn²⁺ et Pb²⁺ solubilisées conformément aux diagrammes solubilité = f (pH).

4) BILAN GLOBAL SUR LES TESTS NORMALISES

Ces fluctuations de résultats démontrent une reproductibilité médiocre du test de lixiviation DIN 38-414, posant ainsi un grave problème d'exploitation des résultats. En effet, la caractérisation des déchets par des tests de lixiviation est indispensable pour apprécier les possibilités de destination finale d'un déchet, en particulier la mise en décharge et les risques potentiels qu'elle peut comporter. Or, d'après ce que nous venons de constater, un déchet reconnu inerte après un test de lixiviation normé peut s'avérer être dangereux, voire toxique lorsqu'on réédite ce même test.

Qualifier de toxique, un déchet véritablement inerte, impliquera un traitement d'inertage qui n'a pas lieu d'être et entraînera une dépense inutile pour l'industriel propriétaire du déchet.

Dans le cas contraire, le déchet sera stocké sans précaution particulière, puisqu'il est inerte, alors qu'il représente en fait un réel danger pour l'environnement.

Seule la reproductibilité du test DIN 38-414 a été envisagée ici, la lixiviation selon la norme AFNOR X31-210 n'ayant été appliquée qu'une seule fois à chaque déchet. Les résultats obtenus par ce deuxième test peuvent être comparés avec ceux obtenus par le protocole DIN.

Contrairement aux autres pays industrialisés, les Français effectuent leur test de lixiviation sur déchet brut, les résultats étant exprimés en milligrammes de polluant par kilogramme de déchet. Pour pouvoir comparer entre eux les résultats des deux tests, il faut considérer uniquement les déchets à faible humidité. C'est le cas pour les poussières d'aciérie électrique dont l'humidité à 103°C n'excède pas 5% en masse comme le montre le tableau XXVII.

Tableau XXVII : Humidité des poussières d'aciérie électrique

DECHET	92 C1	92 C2	93 C7	93 C10	93 C8
Humidité à 40°C (en %)	0,01	0,00	-	-	-
Humidité à 103°C (en %)	4,8	0,02	0,8	0,43	0,1

Les résultats des lixiviations pratiquées selon la norme DIN 38-414 ont été convertis en mg/kg de déchet afin de pouvoir les confronter à ceux du test AFNOR X31-210 dans le tableau XXVIII.

Tableau XXVIII : Comparaison des tests DIN et AFNOR appliqués aux poussières d'aciérie électrique

	Test de lixiviation DIN 38-414				Test de lixiviation AFNOR X31-210			
	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	CrVI	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	CrVI
92 C1	0,99	23,58	< 0,45	0,81	3,34	213,49	1,56	7,95
92 C2	3,185	1,911	4,186	< 0,455	331,13	78,79	121,18	1,5
93 C7	4,14	878,60	< 0,09	< 0,46	3,30	37,06	1,5	1,5
93 C10	214	< 0,93	0,93	< 0,47	436,25	19,51	1,6	1,5
93 C8	260,09	39,25	126,26	-	581,40	76,31	147,73	-

Les résultats de ce tableau témoignent de disparités énormes qui ne nous ont pas permis de considérer ces deux tests comme des outils scientifiques.

Nous avons tenté d'améliorer les méthodes de contrôle existante en recherchant des protocoles plus directs et plus fiables.

III - APPROCHE DE NOUVEAUX PROTOCOLES DE CONTROLE

A) - Lixiviation aqueuse à ébullition

Cette tentative a pour objectif la mise en place d'un test rapide sur le même principe que les tests DIN ou AFNOR, c'est-à-dire le recours à un traitement à l'eau pure. La lixiviation est pratiquée, non plus 24 heures à température ambiante, mais 1 heure à ébullition, à l'aide d'un appareillage constitué d'un chauffe-ballon et d'un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le rapport solide/liquide est gardé à la même valeur que pour le test DIN soit 100 ml d'eau déminéralisée pour 10 g de déchet. Ce protocole de durée réduite pourrait permettre de tester dans des délais relativement courts, non seulement les déchets bruts, mais aussi les opérations d'inertage. Il faut noter que l'effet de basicité de la matrice, responsable de la divergence des résultats sur les tests normés, ne sera pas corrigé dans ce test simplifié.

Nous présentons les résultats des investigations effectuées dans ce développement. Les dosages sont effectués par polarographie sur les lixiviats, avec ajout de NaCl, de manière à obtenir une concentration 0,2 M de cet électrolyte support.

Tableau XXIX : Lixiviation à l'eau bouillante de l'échantillon 93 C10

Durée de lixiviation	pH	Zn ²⁺ (en mg.l ⁻¹)	Pb ²⁺ (en mg.l ⁻¹)	Cd ²⁺ (en mg.l ⁻¹)
1 H	9,0	2,8	0,47	0,24
1 H	8,7	0,29	< 0,05	< 0,1
1 H	8,8	0,32	< 0,05	< 0,1
1 H	9,2	0,14	< 0,05	< 0,1
1 H	8,7	1,15	< 0,05	< 0,1
1 H	8,5	0,68	< 0,05	< 0,1
2 H	9,2	0,34	< 0,05	< 0,1

Le test DIN, effectué au L.E.C.E.S, donne des concentrations de 27,5 mg.l⁻¹ pour Zn²⁺, 4,15 mg.l⁻¹ pour Pb²⁺, 12,35 mg.l⁻¹ pour Cd²⁺ avec un pH du lixiviat de 8,5.

Tableau XXX : Lixiviation à l'eau bouillante de l'échantillon 93 C7

Durée de lixiviation	pH	Zn ²⁺ (en mg.l ⁻¹)	Pb ²⁺ (en mg.l ⁻¹)	Cd ²⁺ (en mg.l ⁻¹)
1 H	11,5	2,27	14,9	3,8
1 H	11,5	9,74	5,04	6,91
1 H	11,6	1,19	9,90	8,08
1 H	11,5	2,59	9,02	< 0,1
3 H	11,5	8,67	11,5	13,3

Pour ce déchet, les résultats du test DIN donnent une teneur en Zn²⁺ de 0,45 mg.l⁻¹, une teneur en Pb²⁺ de 95,5 mg.l⁻¹, une teneur en Cd²⁺ inférieure à 0,01 mg.l⁻¹ et un pH de la solution de 11,79.

Ces premiers résultats font apparaître non seulement une mauvaise reproductibilité mais aussi une divergence très surprenante entre nos mesures et celles données par le test DIN. La confrontation entre le test DIN et la lixiviation à l'eau bouillante sur l'ensemble des échantillons peut être faite à partir des valeurs du tableau XXXI.

Tableau XXXI : Comparaison entre le test DIN et la lixiviation à l'eau bouillante

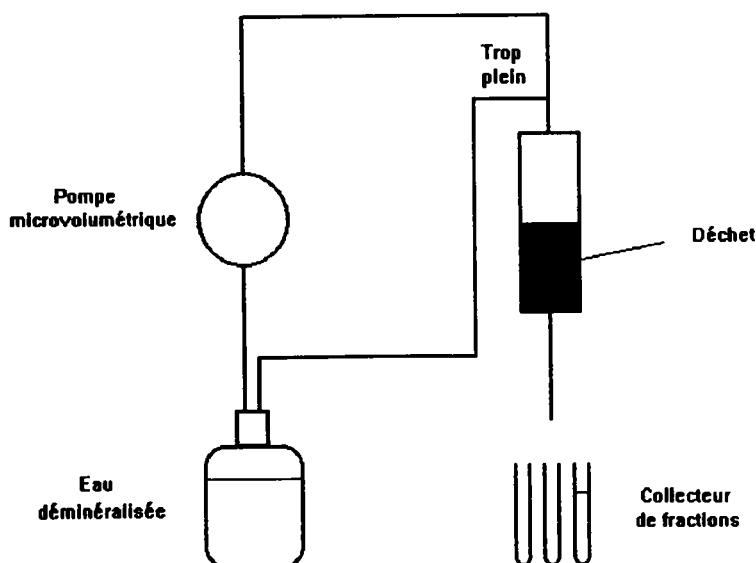
DECHET	Lixiviation DIN 38-414				Lixiviation à l'eau bouillante			
	pH	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	pH	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
92 C2	9,12	0,95	0,45	1,8	9,0	< 0,1	< 0,05	< 0,1
92 C1	11,98	1,12	41,5	< 0,01	11,4	0,45	< 0,05	< 0,1
93 C7	11,79	0,45	95,5	< 0,01	11,5	8,67	11,5	13,3
93 C10	8,50	27,5	4,15	13,35	9,0	2,8	0,47	0,24
93 C8	8,84	23,0	< 0,1	0,1	7,1	165	0,44	0,24
93 C1	10,28	2,90	< 0,1	< 0,01	11,8	1,87	< 0,05	< 0,1
92 C12	8,67	< 0,05	< 0,1	< 0,01	8,5	< 0,1	< 0,05	< 0,1

Au regard de ces résultats, la lixiviation à l'eau bouillante n'apparaît ni plus, ni moins fiable que les tests normés. Ce test peut donc, compte tenu de sa simplicité, constituer un contrôle semi-quantitatif de la toxicité des déchets. Si ce protocole n'est pas adapté à une quantification rigoureuse de la toxicité, il est néanmoins possible de le pratiquer pour le contrôle de l'inertage.

B) - Percolation sur colonne [53]

Une étude du processus de lixiviation et donc des effets de basicité de la matrice peut être effectuée par la technique de la percolation sur colonne. Cette technique reproduit en effet plus ou moins complètement les phénomènes de lixiviation naturels. Il est possible de plus, de suivre la cinétique de passage en solution des cations toxiques, qui va dépendre de l'évolution du pH imposé par la matrice au lixiviat. Nous avons tenté de mettre en place un système de percolation sur le principe de la figure 76.

Figure 76 : Dispositif de percolation sur colonne



L'idée était de régler le débit d'écoulement de la solution lixiviante afin d'avoir une durée totale de lixiviation de 24 heures correspondant à la collecte de 40 échantillons de 25 ml de percolat. La granulométrie extrêmement fine des poussières d'aciérie électrique provoque un colmatage du dispositif rendant tout réglage de débit impossible.

Ce dispositif a donc été momentanément abandonné, mais il reste néanmoins l'appareillage le plus représentatif de la lixiviation naturelle.

C) - Lixiviation à pH contrôlé

Les fluctuations des résultats des tests de lixiviation sont liées à celles du pH du milieu imposé par le déchet lui-même. Il peut être intéressant d'envisager d'effectuer une lixiviation en milieu tampon afin d'éliminer la principale cause de non-reproductibilité.

Le choix du pH de la solution lixiviante a été guidé par les diagrammes de solubilité apparente des figures numérotées de 77 à 86.

Figure 77 : Solubilité apparente de ZnO entre pH = 4 et pH = 14

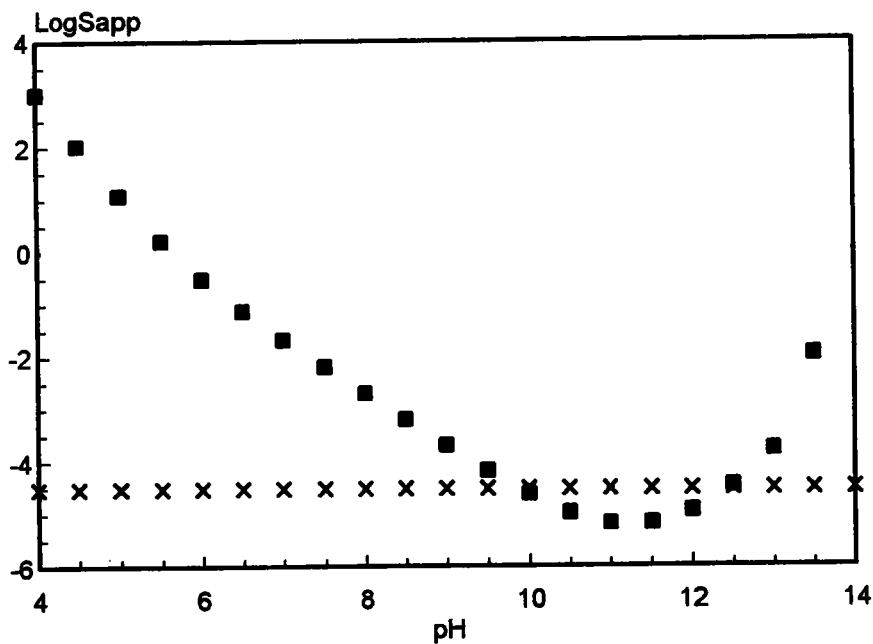


Figure 78 : Solubilité apparente de $ZnCO_3$ entre pH = 4 et pH = 14

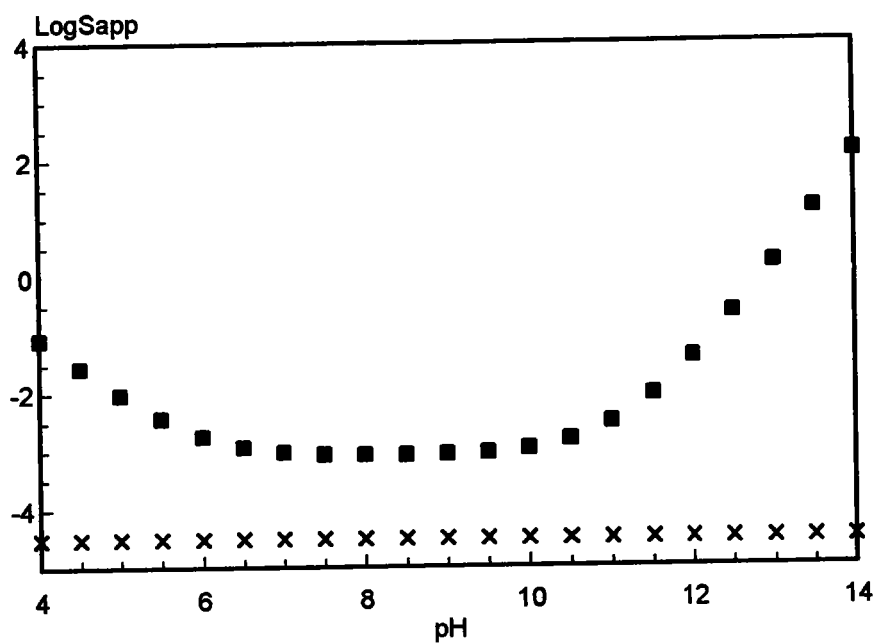


Figure 79 : Solubilité apparente de ZnS entre pH = 4 et pH = 14

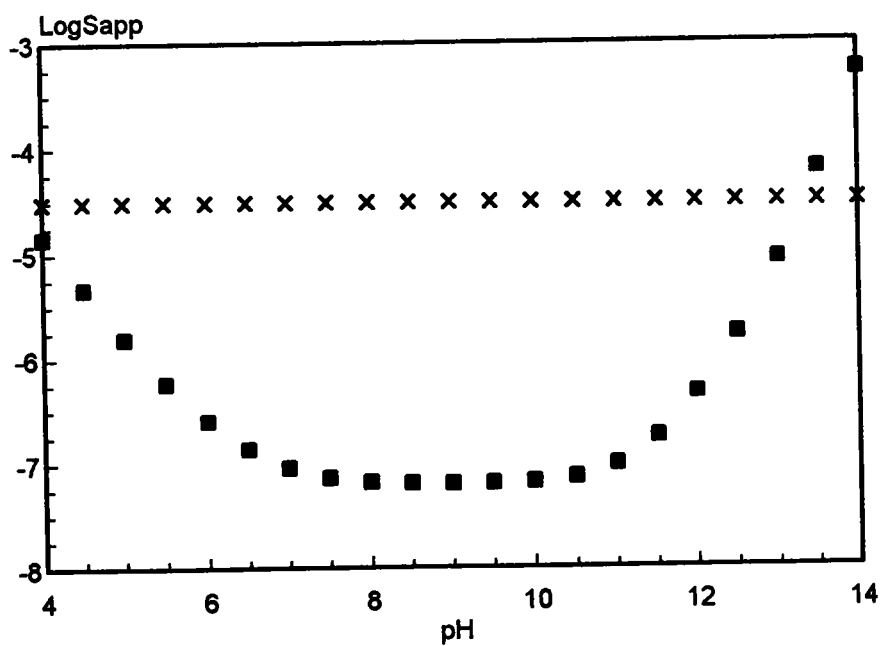


Figure 80 : Solubilité apparente de PbO entre pH = 4 et pH = 14

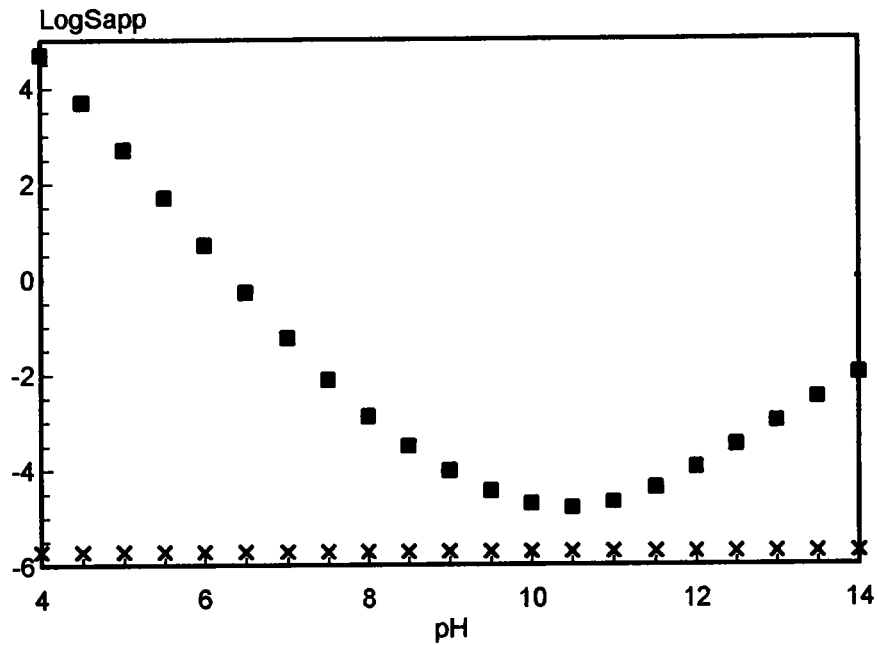


Figure 81 : Solubilité apparente de PbCO₃ entre pH = 4 et pH = 14

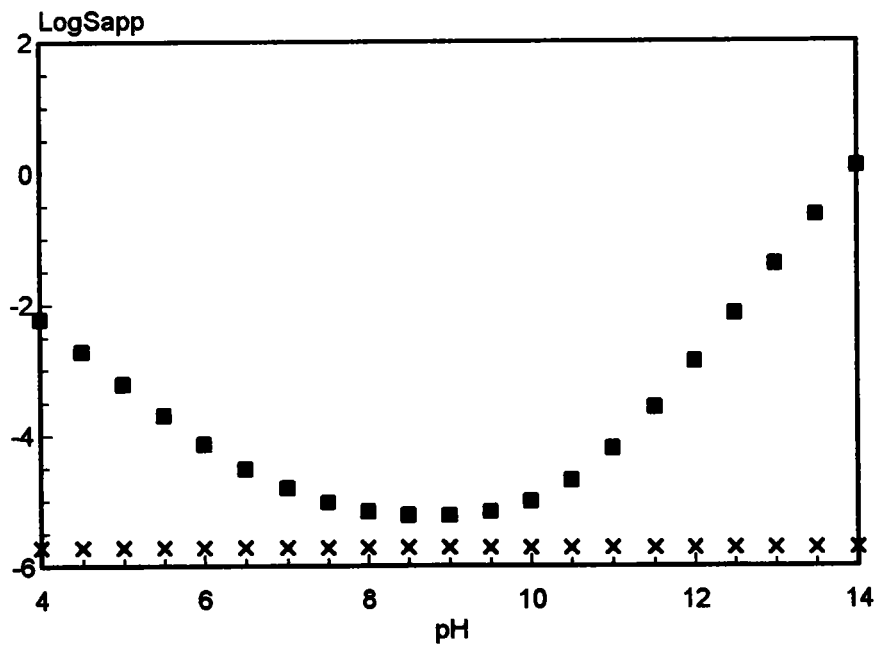


Figure 82 : Solubilité apparente de PbSO_4 entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 14$

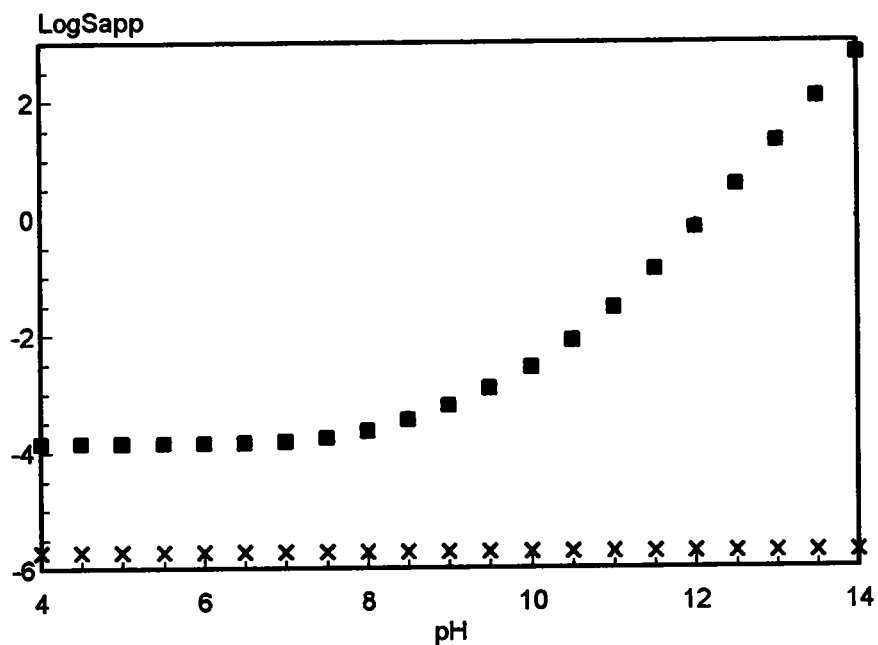


Figure 83 : Solubilité apparente de PbS entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 14$

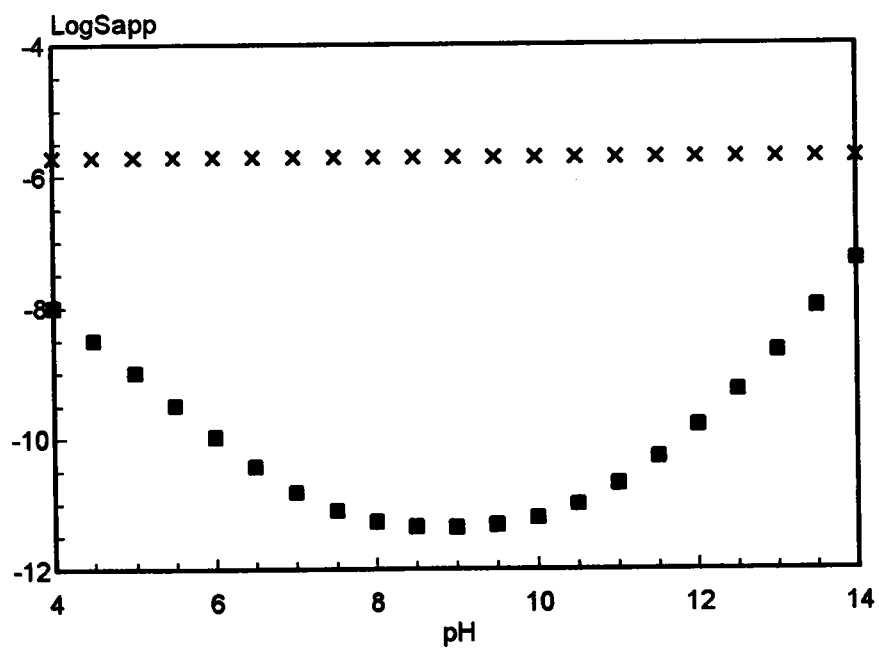


Figure 84 : Solubilité apparente de CdO entre pH = 4 et pH = 14

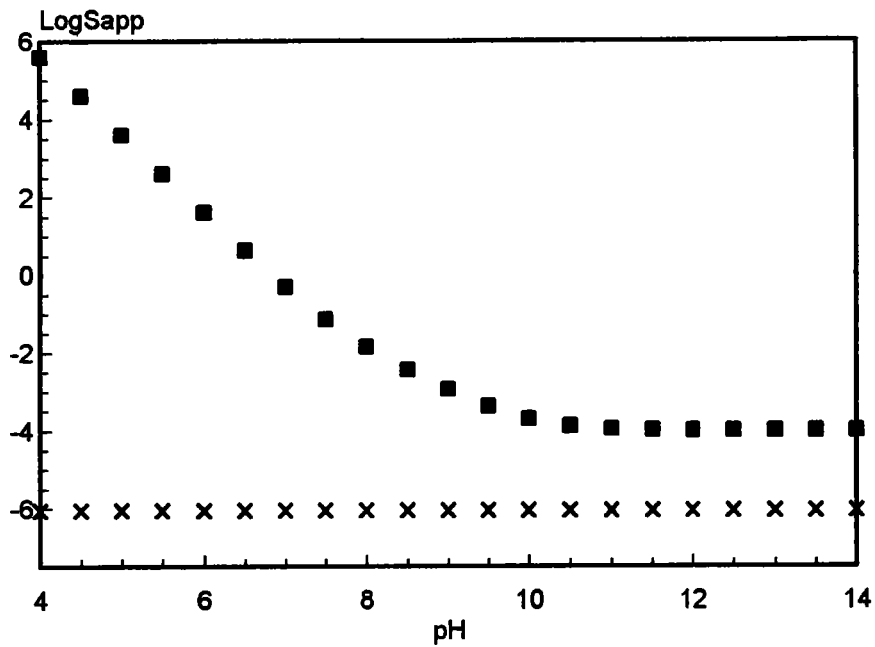


Figure 85 : Solubilité apparente de CdCO₃ entre pH = 4 et pH = 14

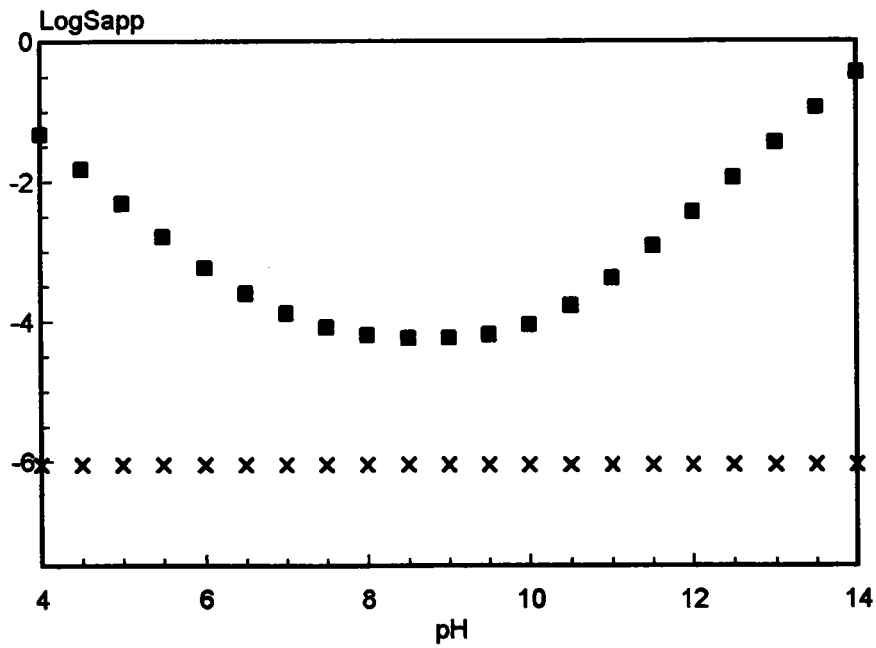
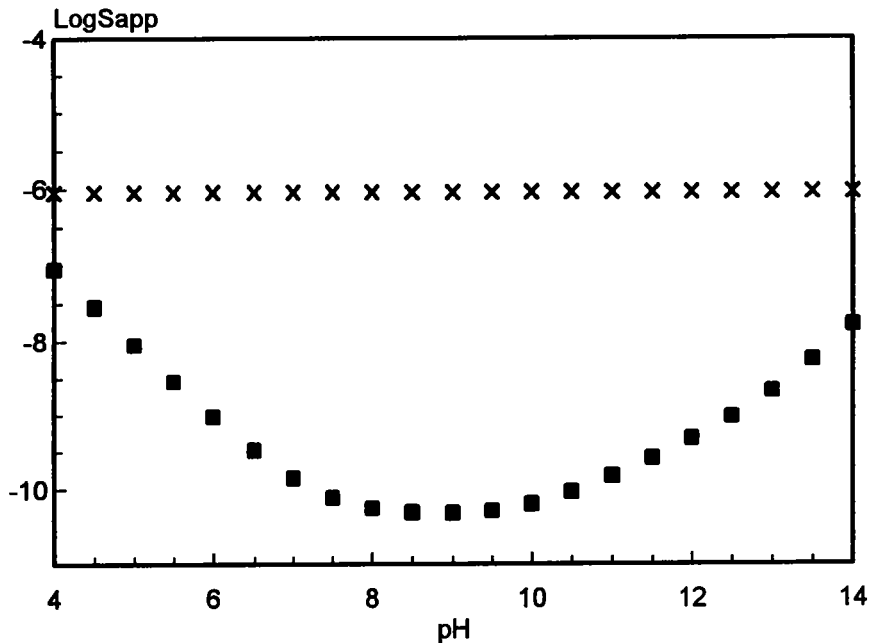


Figure 86 : Solubilité apparente de CdS entre pH = 4 et pH = 14

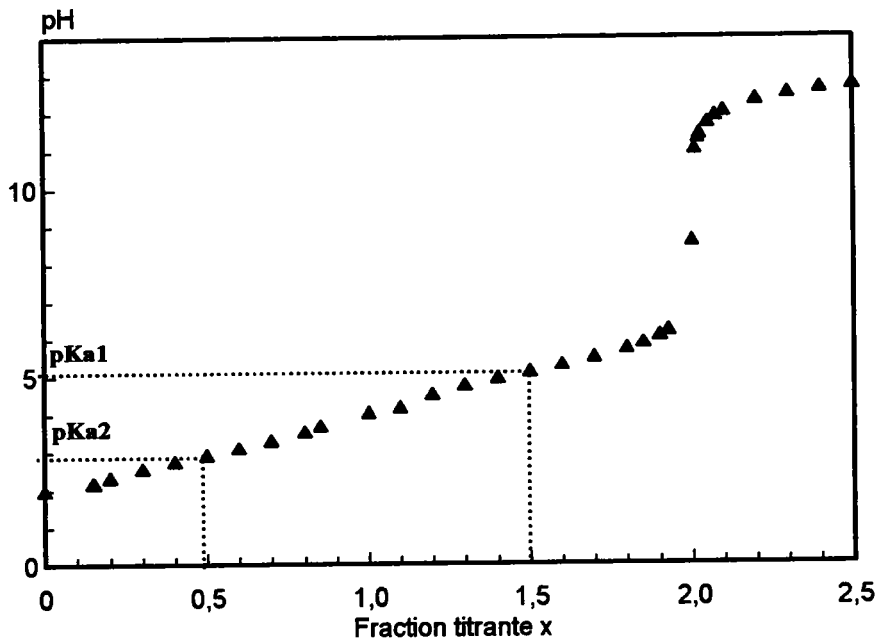


On constate que dans la gamme de pH 4-9, seules les formes sulfures imposent des solubilités de zinc, plomb et cadmium inférieures à leur norme respective. Il résulte qu'un test de lixiviation effectué avec une solution dont le pH serait maintenu dans cette zone, doit apparaître positif lorsque les formes oxyde, hydroxyde, carbonate ou sulfate de ces métaux sont présentes dans les déchets.

Sur ce point, il faut rappeler que le test de lixiviation américain [24] préconise une lixiviation par une solution d'acide acétique de concentration adaptée à la basicité du déchet. Les différents tests retenus au Japon [24] font état de milieux tamponnés entre 5,8 et 6,3 pour les déchets enfouissables en terre et de milieux tamponnés entre 7,8 et 8,3 pour ceux destinés au rejet en mer.

Pour notre part, afin de limiter le pH initial à une valeur de 4, valeur approximative du pH d'une pluie acide et de ne pas utiliser d'anions à propriétés complexantes marquées, nous avons retenu l'utilisation d'une solution d'hydrogénéphthalate de potassium $C_6H_4(COOH)(COOK)$. Ce type de solution impose par son caractère ampholyte un pH de 4. L'acide phtalique $C_6H_4(COOH)_2$ développe en effet deux acidités de pK_a respectifs 2,9 et 5,1. Une telle solution ne correspond pas à une solution tampon, mais sous l'influence de la basicité du milieu, cette solution lixiviante aura pour propriété de se tamponner sur une valeur théorique de 5,1 selon la représentation graphique classique donnée sur la figure 87.

Figure 87 : Courbe de titrage théorique d'une solution d'acide phtalique 0.1 M par OH⁻



Son pouvoir tampon sera lié à sa concentration et aux propriétés basiques du déchet. De préparation très aisée, ce type de solution aurait pour effet d'atténuer les fortes évolutions de pH constatées lors des lixiviations purement aqueuses.

Une première vérification expérimentale a été effectuée sur deux échantillons sidérurgiques classés toxiques par le test DIN 38-414. Il s'agit des échantillons 93 C7 et 93 C10. Les expérimentations ont porté sur deux protocoles empiriques, l'un de longue durée à froid, l'autre court mais à température supérieure à l'ambiante.

1) LIXIVIATION A TEMPERATURE AMBIANTE

Le mode opératoire pratiqué est le suivant :

- 10 g de déchet sont ajoutés à 100 ml d'une solution 0,1 M d'hydrogénophthalate de potassium.
- l'ensemble est agité à une vitesse de 10 tours.mn⁻¹ à température ambiante pendant 24 heures
- après ce temps de mise en contact l'ensemble est alors filtré et le lixiviat est dosé directement par polarographie à impulsion, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un électrolyte support. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XXXII.

Tableau XXXII : Lixiviation à pH = 4 des échantillons 93 C7 et C10 24 heures à froid

DECHET	pH	Zn ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Pb ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Cd ²⁺ (mg.l ⁻¹)
93 C7	7,5	178,1	13,8	14,7
93 C7	7,5	188,6	14,9	10,7
93 C10	6,6	1320	15,5	20,6
93 C10	6,8	1390	15,5	23,1

On constate que l'effet tampon a partiellement joué son rôle, puisque pour ces mêmes déchets lixiviés à l'eau déminéralisée dans les mêmes conditions, on obtient des pH de 11,79 pour le déchet 93 C7 et 8,5 pour 93 C10.

Afin de préparer le contrôle, par ce test, de l'inertage par sulfuration, nous avons vérifié que le sulfure de zinc restait insoluble dans ce milieu. Après 24 heures de mise en contact à 25°C entre 10 ml de la solution d'hydrogénophthalate de potassium et 1 g de ZnS commercial (produit MERCK), le dosage du lixiviat donne une teneur en zinc de 6 mg.l⁻¹. Ce résultat est relativement conforme à la solubilité prévisible de ce solide à ce pH.

2) LIXIVIATION PRATIQUEE A CHAUD

Pour la pratique du test dans un temps plus court, nous avons effectué des lixiviations à température d'ébullition sur une durée limitée à 1 heure. Les mêmes échantillons ont été traités dans les mêmes conditions de volume de solution lixivante et de masse de déchet. Dans ce cas, les résultats en mg.l⁻¹ sont donnés dans le tableau XXXIII.

Tableau XXXIII : Lixiviation à pH = 4 des échantillons 93 C7 et C10 1 heure à chaud

DECHET	pH	Zn ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Pb ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Cd ²⁺ (mg.l ⁻¹)
93 C7	6,9	72,12	14,84	8,92
93 C10	7,1	552	21,43	17,34

Le taux de cations solubilisés dans ces conditions est globalement inférieur à celui obtenu à température ambiante pendant 24 heures. On constate donc, comme dans le cas de l'eau pure, que la montée en température ne compense pas cinétiquement la diminution du temps de réaction.

Nous avons également vérifié le taux de zinc solubilisable dans le traitement de ZnS commercial. Il s'établit à une valeur de 4,6.10⁻⁶ moles.l⁻¹ (soit 3 mg.l⁻¹) qui reste donc très faible.

Dans les pratiques à température ambiante prolongée ou à chaud sur un temps court, les taux en métaux lixiviés sont nettement supérieurs à ceux fournis par les autres tests pratiqués. L'application du protocole de lixiviation à chaud a donné pour l'ensemble des déchets les résultats du tableau XXXIV.

Tableau XXXIV : Lixiviation à pH=4, une heure à chaud

DECHET	pH	Zn²⁺ (mg.l⁻¹)	Pb²⁺ (mg.l⁻¹)	Cd²⁺ (mg.l⁻¹)
92 C2	7,2	466,8	27	16,18
92 C1	7,0	313,5	26,23	2,3
93 C7	6,9	70,3	13,3	8,35
93 C10	7,1	367	21,43	17,34
93 C8	5,4	1647	8,6	< 0,1
93 C1	10,6	2,54	< 0,05	< 0,1

Ces conditions de traitement nous apparaissent plus favorables pour approcher le taux de zinc, plomb et cadmium potentiellement lixiviable dans les différents déchets. Ces tests pourront être utilisés dans notre étude pour le contrôle de l'inertage.

Une extension de cette étude sera entreprise pour définir les paramètres optimaux de ce test, c'est-à-dire le volume et la concentration de la solution lixivante, la quantité de déchet à soumettre à l'analyse, le temps de mise en contact et la température.

La mise en place d'un test fiable de lixiviation applicable à tous les déchets constituerait l'apport scientifique nécessaire à la connaissance de la toxicité des déchets. Cependant, un test trop performant peut être contesté, car un grand nombre de déchets peuvent alors passer dans la catégorie des toxiques et imposer leur traitement. Ceci représente un aspect négatif sur le plan économique à moins que le coût du traitement d'inertage soit accessible.

L'étude particulière de la lixiviation sous ses différents modes montre que ce phénomène n'est pas encore suffisamment maîtrisé, pour que l'exploitation des résultats puisse permettre en toute sécurité, la classification de la toxicité des déchets. Des recherches complémentaires doivent aboutir à un protocole général, applicable à l'ensemble des déchets quelle que soit leur origine, leur composition, leur basicité et permettre ainsi d'établir une gestion non aléatoire de ces résidus. En l'état de la situation, nous ne pouvons nous référer qu'à l'existant et pratiquer les différents tests pour vérifier l'efficacité des traitements d'inertage.

CHAPITRE VII

CONTROLE DE L'INERTAGE

I - INTRODUCTION

Ce dernier développement correspond à l'épreuve de vérité du procédé d'inertage étudié. En effet, il concerne le contrôle d'évolution de toxicité des différents déchets soumis à l'action sulfurante des solutions de polysulfures. Nous avons eu recours aux différents types de tests de lixiviation présentés et discutés au chapitre précédent. Malgré l'imprécision que nous leur attribuons, leur exploitation en tout ou rien constitue à l'heure actuelle le seul moyen de vérifier in fine l'efficacité du procédé.

II - ETUDE PRIMAIRE DE L'OPERATION D'INERTAGE

Elle a porté initialement sur les poussières émises par les aciéries électriques, cette catégorie d'échantillons étant en effet reconnue comme la plus suspecte puisqu'elles peuvent être classées comme dangereuses voire toxiques. Une première campagne d'inertage a été conduite en fonction des paramètres apparus les plus efficaces dans les études cinétiques. Ce sont essentiellement une élévation de température et un léger excès de polysulfures par rapport à la quantité théorique nécessaire.

Le protocole adopté pour les cinq échantillons (92 C1, 92 C2, 93 C7, 93 C8 et 93 C10) est le suivant :

- 150 grammes de poussière sont traitées dans un ballon soumis à une rotation régulière. Ce dispositif simule au stade du laboratoire le fonctionnement d'une bétonnière, dispositif technique qui pourrait être envisagé au stade industriel.

- le réactif de traitement correspond à 300 ml de Na_2S_4 1,6 M soit un rapport $n\text{S}_4^{2-}/n\text{Zn(II)}$ de 1,14.

- l'inertage est pratiqué à 70°C pendant deux heures, durée jugée convenable pour la sulfuration totale de ZnO

Après le traitement sulfurant, le milieu réactionnel est rapidement filtré sur Büchner sans opération de lavage. Cette pratique tente également de simuler l'action d'un filtre-pressé utilisable en industrie. Le gâteau à consistance solide est ensuite séché pendant 24 heures à l'étuve à 110°C. Il en résulte un bloc compact qui doit être concassé pour les opérations de lixiviation. Pour cette étude, les produits inertés ont été remis au L.E.C.E.S pour la mise en pratique du test normalisé DIN 38-414, les lixiviats obtenus étant contrôlés par spectrophotométrie d'absorption atomique. Ces résultats confrontés à ceux obtenus par le même test effectués sur déchets bruts sont rassemblés dans le tableau XXXV.

Tableau XXXV : Application du test DIN 38-414 aux déchets bruts et inertés

Test de lixiviation DIN 38-414 sur déchet brut						Test de lixiviation DIN 38-414 sur déchet inerté à 70°C				
DECHET	pH	Zn ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Pb ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Cd ²⁺ (mg.l ⁻¹)	CrVI (mg.l ⁻¹)	pH	Zn ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Pb ²⁺ (mg.l ⁻¹)	Cd ²⁺ (mg.l ⁻¹)	CrVI (mg.l ⁻¹)
93 C7	11,79	0,45	95,5	< 0,01	< 0,05	-	-	0,25	-	-
93 C8	8,84	23	< 0,1	0,1	< 0,05	-	< 0,02	-	-	-
93 C10	8,5	27,5	4,15	13,35	-	-	< 0,02	0,3	0,2	-
92 C2	9,12	0,95	0,45	1,8	< 0,05	-	< 0,02	0,4	0,2	-
92 C1	11,98	1,12	41,5	< 0,01	0,12	-	< 0,02	1,25	-	0,25

Remarque : les cases vides de ce tableau correspondent à des mesures non effectuées et les cases grises correspondent aux dépassements de seuils.

L'examen des résultats montre que les teneurs en métaux lourds des lixiviats sont très inférieures aux seuils de toxicité. On note un seul dépassement pour le plomb dans l'échantillon 92 C1 en remarquant cependant la très forte teneur de cet élément dans le lixiviat du déchet brut.

Nous avons également procédé pour confirmation au test de lixiviation par l'eau bouillante sur ces mêmes déchets inertés. Le contrôle du taux de métaux lourds lixiviés a été effectué par polarographie au laboratoire. Dans aucun cas cette technique n'a mis en évidence la présence significative des cations Zn²⁺, Pb²⁺ et Cd²⁺.

A ce stade de l'étude, il est important de signaler que les tests de lixiviation effectués sur déchets inertés sont pour nous le seul moyen de contrôler la sulfuration des espèces Pb(II) et Cd(II). En effet, nous avons pu constater une solubilisation importante des sulfures PbS et CdS dans l'acétate d'ammonium à 30% (et ce une nouvelle fois en désaccord avec G.Jecko et A.Ziebel [54]) rendant impossible le suivi de la sulfuration des formes minéralogiques de ces deux métaux lourds dans les déchets. Faute de réactif de dissolution sélectif des formes lixiviables du plomb et du cadmium, nous nous en remettons aux tests de lixiviation en remarquant l'insolubilité plus marquée de ces deux sulfures par rapport à ZnS.

Cet ensemble de résultats démontre l'efficacité de l'inertage par sulfuration des poussières d'aciérie électrique.

III - CONTROLE DE L'INERTAGE DES DIFFERENTS DECHETS SIDERURGIQUES

Nous avons procédé à des opérations de sulfuration sur les différents déchets avec des paramètres légèrement différents de ceux adoptés dans l'approche initiale précédente. Pour aborder ce problème, nous avons choisi d'adapter la quantité de S_4^{2-} à celles des cations solubilisables par l'acétate d'ammonium. Compte tenu de la température de travail qui a été conservée à 70°C laissant supposer comme nous l'avons montré une légère baisse du pouvoir sulfurant par oxydation, nous avons fixé à deux fois la quantité nécessaire en S_4^{2-} à la formation théorique totale des sulfures de zinc, plomb et cadmium soit 2 S_4^{2-} pour la somme des cations Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} . Les opérations ont été conduites de la même manière que dans l'étude précédente et durant des temps variables qui permettent ainsi de suivre l'efficacité de l'inertage en fonction de ce paramètre. Les manipulations sont conduites sur 25 g de matière. A l'issue du traitement, le milieu réactionnel est filtré. Le résidu solide est abondamment lavé avant séchage. Nous avons soumis la totalité des échantillons disponibles (liste du tableau XX) à ce type d'expérimentation.

A) - Contrôle de l'inertage par le test de lixiviation à l'eau bouillante

En raison du grand nombre d'expérimentations effectuées et des faibles quantités de déchet mises en jeu, il n'était pas envisageable de pratiquer le test normé DIN 38-414 qui nécessite 100 g de matière et une durée d'application de 24 heures. L'efficacité de l'opération a donc été contrôlée au laboratoire en utilisant une lixiviation de 1 heure à l'eau bouillante. Le contrôle du taux des métaux lourds lixiviés par cette méthode est effectué par polarographie en milieu NaCl. Le tableau XXXVI rassemble les résultats de ce test sur les déchets non traités et pour ces mêmes déchets ayant subi à 70°C le traitement sulfurant pendant une heure.

Tableau XXXVI : lixiviation à l'eau bouillante effectuée sur déchet bruts et inertés

Déchet brut					Déchet traité par Na_2S_4 1.6 M 1 heure à 70°C			
DECHET	pH	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	pH	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
92 C2	9,0	< 0,1	< 0,05	< 0,1	8,8	< 0,1	< 0,05	< 0,1
92 C1	11,4	0,45	< 0,05	< 0,1	9,7	< 0,1	< 0,05	< 0,1
93 C7	11,5	8,67	11,5	13,3	9,6	< 0,1	< 0,05	< 0,1
93 C10	9,0	2,8	0,47	0,24	8,2	1,1	0,7	< 0,1
93 C8	7,1	165	0,44	0,24	7,0	3,52	1,95	< 0,1
93 C1	11,8	1,87	< 0,05	< 0,1	10,0	< 0,1	< 0,05	< 0,1
92 C12	8,5	< 0,1	< 0,05	< 0,1	7,3	< 0,1	< 0,05	< 0,1

On constate qu'après une heure de traitement la quasi-totalité des déchets peut être classés dans la catégorie des déchets inertes. Il est tout à fait remarquable que pour les

échantillons les plus toxiques à savoir 93 C7 et 93 C8, seul ce dernier présente un dépassement de seuil au bout d'une heure mais qu'il apparaît totalement inerté au bout de deux heures de traitement.

B)- Test de lixiviation à pH contrôlé

Nous avons suggéré la pratique d'un test reposant sur l'utilisation de solution d'hydrogénéophthalate de potassium. Bien que les effets de ce type de solution n'aient pas été étudiés rigoureusement sur les différentes formes minéralogiques du zinc et qu'un protocole n'ait pas été parfaitement défini, nous avons tout de même soumis les résidus d'inertage à un traitement d'ébullition durant 1 heure. L'application de ce test aux résidus d'inertage d'un même déchet pour différentes durées de traitement peut nous conduire à l'obtention d'une courbe de solubilité du zinc (en mg.l⁻¹) en fonction du temps. Si on considère les courbes Q = f (Temps) présentées dans le chapitre V, on peut estimer que la sulfuration de la zincite est totale pour un temps d'inertage de 4 heures, ce temps incluant une marge de sécurité puisque la plupart des déchets ne nécessitent qu'une à deux heures de traitement.

Nous avons donc choisi de pratiquer notre test de lixiviation par l'hydrogénéophthalate de potassium sur les déchets ayant subi une sulfuration de 4 heures. Les résultats sont consignés dans le tableau XXXVII.

Tableau XXXVII : lixiviation à pH=4 une heure à chaud effectuée sur déchet bruts et inertés

DECHET	pH	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	pH	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺
92 C2	7,2	466,8	27	16,18	5,7	754	< 0,05	< 0,1
92 C1	7	313,5	26,23	2,3	6,2	258	< 0,05	< 0,1
93 C7	6,9	70,3	13,3	8,35	-	-	-	-
93 C10	7,1	367	21,43	17,34	5,3	840	24,6	< 0,1
93 C8	5,4	1647	8,6	< 0,1	5,3	1353	< 0,05	< 0,1
93 C1	10,6	2,54	< 0,05	< 0,1	-	-	-	-

En premier lieu, il apparaît pour les échantillons bruts une agressivité importante du milieu, puisque les concentrations des cations Zn²⁺, Pb²⁺ et Cd²⁺ passés en solution sont beaucoup plus importantes que celles obtenues par les lixiviations aqueuses. La plupart des échantillons seront d'après ce test considérés comme toxiques.

En deuxième lieu, pour les échantillons ayant subi l'épreuve d'une sulfuration de 4 heures à 70°C deux remarques s'imposent. La première concerne l'inertage du plomb et du cadmium. En effet, aucun des échantillons traités ne témoignent de la présence significative de ces éléments dans le lixiviat, confirmant l'inertage de ces métaux. La deuxième concerne la présence en quantité importante de zinc dans le lixiviat.

L'hypothèse d'une solubilisation de ZnS même sous une forme amorphe ne peut être réellement envisagée puisque nous avons montré la solubilité très réduite de ZnS commercial.

On peut alors supposer que le réactif est non seulement actif sur la forme ZnO libre mais aussi partiellement sur ses formes combinées supposées imparfaitement formées. Ce point a déjà été constaté dans l'action des solutions concentrées d'acétate d'ammonium. Dans l'étude de la cinétique de sulfuration des différents déchets présentée aux chapitres IV et V, nous avons en effet constaté qu'une forme minéralogique du zinc, solubilisable par $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et très peu sulfurable voire non sulfurable pour certains échantillons, reste présente après sulfuration. La solution d'hydrogénéophtalate à chaud pourrait également solubiliser partiellement ce type de phase zincifère. Des attaques de 10 mn à ébullition des formes combinées ZnFe_2O_4 et $\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ préparées en laboratoire ont donné des quantités de zinc solubilisé de 4,38 mg.l^{-1} pour le ferrite et de 0,72 mg.l^{-1} pour la magnétite.

De plus, il n'est pas totalement exclu que les déchets contiennent du zinc métallique en faible proportion (jusqu'à 10% du zinc total selon une étude du CEBEDEAU [44]). Dans ces conditions de pH, nous avons pu constater que le métal se corrodait conduisant ainsi à des teneurs élevées en cation en Zn^{2+} dans le lixiviat.

Le test apparaîtrait donc comme trop sévère dans le contrôle de l'inertage.

IV - EXTENSION

Les tests de lixiviation à l'eau déminéralisée, normalisés ou non, pratiqués sur les déchets traités à 70°C par une solution de polysulfures de sodium Na_2S_4 1,6 M établissent la validité du procédé d'inertage.

Sur un plan scientifique, des études complémentaires peuvent être prévues. Tout en maintenant la performance du procédé, elles doivent porter sur plusieurs points importants :

- l'optimisation du volume et de la concentration de la solution de polysulfures en tenant compte de la teneur en métaux lourds réellement lixiviables car un excès de réactif risque d'introduire une autre forme de pollution, celle d'un relargage de produits soufrés. Cette quantification nécessite un test de lixiviation fiable. Des recherches complémentaires seront également menées dans ce sens. L'optimisation du rapport liquide/solide doit conduire à l'obtention d'un procédé de solidification/stabilisation qui devra prendre en compte le caractère boueux de certains déchets.

- choix de la température de travail qui va conditionner la durée de l'inertage. A ce stade de l'étude, la prise en compte des paramètres économiques (coût des réactifs et coût énergétique) ou technologiques (types de réacteurs, possibilités de filtration, circulation des déchets, débits...) est impérative. Seuls des personnels spécialisés de la profession pourront orienter notre étude pour définir un protocole industriel optimal.

- l'optimisation du rapport liquide/solide peut conduire jusqu'au cas extrême où la quantité de liquide devient négligeable. Nous abordons ici la possibilité de pratiquer des inertages par broyage réactif de mélanges déchet-soufre-agent basique. Cette voie mérite également d'être développée parallèlement à l'optimisation du procédé retenu.

- enfin, une dernière extension de la recherche concerne la possibilité de traiter les déchets chromiques grâce à notre réactif. Le problème du chrome hexavalent est abordé par les différents brevets japonais [28, 29, 30] qui témoignent d'une réduction des chromates CrO_4^- en hydroxyde de chrome (III). Nous avons à notre disposition un déchet référencé 93 C4, qui est

une boue résultant des traitements de décapage des aciers . Cet échantillon servira de support à cette exploration complémentaire.

CONCLUSION

Les coproduits sidérurgiques, issus de l'élaboration de l'acier, sont à 80% revalorisés. Parmi les 20% restant, deux millions de tonnes sont destinés chaque année à la mise en décharge. La majorité de ces déchets non-revalorisables nécessite un inertage préalable. En effet, l'arrêté ministériel du 18 Décembre 1992 relatif au stockage des déchets, les positionne dans la catégorie des déchets dangereux (en particulier les poussières d'aciérie électrique et de convertisseur AOD), en raison des seuils de toxicité imposés aux métaux lourds.

Actuellement, aucun procédé en France n'est apte à traiter avec efficacité ces déchets en bloquant la lixiviation des métaux lourds.

A l'inverse des nombreux procédés de solidification/stabilisation recensés dans la bibliographie, notre étude s'est portée vers un traitement chimique des déchets visant à transformer les formes minéralogiques zincifères, plombifères et cadmifères lixiviables en sulfures insolubles.

Les réactifs envisagés pour assurer cette sulfuration sont les polysulfures. Notre étude a permis de mettre au point la préparation de polysulfures obtenus, en solution par dismutation du soufre dans différents milieux basiques (NaOH , Ca(OH)_2 , Na_3PO_4 ou Na_2SiO_3) ou par broyage réactif entre le soufre élémentaire et la soude en pastilles. L'obtention de solutions très concentrées en milieu sodique est possible jusqu'à des valeurs de 4 ou 5 moles par litre.

Le contrôle du pouvoir sulfurant est pratiqué par dosage argentimétrique avec suivi potentiométrique en milieu tamponné de $\text{pH}=10$. Cette technique volumétrique, d'utilisation simple, est susceptible d'être opérationnelle en routine sur site industriel.

La relativement bonne stabilité des solutions concentrées de polysulfures rend possible leur stockage.

Une étude cinétique de la sulfuration des formes minéralogiques du zinc, élément métallique le plus problématique pour la sidérurgie, a démontré l'efficacité de ce traitement pour ZnCO_3 et ZnO qui sont quantitativement transformés en sulfure de zinc. La réactivité de S_4^{2-} sur le zinc métallique n'a pas été démontrée, tandis que les formes combinées du zinc aux oxydes de fer (ferrite et magnétites substituées) préparées en laboratoire apparaissent comme non sulfurables et par ailleurs non lixiviables.

Une deuxième étude cinétique, conduite sur un échantillonnage représentatif de coproduits sidérurgiques, a montré l'efficacité de la sulfuration. La zincite ZnO , composé zincifère majoritaire dans les déchets, est totalement transformée en ZnS . Le ferrite ou les magnétites ont une réactivité dépendante des conditions thermodynamiques dans lesquelles ils se sont formés. Ils peuvent être ainsi peu ou pas du tout réactifs vis à vis de S_4^{2-} en fonction du secteur de fabrication dont ils sont issus.

La réalité de l'inertage est mise en évidence par la pratique de tests de lixiviation normés (DIN 38-414 ou AFNOR X31-210). Tous les déchets bruts, refusés en décharge en raison de trop fortes teneurs en métaux lourds dans les lixiviats, ont passé avec succès les tests de lixiviation après un traitement d'inertage par Na_2S_4 .

Le traitement de sulfuration, praticable à température ambiante pour un temps de réaction d'une dizaine d'heures, l'est également à température plus élevée. Le temps de réaction à 70°C est ramené à deux heures, temps de séjour compatible avec la stabilité des polysulfures à cette température.

A présent, notre travail doit s'orienter, avec la collaboration de personnes spécialisées, vers l'optimisation d'un procédé avec ou sans chauffage en tenant compte du coût économique et des technologies à mettre en oeuvre pour aboutir le plus rapidement possible à la mise en place d'un pilote industriel.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Elio F. Arnélia P.E, Leslie J. Blythe, *Chemical Engineering*, Février 1990, 92 - 102.
- [2] Collège européen de technologie: "*Traitement des effluents liquides industriels*" 28-29 Mars 1991.
- [3] *Les cahiers de l'express*, n°15, 18 - 23, Mai 1992.
- [4] C. Abdelouahab, H. Ait-Amar, T.Z. Obretenov, A. Gaid, *Revue internationale des sciences de l'eau*, Vol. 3, n°2, mai 1987, 33-40.
- [5] JP. Brun, *Procédés de séparation par membranes*, ed. MASSON 1989.
- [6] *Sciences et vie*, n° 895, 105, Avril 1992.
- [7] S. Maraval, D. Mathurin, J. Veron et M. Murat, *Environnement & Technique/info-déchets*, n°121, Novembre 1991, 31-34.
- [8] CS. Poon, CJ Peters, R. Ferry, *Effluents and Water Treatment Journal*, Novembre 1993, 451-459.
- [9] Edwin F. Barth, *Journal of Hazardous Materials*, 24(1990), 103-109.
- [10] L. Weitzman, *Journal of Hazardous Materials*, 24(1990), 157-168.
- [11] S.J.T Pollard, D.M Montgomery, C.J Sollars and R. Perry, *Journal of Hazardous Materials*, 28 (1991), 313-327.
- [12] S. Daniali, *Journal of Hazardous Materials*, 24(1990) 225-230.
- [13] *Brevet d'invention n° 75 24469*.
- [14] Robert W. Christy, *Water Environment & Technology*, n° 4, Avril 1990, 56-61.
- [15] *Brevet J 57132582*.
- [16] *Brevet n° 0 493 217 A1*.
- [17] J. Joachim, H. Jodelt, C. Wickert, *Revue ABB*, Mars 1991, 29-34.
- [18] R. Pazdej, *Le four à microondes et ses applications pour l'inertage des déchets*, Fiche SD 1. n° 8/93
- [19] M. Murat et P. Schmutz, *Environnement & Technique/info-déchets*, n°122, Decembre 1992 46 - 47.
- [20] M. Maes, *La maitrise des déchets industriels*, ed. P. JOHAMET.
- [21] P. Pichat, *Environnement & Technique/info-déchets*, n° 127, Juin 1993, 45-47.
- [22] A.F. Zech, *Laitier de hauts-fourneaux*, n° 55, Janvier 1984, 41-48.

- [23] *Informations Chimie*, n° 184, Décembre 1978, 133-136
- [24] R.Pazdej, *Caractérisation des déchets par tests de lixiviation*, Rapport de vigie technique RI/L 95 Octobre 1992.
- [25] R.Pazdej, *Les déchets sidérurgiques*, RFP/L 50, Juin 1993.
- [26] C.Gleitzer et J.Cases, *Valorisation des boues d'épuration secondaire des gaz de haut-fourneau et des poussières d'aciérie électrique. Récupération du plomb et du zinc*, Rapport de fin d'étude, CECA n° 7254-29-317, 1980.
- [27] D.Ravaine, A.Ziebel, *Analyse des phases du zinc dans les coproduits sidérurgiques*, LAB 79 - N.46 Octobre 1979.
- [28] *Brevet Daïdo Tokushuko KK*, J 59 07 3091 du 07.03.1981.
- [29] *Brevet Daïdo Tokushuko KK*, J 56 02 2483 du 25.04.1984.
- [30] *Brevet Daïdo Tokushuko KK*, J 60 01 1254 du 21.01.1985.
- [31] G.Charlot, *Les réactions chimiques en solution*, Ed.MASSON 1969
- [32] W.F.Giggenbach, *Inorganic Chemistry*, 1972, Vol 11 n°26, 1201-1207
- [33] G.Charlot, *Chimie analytique quantitative Tome I*, ed. MASSON 1974
- [34] Giovanni Piccardi, Roberto Udisti, Paola Cellini-Legittimo, *Mikrochimica Acta [Wien]* 1989, III, 7 - 16.
- [35] P.Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale Tome XIII premier fascicule*, ed. MASSON 1960.
- [36] G.Charlot, *Chimie analytique quantitative Tome II*, ed.MASSON 1974
- [37] P.Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale Tome IV*, ed. MASSON 1958.
- [38] R.Steudel, G.Holdt, R.Nagorka, *Z.Naturforsch*, 41b, 1519-1522 (1986)
- [39] A.Teder, *Acta Chem.Scand*.25, 1722 (1971)
- [40] M.Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, ed. GAUTHIER-VILLARS 1963
- [41] M.Laffite, F.Rouquérol, *La réaction chimique Tome II*, ed. MASSON 1991.
- [42] F.Humbert, *Comportements comparés des oxydes de fer libres et des ferrites de zinc dans les réactions d'échange de particules O²⁻ et Cl⁻. Application à la valorisation des déchets sidérurgiques*, Thèse de 3^{ème} cycle, Nancy, Juillet 1983.

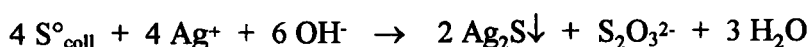
- [43] CEBEDEAU, *étude de la mise en solution de composés difficilement solubles du zinc et du plomb des déchets sidérurgiques*, projet de rapport final Septembre 1991.
- [44] J.L. Vignes, *Données industrielles, économiques, géographiques sur des produits inorganiques et métaux*, Ed. CENTRE DE RESSOURCES PEDAGOGIQUES EN CHIMIE ECONOMIE ET INDUSTRIE 5^{ème} édition 1993.
- [45] R.Perrin et J.P.Scharff, *Chimie industrielle Tome 1*, ed. MASSON 1993.
- [46] AFORSID, *Hauts-fourneaux*, Ed.Inter-Impression METZ 1974.
- [47] A.Avoundogba, *Les rejets sidérurgiques*, Rapport de stage de Maîtrise Mesure et Contrôle Université de Metz Juin 1994.
- [48] H.Lecompte, *Cours d'aciérie*, Editions de la Revue de la Métallurgie 1962.
- [49] D.Rivet, *L'acier et l'industrie sidérurgique*, Ed. Presses Universitaires de France 1978.
- [50] *Deutsche Norm DIN 38-414*, Octobre 1984.
- [51] *Journal officiel des Communautés européennes*, N° C 190/12 du 22 Juillet 1991
- [52] *Normalisation Française X31-210*, Décembre 1992.
- [53] G.Jecko, J.Raguin, *Simulation des interactions entre crassiers et eau de pluie*, LECES Fevrier 1979.
- [54] G.Jecko et A.Ziebel, *Analyse des phases du plomb et du zinc de poussières de four électrique*, IRSID LAB 77 - N.67 Décembre 1977.
- [55] R.Pointeau et J.Bonastre, *Eléments de polarographie*, ed. MASSON 1970.

ANNEXES

ANNEXE 1

Etude de la réaction responsable de la troisième inflexion

Le dosage argentimétrique des polysulfures, mis en place dans le chapitre II, laisse apparaître un troisième point d'inflexion dû, selon notre hypothèse, à la dismutation du soufre dans le milieu, dismutation provoquée par les ions Ag^+ . Cette réaction peut s'écrire :

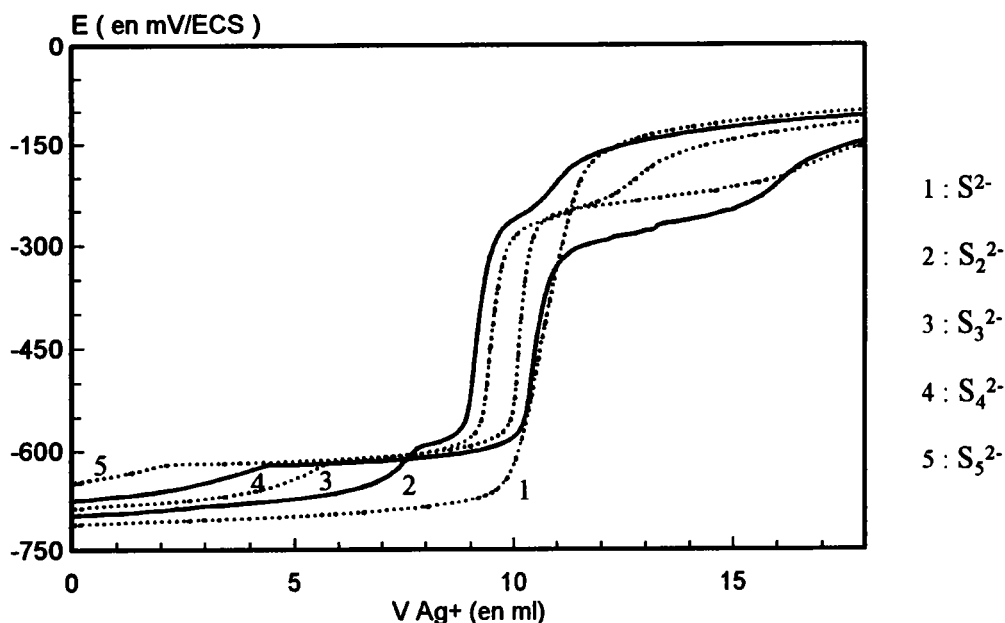


Pour vérifier expérimentalement cette hypothèse, nous avons préparé des polysulfures à x déterminé afin de connaître l'évolution de la troisième inflexion avec la valeur de x .

Les polysulfures sont préparés par broyage, dans un mortier en porcelaine, de mélanges $\text{S}^{\circ}-\text{Na}_2\text{S}$, $9\text{H}_2\text{O}$ en conservant fixe la masse de sulfure de sodium et en augmentant celle de soufre élémentaire afin d'obtenir des composés ayant une valeur de x comprises entre 2 et 5. Le résultat de ce broyage est solubilisé dans 60 ml du tampon ammoniacal utilisé pour pratiquer le dosage. La solution ainsi obtenue est dosée par argentimétrie dans les conditions suivantes.

Le dosage est pratiqué en mode incrémentiel. La burette EBX-3 délivre des volumes de réactif titrant compris entre 0.08 ml et 0.1 ml en fonction des variations de potentiel enregistrées par le couple d'électrodes. Après chaque addition, le TT-Processus2 temporise, pour un minimum de 30 secondes, s'il enregistre des fluctuations du potentiel mesuré inférieures 1 mV et pour une durée maximale de 180 s, lorsque le potentiel reste instable. Dans ces conditions, le dosage est très long et nécessite d'être pratiqué sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation des sulfures et des polysulfures. Les courbes obtenues sont présentées sur la figure 1.

Figure 1 : Courbes de dosage argentimétrique de S^{2-} , S_2^{2-} , S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-}



La principale difficulté de cette étude résulte du caractère très hygroscopique du sulfure de sodium qui peut entraîner des erreurs de pesée, surtout sur des quantités aussi faibles que celles utilisées ici (60 mg). Néanmoins, pour chaque courbe de titrage, on relève les volumes équivalents V_1 , V_2 , V_3 et on calcule x à partir du rapport V_1/V_2 . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I : Volumes équivalents et valeurs de x pour les différents polysulfures dosés

Polysulfure	V_1	V_2	V_3	x
S_2^{2-}	7.73	9.4	10.96	1.71
S_3^{2-}	5.76	9.78	12.84	2.64
S_4^{2-}	4.38	10.56	16.06	3.34
S_5^{2-}	2.04	10.4	16.74	4.21

On constate un écart de plus d'un millilitre entre les différents volumes équivalents V_2 qui devraient être théoriquement tous égaux en raison d'une pesée de sulfure de sodium identique. Ces écarts, dus à la pesée de ce composé, se répercutent sur les valeurs expérimentales de x qui sont systématiquement inférieures à celles attendues.

Si on considère la dismutation du soufre colloïdal en sulfure d'argent et thiosulfate, les différents points d'inflexion doivent vérifier la relation

$$V_3 - V_2 = 2 (V_2 - V_1) \quad (1)$$

La comparaison entre les différences de volumes figure dans le tableau II.

Tableau II : Différence des volumes $V_2 - V_1$ et $V_3 - V_2$ pour les différents dosages

Polysulfure	$V_2 - V_1$	$V_3 - V_2$
S_2^{2-}	1.67	1.56
S_3^{2-}	4.02	3.06
S_4^{2-}	6.18	5.5
S_5^{2-}	8.36	6.34

Ces résultats ne vérifient pas la relation (1) et il est difficile de définir, à la vue de ce tableau, une évolution logique du volume V_3 avec le taux de polysulfuration. On peut uniquement constater que le troisième point équivalent est bien lié à la quantité de soufre colloïdal produit au cours de la deuxième réaction de dosage.

Cette réaction n'est probablement pas quantitative à 100% en raison d'une adsorption des colloïdes de soufre sur les grains de sulfure d'argent. La réactivité de ce soufre colloïdal a été mis en évidence de la façon suivante. Nous avons provoqué la dismutation de thiosulfate de sodium en milieu acide, à chaud afin d'éliminer le sulfure d'hydrogène H_2S formé. Le soufre colloïdal ainsi préparé a été ramené en milieu tampon ammoniacal afin de tenter un dosage argentimétrique du soufre produit. Le potentiel de départ pris par les électrodes ne correspond pas à celui d'une solution de sulfures, démontrant ainsi l'élimination totale de H_2S . L'allure de la courbe obtenue n'est pas exploitable, mais on observe l'apparition de microparticules de sulfure d'argent au cours du dosage.

Le troisième point d'inflexion est bien dû à la réactivité des colloïdes de soufre, produits de la réaction de dosage de S_5^{2-} . Cette réaction, non totalement quantitative, ne permet pas de formuler une relation entre le volume équivalent V_3 et valeur de x .

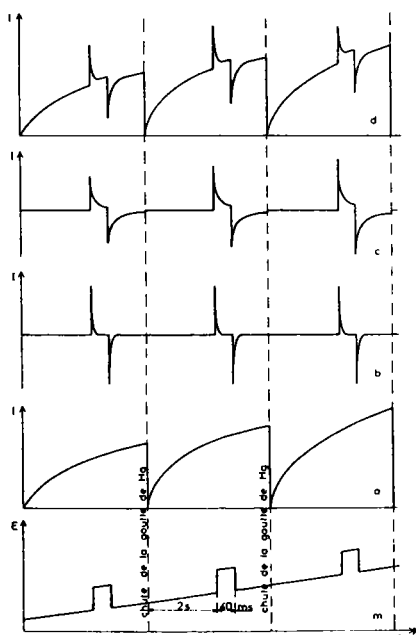
ANNEXE 2

Technique polarographique de dosage des métaux lourds

La technique polarographique mise en oeuvre pour doser les ions Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} est la polarographie à impulsions d'amplitude constante avec détection différentielle du courant (DPP). Dans ce cas [55], l'intensité qui traverse l'électrode a trois composantes (figure 1). La première (a) est due à la variation linéaire du potentiel imposé. La seconde (b) est la composante capacitive due à l'impulsion et la troisième (c) est la composante faradique due à cette même impulsion. Les deux premières composantes du courant peuvent être éliminées, la composante (a) au moyen de dispositifs électroniques, la composante (b) en ne mesurant l'intensité que sur une courte période en fin de vie de la goutte c'est-à-dire au moment où cette composante est devenue négligeable. Par un double échantillonnage du courant, on obtient une courbe qui correspond à la dérivée des polarogrammes classiques avec une élimination quasi-totale de l'effet capacitif.

Les techniques impulsionsnelles en polarographie comptent parmi les méthodes les plus sensibles de détermination directe de concentrations et sont parfaitement adaptées à l'analyse de traces. Dans les meilleures conditions, on peut détecter des concentrations de $5 \cdot 10^{-7}$ moles.l⁻¹ en composé réductible.

Figure 1 : Composantes du courant en DPP



- m) tension appliquée
- a) courant dû à la tension lentement variable
- b) courant capacitif
- c) courant faradique
- d) courant total

L'appareillage utilisé au LEM est un analyseur polarographique EGG Modèle 384-1 relié par liaison RS 232 à un micro-ordinateur utilisé pour le transfert des fichiers.

La cellule est constituée d'un montage à trois électrodes :

- électrode de travail à gouttes de mercure
- électrode auxiliaire de platine
- électrode de référence $\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ, \text{Cl}^-$

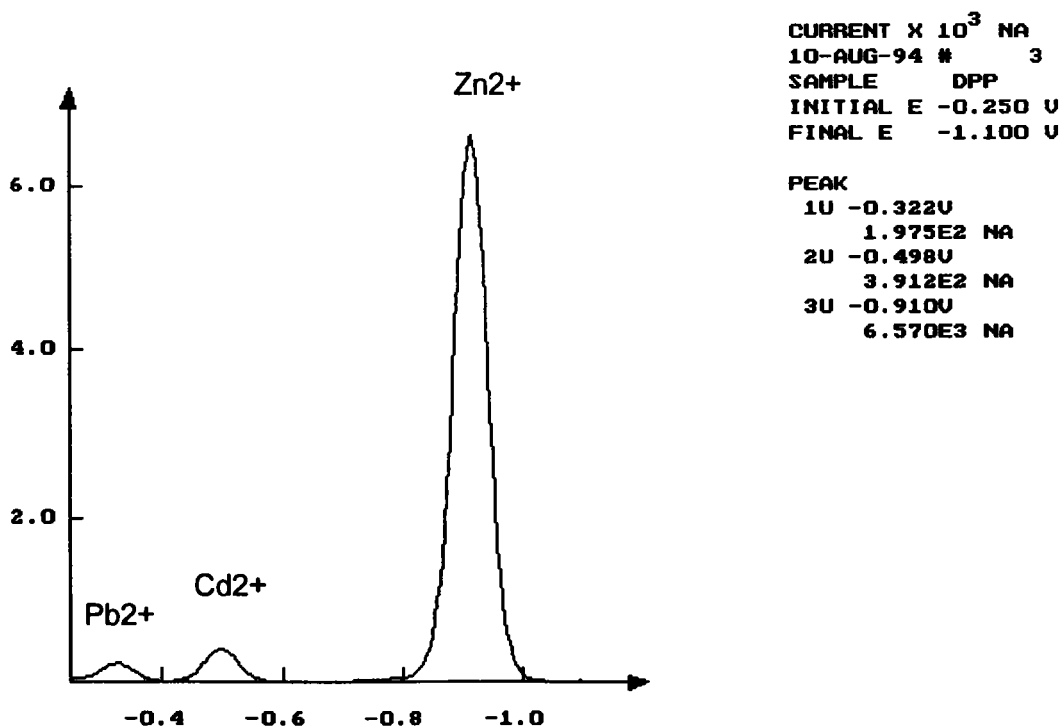
Les caractéristiques de l'exploration en potentiel sont les suivantes :

- balayage de potentiel de $-0,25 \text{ V}$ à $-1,1 \text{ V}$ par rapport au système $\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ, \text{Cl}^-$
- vitesse de balayage : 4 mV.s^{-1}
- hauteur d'impulsion : $0,05 \text{ V}$
- temps de goutte : 1 s

La cellule est dégazée à l'argon pendant 300 secondes avant d'effectuer la mesure.

Les signaux se développent sous la forme de pics centrés sur $-0,9 \text{ V}$ pour le zinc, $-0,3 \text{ V}$ pour le plomb et $-0,5 \text{ V}$ pour le cadmium. La hauteur d'un pic, exprimée en nanoampères, est proportionnelle à la concentration de l'espèce réductible. Un exemple de polarogramme est présenté sur la figure 2.

Figure 2 : polarogramme d'un mélange Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} obtenu en milieu tampon $\text{pH} = 4$

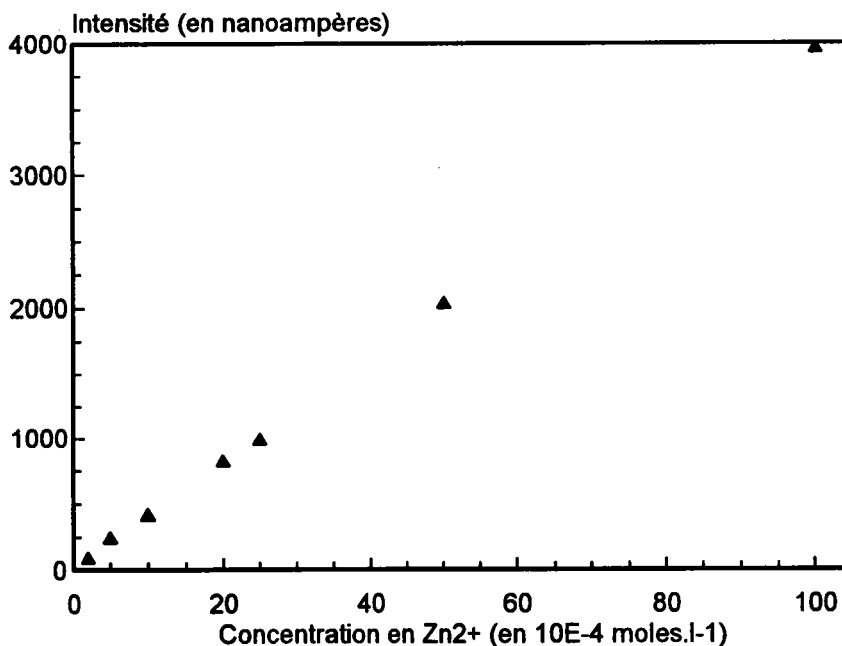


Deux techniques sont utilisables pour relier l'intensité des signaux de réduction à la concentration de l'espèce réduite.

* la technique des ajouts dosés qui consiste à tracer le polarogramme de la solution à doser, puis à pratiquer un ajout d'une solution étalon pour comparer les hauteurs de pic obtenus. Nous avons appliqué cette méthode aux solutions les moins concentrées en métaux lourds en pratiquant la mesure sur 5 ml de solution acidifiée par 200 μ l d'acide chlorhydrique 2,5 M pour obtenir un électrolyte 0,1 M en HCL.

* l'établissement d'une droite d'étalonnage $I = f |M^{2+}|$ en mesurant la hauteur du pic de réduction obtenu pour différentes solutions de M^{2+} de concentrations connues. Les solutions à doser sont soumises à la mesure en gardant rigoureusement les mêmes paramètres opératoires. La relation entre concentration et intensité du signal est parfaitement linéaire comme le montre la droite d'étalonnage obtenue dans le cas du zinc (figure 3).

Figure 3 : Droite d'étalonnage utilisée pour le dosage polarographique de Zn^{2+}



Cette dernière technique, que nous avons utilisé dans la plupart des cas, présente l'avantage de réduire les temps d'analyse puisqu'une seule exploration est effectuée au lieu de deux ou trois pour la technique d'ajouts dosés.

ANNEXE 3

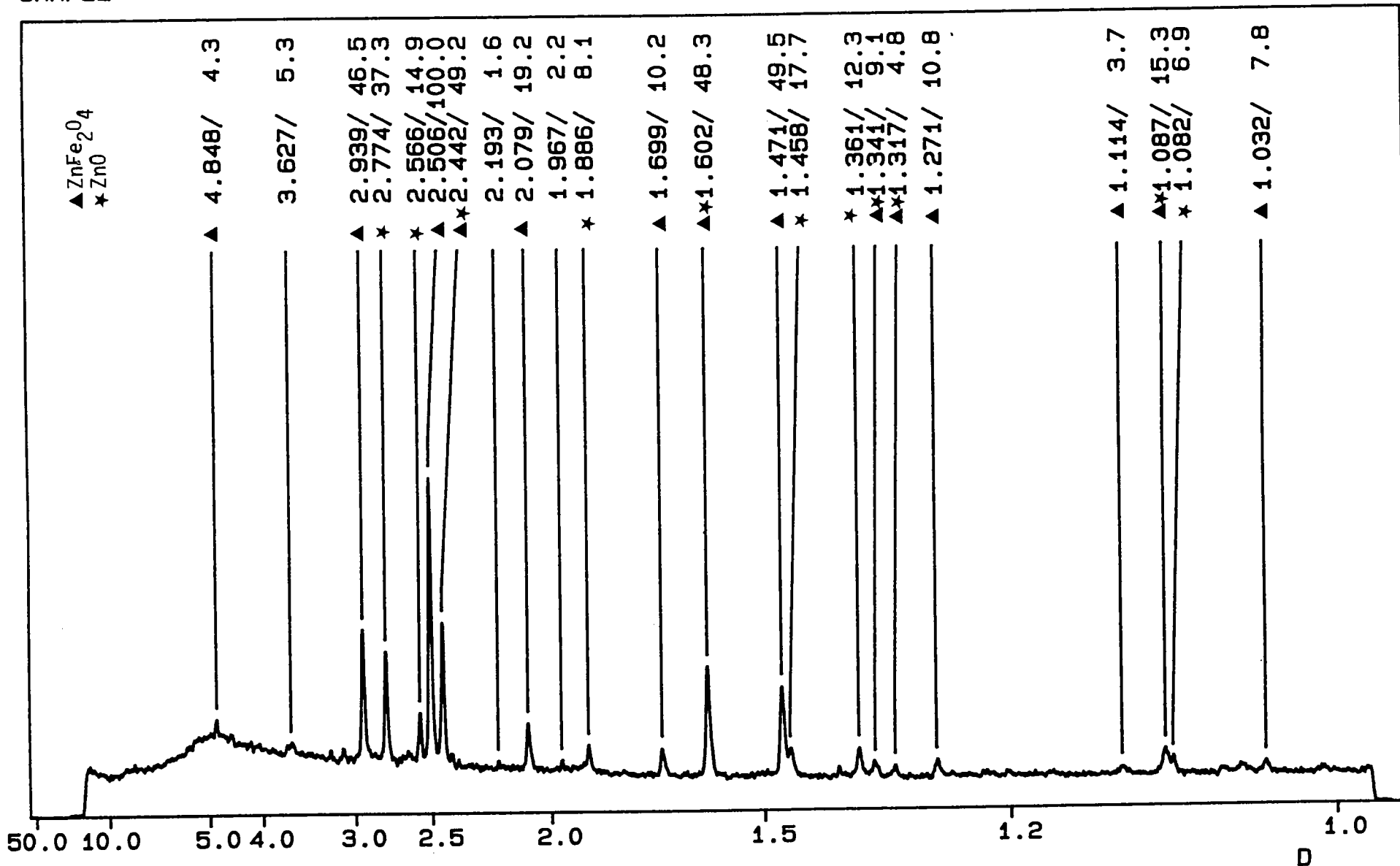
Clichés de diffraction des différents échantillons sidérurgiques

D I F F R A C T I N E L
S A M P L E

L I N Y - M A X =

92 C2
2000.00 THRESHOLD:

I N E L
0.00% SMOOTH: 2/1



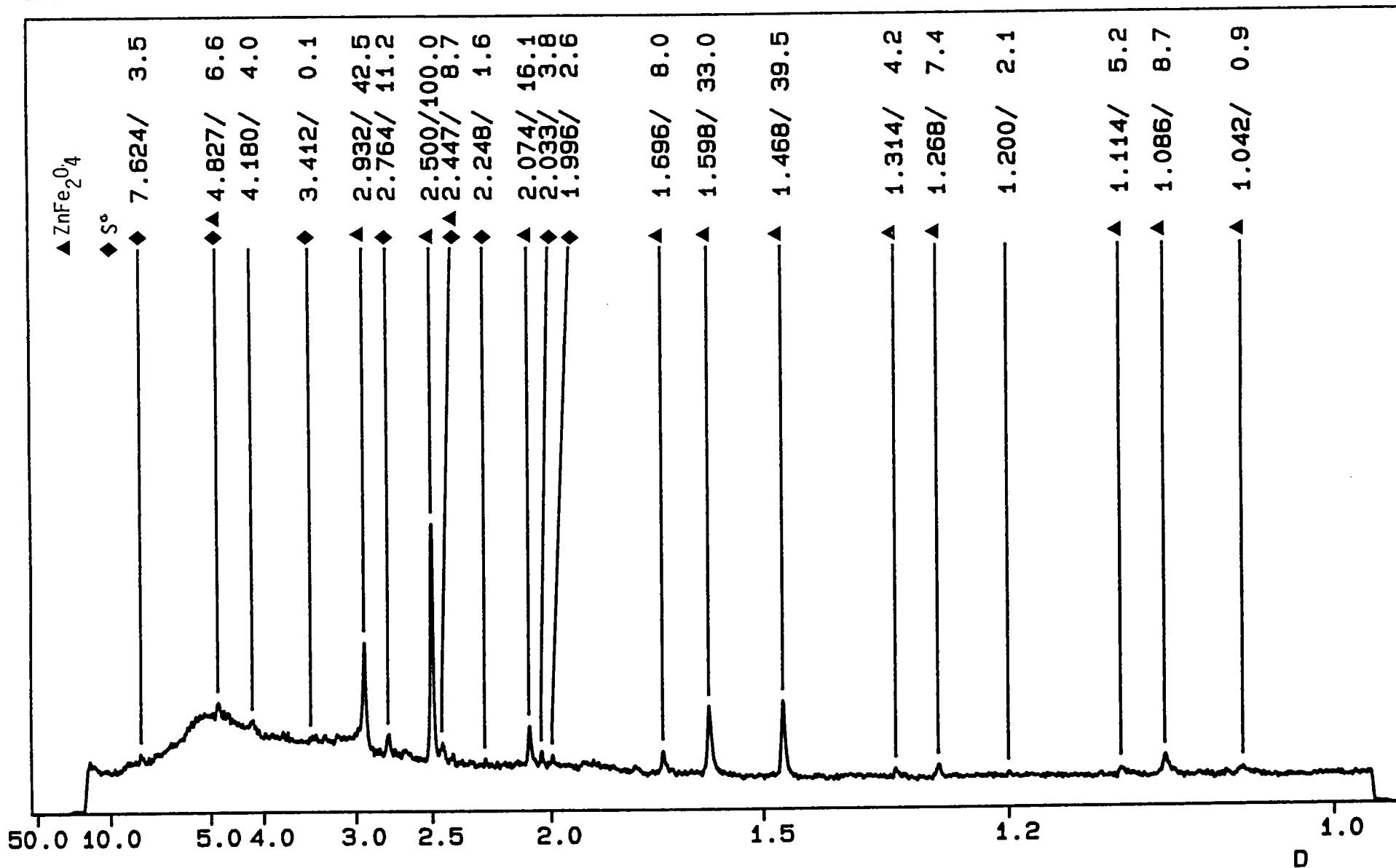
CALIBRATION: kclnew.CAL

LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=19/ 7/94 23: 52, T= 5310.SEC

D I F F R A C T I N E L
S A M P L E

92 C2 180 h froid
L I N Y - M A X = 2000.00 T H R E S H O L D :

I N E L
0.00% S M O O T H : 2 / 1



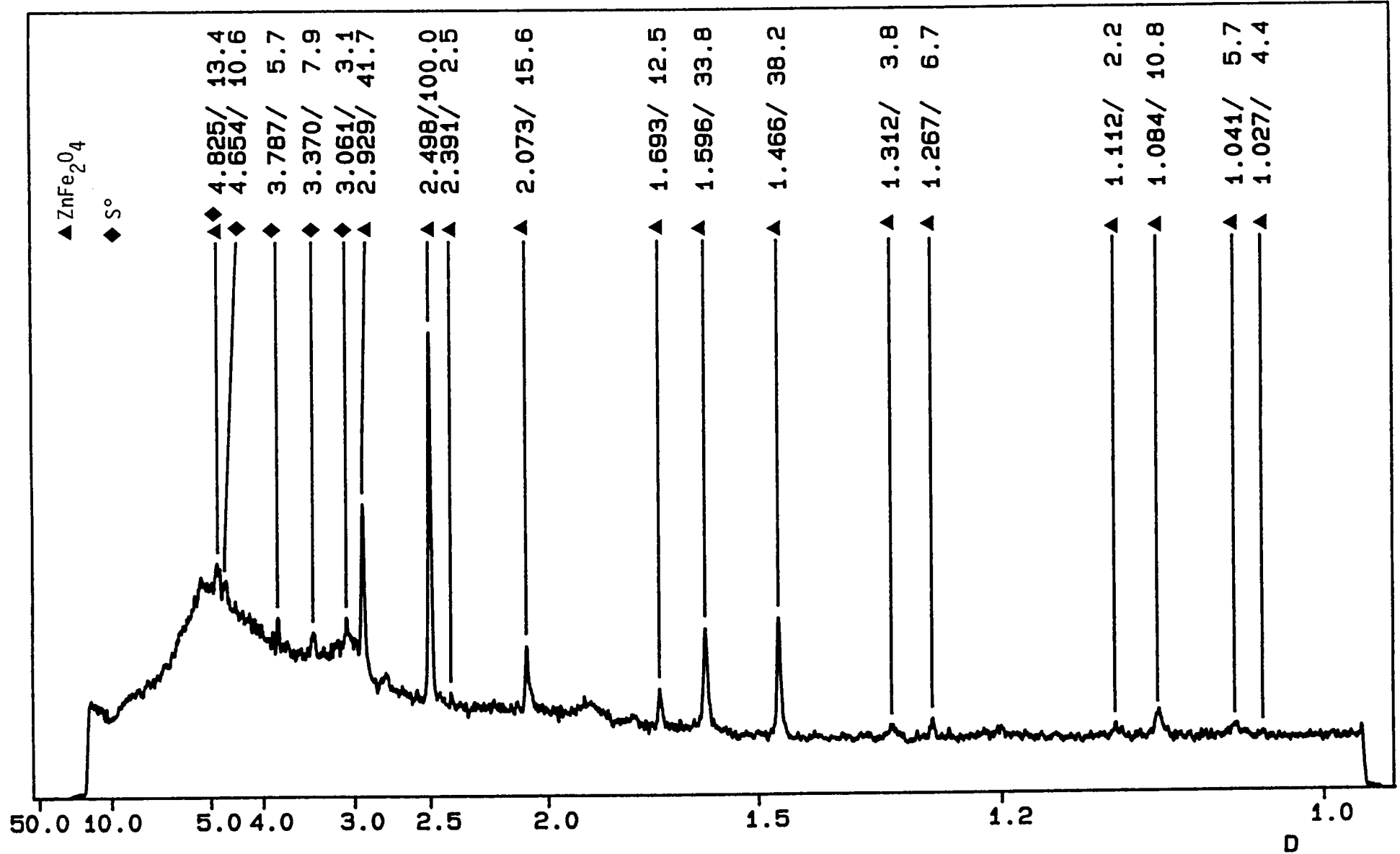
CALIBRATION: kc1new.CAL

LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=20/ 7/94 21: 21, T= 5300.SEC

D I F F R A C T I N E L
S A M P L E

92 C2 48 h 70 C
L I N Y - M A X = 1000.00 T H R E S H O L D : 0.00% S M O O T H : 2 / 1

I N E L



CALIBRATION: kclnew.CAL
LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=21/ 7/94 17:13, T= 5300.SEC

D I F F R A C T I N E L

92 C1

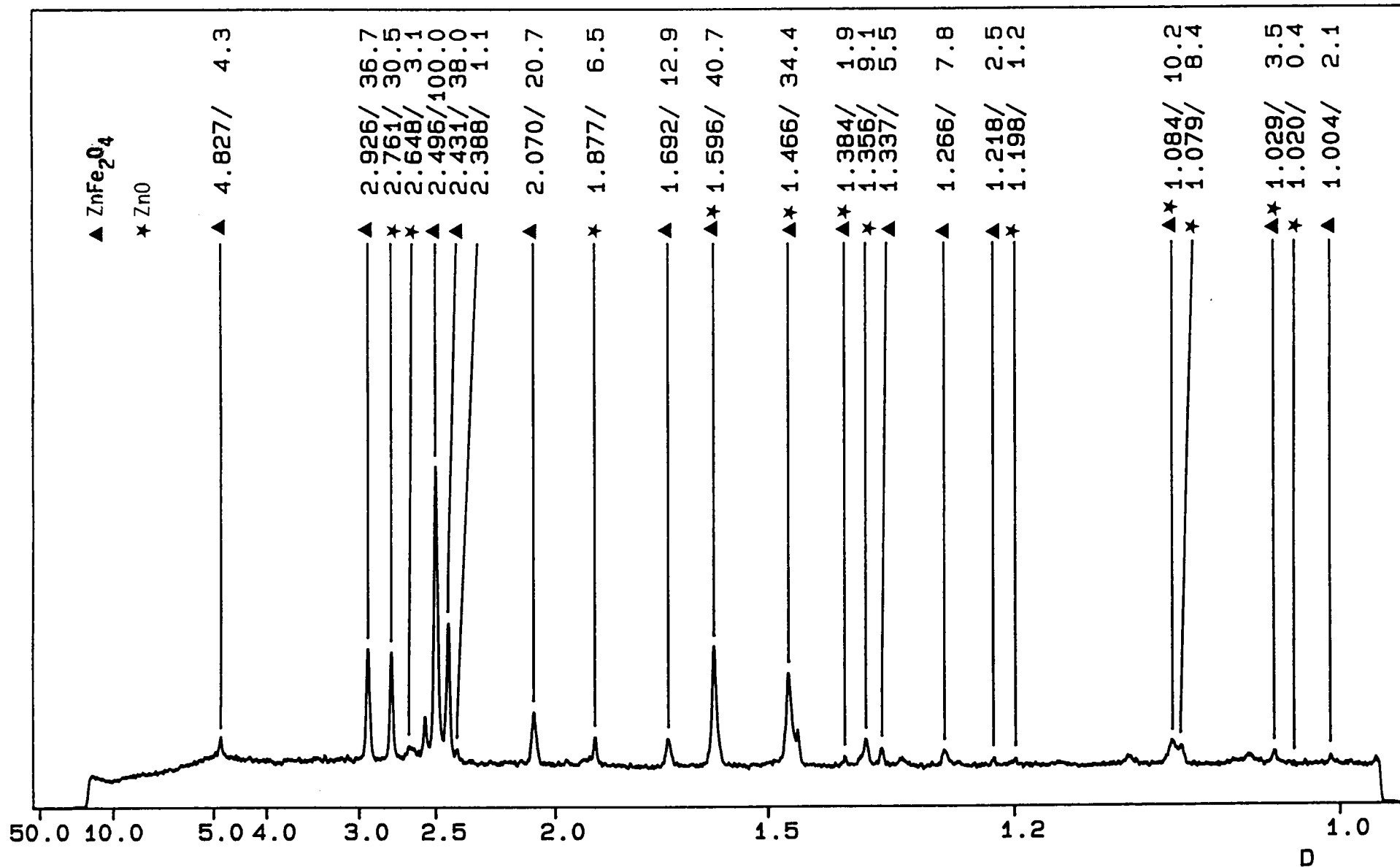
I N E L

SAMPLE

LIN Y-MAX=

3000.00 THRESHOLD:

0.00% SMOOTH: 2/1



CALIBRATION: kc1new.CAL

LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=21/ 7/94 21: 54, T= 5300.SEC

D I F F R A C T I N E L
S A M P L E

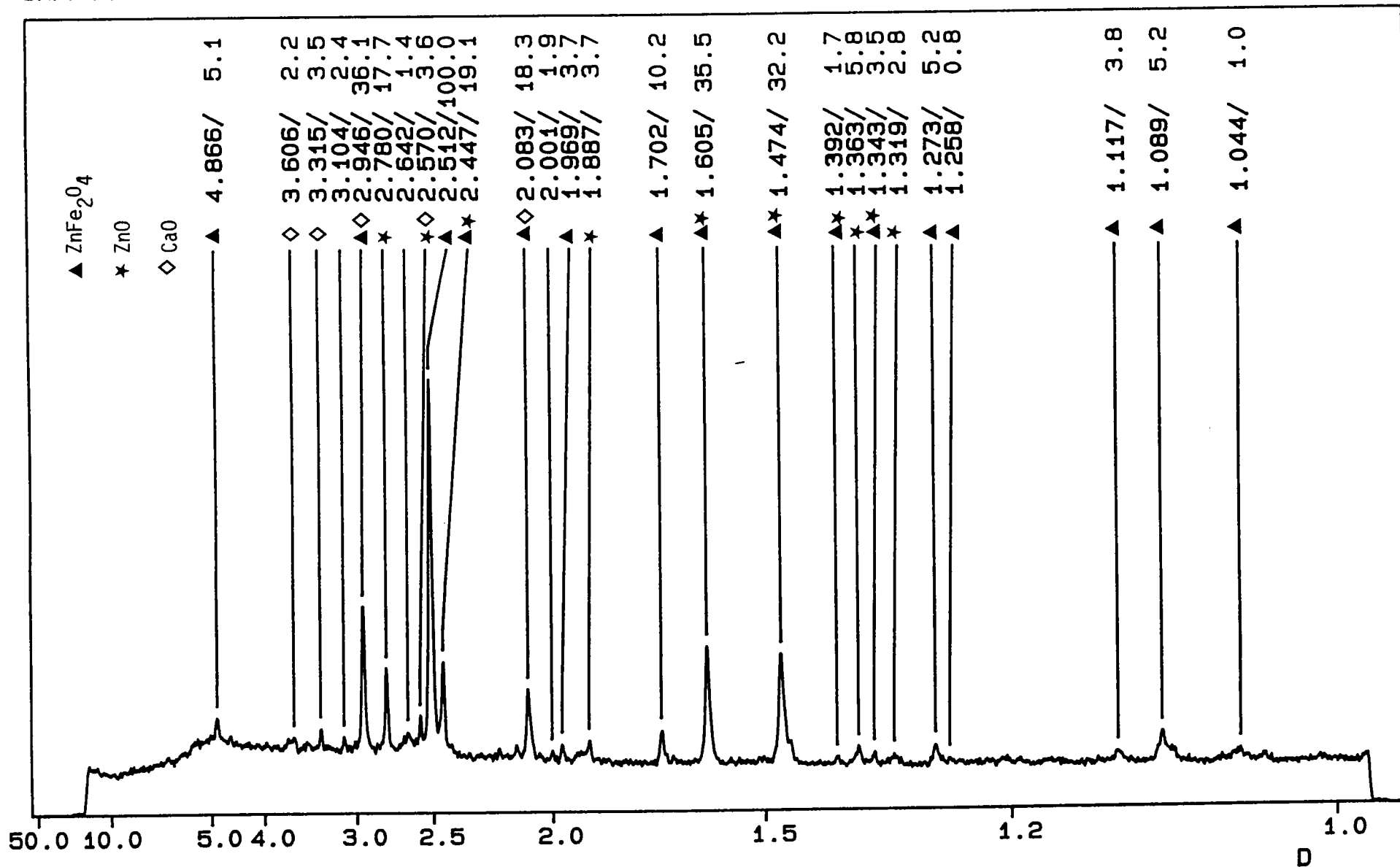
93 C7

I N E L

L I N Y - M A X =

2000.00 T H R E S H O L D :

0.00% S M O O T H : 2 / 1



CALIBRATION: kc1new.CAL

LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=25/ 7/94 17: 0, T= 5300.SEC

D I F F R A C T I N E L
S A M P L E

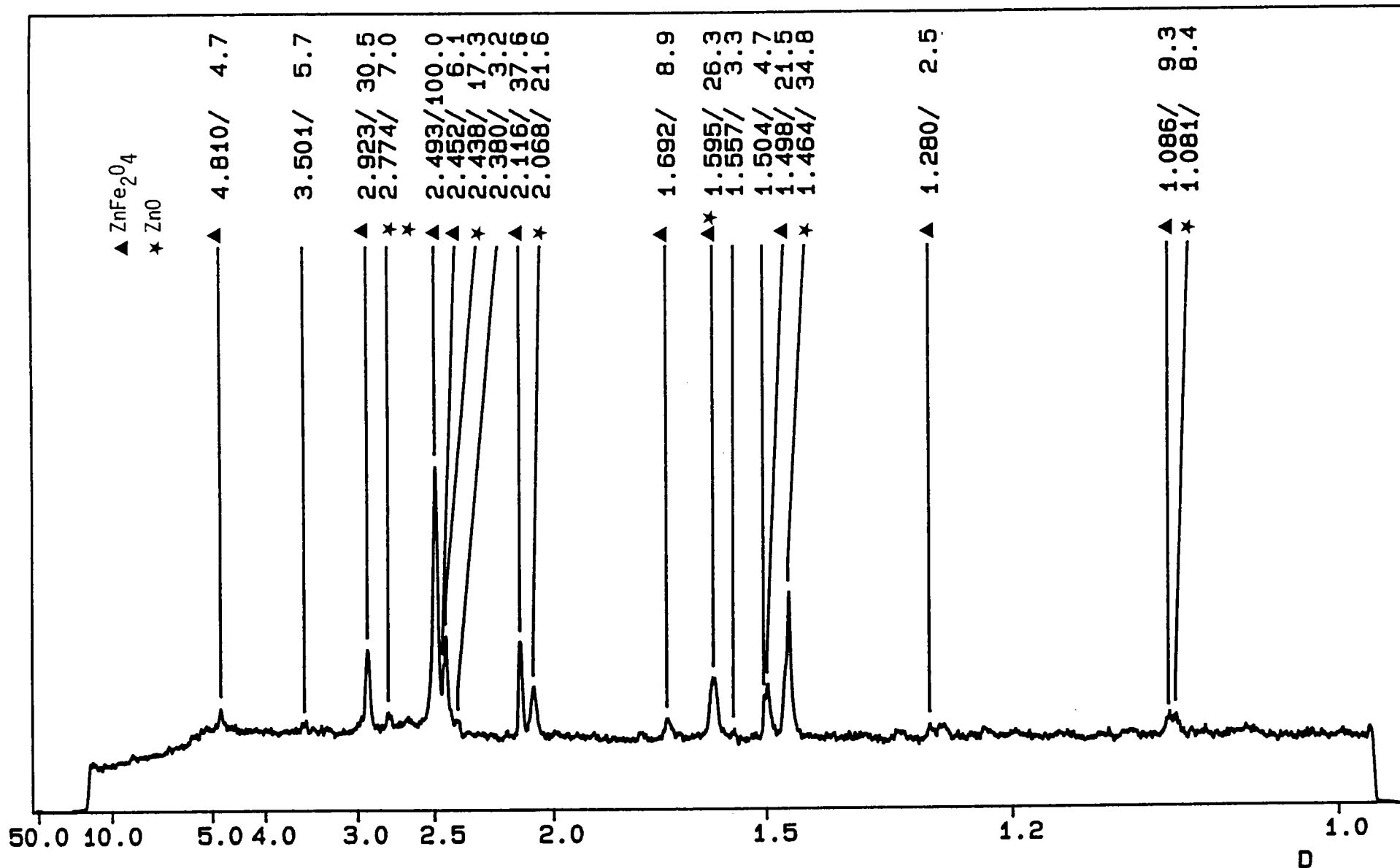
L I N Y - M A X =

93 C8

I N E L

2000.00 THRESHOLD:

0.00% SMOOTH: 2/1



CALIBRATION: kclnew.CAL

LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=31/ 7/94 21: 32, T= 5268.SEC

D I F F R A C T I N E L
S A M P L E

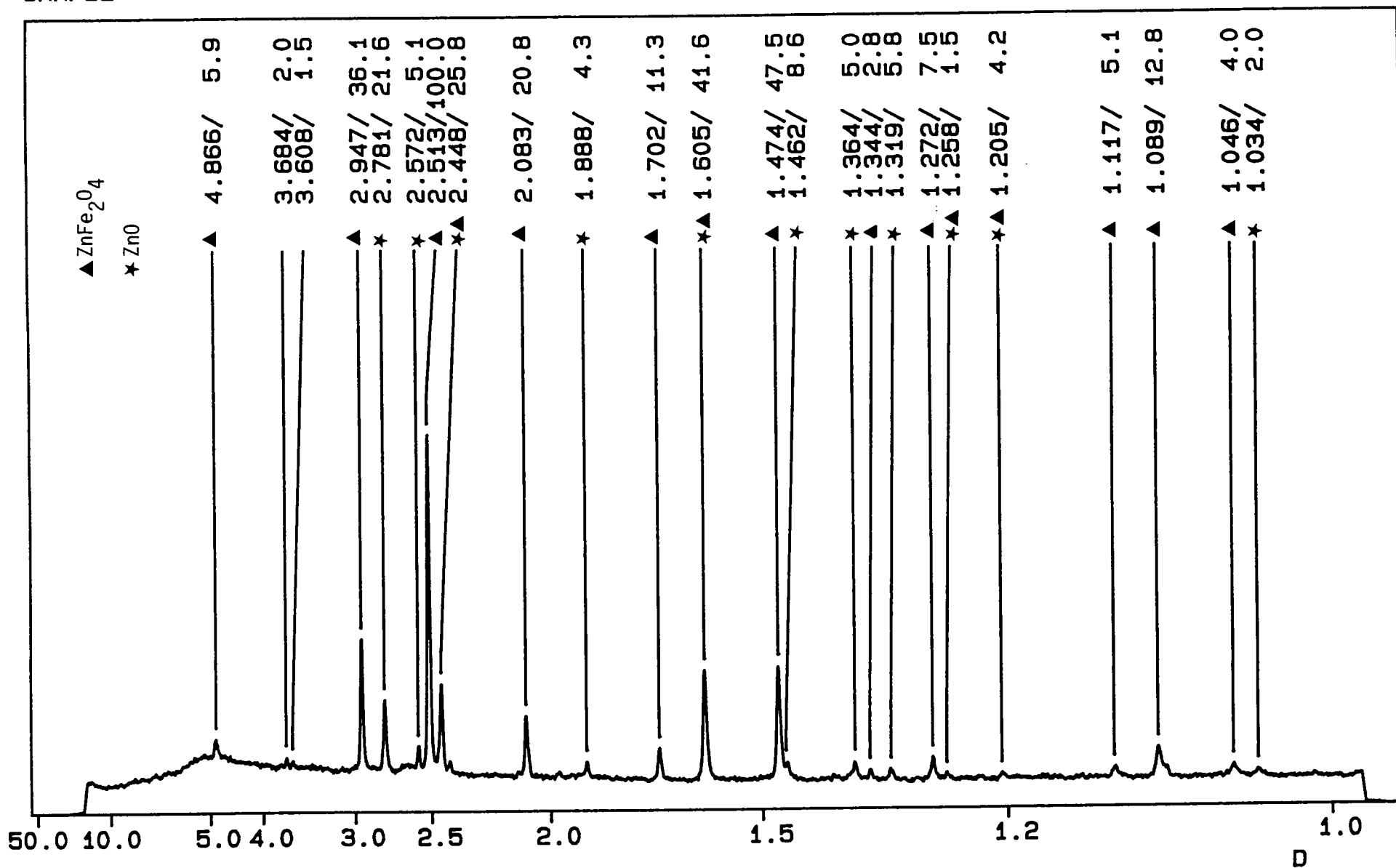
93 C10

I N E L

L I N Y - M A X =

3000.00 T H R E S H O L D :

0.00% S M O O T H : 2 / 1



CALIBRATION: kc\new.CAL

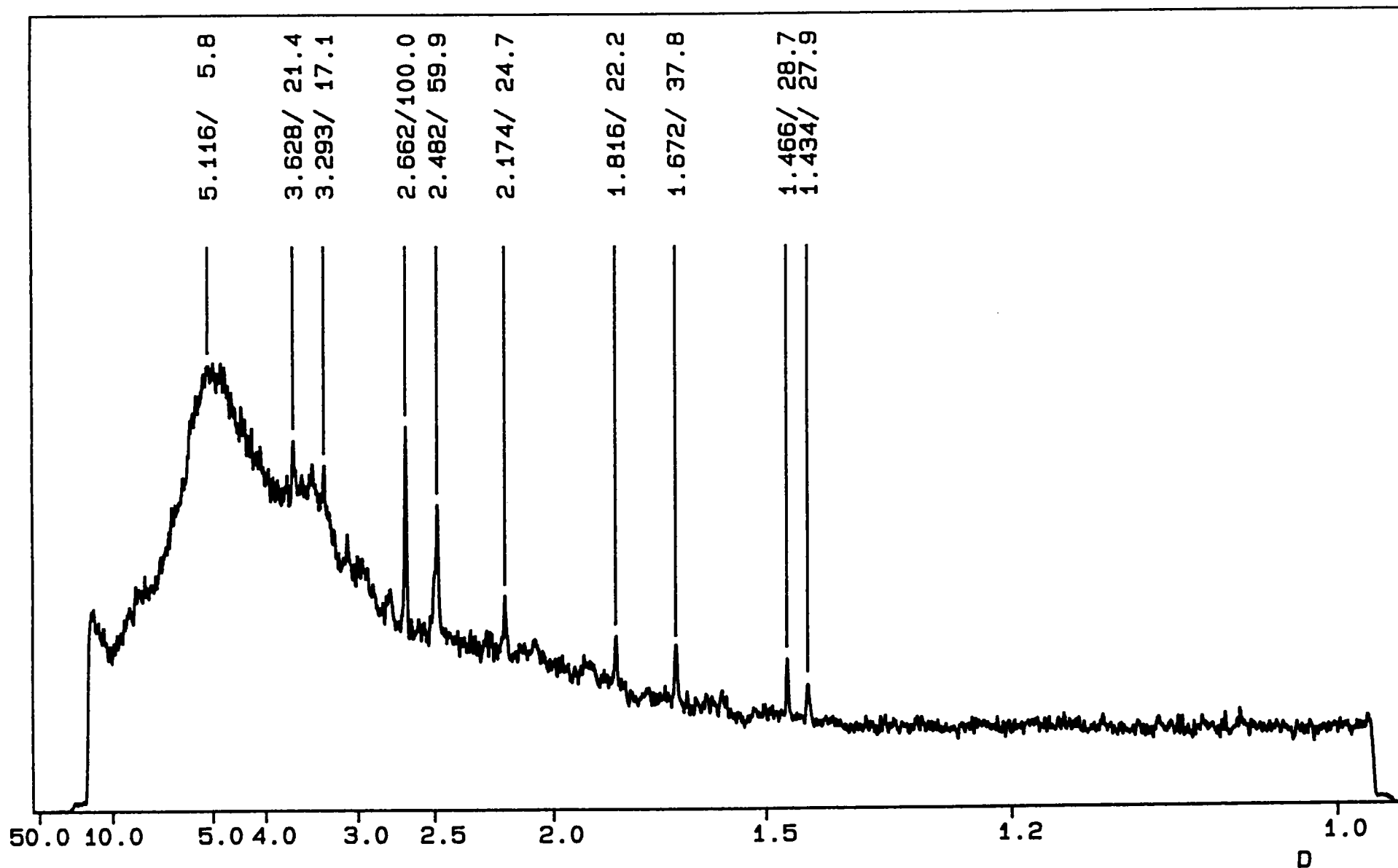
LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=26/ 7/94 17: 9, T= 5300.SEC

D I F F R A C T I N E L
S A M P L E

L I N Y - M A X =

92 C12
500.00 THRESHOLD:

I N E L
0.00% SMOOTH: 2/1



CALIBRATION: kclnew.CAL

LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=31/ 7/94 23: 32, T= 5287.SEC

D I F F R A C T I N E L

SAMPLE

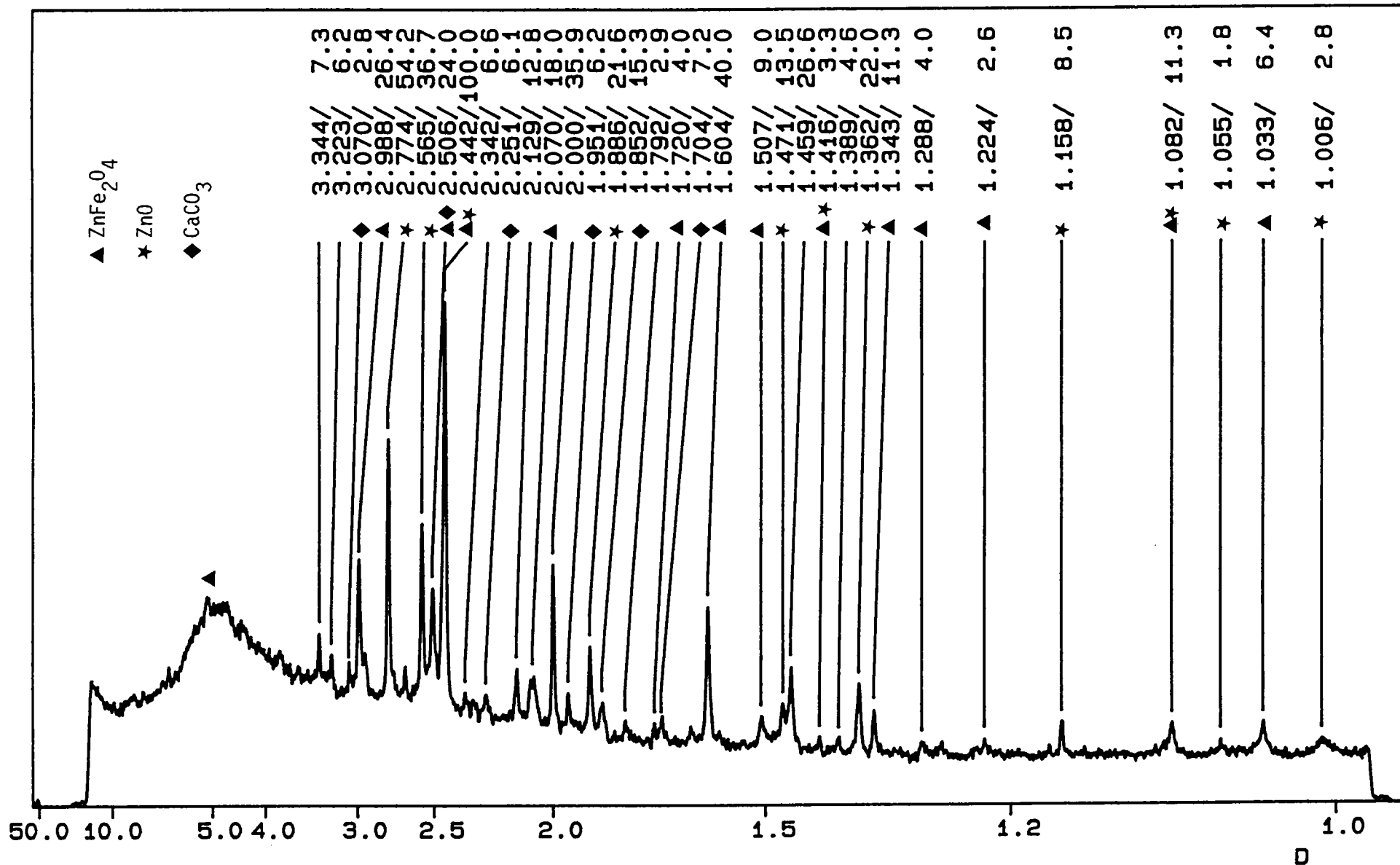
LIN Y-MAX=

93 C1

800.00 THRESHOLD:

I N E L

0.00% SMOOTH: 2/1



CALIBRATION: kclnew.CAL

LAMBDA= 1.7889700 A, U= 0.00 KV, I= 0.00 MA, DATE=31/ 7/94 18:16, T= 5287.SEC