

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement

Groupe de Recherche Eau Sol Environnement

Thèse N° 2009/50

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Eau, Sol, Environnement

Présentée et soutenue par

Priscilla PAREUIL

Le 23 octobre 2009

Etude du comportement à la lixiviation d'un laitier manganifère issu de la valorisation des piles alcalines & salines

Directeurs de thèse : Jean-Claude BOLLINGER, François BORDAS & Emmanuel JOUSSEIN

Jury :

Rapporteurs

Vojtěch ETTLER	Professeur, Université Charles de Prague
Pierre MOSZKOWICZ	Professeur, INSA de Lyon

Examineurs

Michel BAUDU	Professeur, Université de Limoges
Jean-Claude BOLLINGER	Professeur, Université de Limoges

Invités

François BORDAS	Maître de Conférences, Université de Limoges
Emmanuel JOUSSEIN	Maître de Conférences, Université de Limoges
Sophie COMTE	Chef de projets R&D, Société VLP
Lyonel PICARD	DG délégué Développement & Marketing, Société AFE Valdi
Philippe VIEILLARD	Directeur de Recherches CNRS, Université de Poitiers

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Groupement de Recherche Eau, Sol et Environnement (GRESE), en partenariat CIFRE avec la société VALDI. Je souhaite remercier Mr Michel Baudu, Directeur du GRESE, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire durant quatre années, du Master Recherche à la fin de ma thèse. Je tiens également à remercier Mr Lyonel Picard et Melle Sophie Comte pour l'accueil au sein de la société VLP, et plus particulièrement du Service Recherche & Développement.

J'exprime également ma reconnaissance à Messieurs Jean-Claude Bollinger, François Bordas et Emmanuel Joussein pour m'avoir fait confiance depuis le Master Recherche et pour avoir encadré mon travail de recherche. Je les remercie également pour leur soutien, leurs conseils avisés et leur bienveillance.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs Vojtěch Ettler, Professeur à l'Université Charles de Prague, et Pierre Moszkovicz, Professeur à l'INSA de Lyon, pour avoir accepté de rapporter mon travail et pour m'avoir apporté leurs précieux conseils. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie également Monsieur Philippe Vieillard pour m'avoir guidée tout au long du travail de modélisation avec patience et disponibilité. Je lui suis sincèrement reconnaissante pour le temps passé malgré un emploi du temps chargé et pour tout ce qu'il m'a enseignée. Je remercie également Monsieur Hubert Bril pour m'avoir fait profiter de son expérience en termes de minéralogie.

Je tiens à remercier très chaleureusement tous les membres du GRESE que j'ai pu côtoyer durant ces quatre années. D'abord, un grand merci à François pour toutes ces longues discussions ayant débutées sur une « petite question », pour ta bonne humeur, ta grande disponibilité et tous tes précieux conseils. Merci à Manu pour m'avoir initiée à la « chimie du solide », merci pour ta patience et pour tout ce que tu m'as appris. Ces trois années partagées avec vous resteront un excellent souvenir. Merci à Véronique pour ta gentillesse et ton accueil au sein de l'Aquatech, où j'ai passé d'excellents moments. Je remercie également Gilles, Steph et Rémy pour les discussions à la pause-café (ou clope...), mais malheureusement on ne pourra refaire le monde... Steph, merci également d'avoir partagé ton savoir analytique avec moi et de m'avoir « dépatouiller » de certains petits problèmes avec l'absorption atomique... et aussi pour ces longues soirées avec Sophie, Jérôme et Audrey, ça va me manquer... Je n'oublie pas

Bernard, Marion, Catherine, Marilyne, Geneviève, Magali, Philippe C., Alexandra, Christophe, Lourdès, Karine, Christiane, Martine et Raad.

Merci à tous mes collègues thésards déjà partis ou encore présents (Sonia, Sophie, Jérôme, Audrey, Liliane, Virginie, Ficus, Aurélie, Max, Jakub, Angélique, Nastasia et Ony ...) pour tous les bons moments passés ensemble. Bonne continuation à tous. Un mot en particulier à mon « pti Polo », je voudrais te remercier pour tout ce que nous avons partagé ensemble, les bons moments (avec tes blagues journalières), les préparatifs des rencontres Aquatech, les soirées passées au labo, et tous les autres ... merci aussi pour ton soutien dans les moments plus difficiles où l'on doute, où l'on a plus envie, ... tu vas énormément me manquer ... Mais, pour ton jour J, je serais là !

Je profite de ces quelques lignes pour remercier mes stagiaires Jessica, Hakim, Pauline, Alexandre, Marlène et Raphaël avec qui j'ai eu l'occasion de travailler lors de leur stage au GRESE ou à VLP. Je vous souhaite à tous beaucoup de réussite dans vos projets futurs. Une petite pensée pour Mickaël et Maël (mon sauveur, il comprendra ...).

Ces remerciements s'adressent également au personnel de VLP et VFE. Je voudrais particulièrement remercier Sonia (pour le début de ma thèse) et Sophie (qui a su brillamment prendre la relève) pour m'avoir accueillie au sein du service R&D où j'ai passé de très bons moments. Sophie, merci pour tous tes conseils d'ancienne doctorante qui m'ont permis d'aborder les différentes étapes de la thèse avec plus de recul. Merci pour ton sourire permanent et ton enthousiasme, surtout ne change pas ! Je voudrais également remercier David avec qui j'ai pu travailler (avant qu'il ne s'enfuie en méthode) et partager de très bons moments autour d'un café ou à la pause déjeuner. Je te souhaite beaucoup de réussite tant sur le plan professionnel que personnel. Merci aussi à Michèle D., Sophie R., Alain B., Vincent A., Mohamed K., Emmanuel T., Lydie M., Franck G., Mohamed A., Claire M., Luc G., Michel C., Jean-Marc V., Rémi F., Nathalie C., Serge B., Philippe B., Rozenn H., Jean-Pierre D. et Lyonel P. pour m'avoir fait confiance et m'avoir intégrée à VLP. J'ai passée trois années inoubliables.

Enfin, je voudrais remercier mes amis pour m'avoir soutenue tout au long de mes études et d'avoir toujours été là (merci tout particulièrement à Ross, Galou, Ludo, Emilie & Aline). Un grand merci à ma famille pour leur soutien sans faille. Un petit clin d'œil particulier à ma zazou. Ces derniers mots s'adresseront à mon adorable mari, merci de m'avoir épaulée durant toutes ces années, d'avoir partagé avec moi les moments de joie et les moments de doute.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE I. LES LAITIERS D'INDUSTRIES METALLURGIQUES : GENERALITES.....	17
<hr/>	
I.1. Origine	17
I.1.1. Principe de la pyroméallurgie.....	17
I.1.2. Co-produits et déchets issus de la pyroméallurgie.....	18
I.2. Caractéristiques physico-chimiques.....	21
I.2.1. Composition chimique	21
I.2.2. Caractéristiques physiques.....	22
I.3. Devenir & Voies de valorisation	24
I.3.1. Centre d'Enfouissement Technique.....	25
I.3.2. Génie civil.....	25
I.3.3. Techniques routières.....	26
I.3.4. Autres exemples de valorisation.....	28
CHAPITRE II. PRESENTATION DU LAITIER MANGANIFERE ETUDIE.....	35
<hr/>	
II.1. Origine.....	35
II.1.1. Piles alcalines & salines.....	35
II.1.2. Production du laitier manganifère étudié	43
II.2. Caractérisation du laitier manganifère étudié.....	45
II.2.1. Méthodologie	45
II.2.2. Composition chimique du laitier manganifère.....	49
II.2.3. Minéralogie du laitier manganifère.....	52
CHAPITRE III. EVALUATION DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL : TESTS DE LIXIVIATION..	69
<hr/>	
III.1. Généralités.....	69
III.1.1. Contexte réglementaire européen.....	69
III.1.2. Méthodologie d'évaluation	75

III.1.3. Tests de lixiviation.....	81
III.1.4. Influence des conditions opératoires.....	88
III.2. Comportement à la lixiviation du laitier manganifère étudié.....	109
III.2.1. Article 1 : “Leaching properties of a Mn-rich slag: complementarity of “compliance” and “characterization” tests”.....	109
III.2.2. Article 2 : “Influence of reducing conditions on the dissolution of a Mn-rich slag: Comparison of two methods to impose reductive conditions”	137
CHAPITRE IV. MODELISATION	175
<hr/>	
IV.1. Généralités	175
IV.1.1. Principe de la modélisation	175
IV.1.2. Fondements thermodynamiques.....	176
IV.1.3. Fondements cinétiques.....	180
IV.2. Article 3 : Leaching experiments from a Mn-rich slag – Solid phases studies and geochemical modeling.....	183
CHAPITRE V. ALTERATION <i>IN-SITU</i>.....	217
<hr/>	
V.1. Généralités.....	217
V.2. Article 4 : One year in-situ alteration of a Mn-rich slag in soil.....	221
CHAPITRE VI. DISCUSSION & CONCLUSION GENERALE	251
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	263
ANNEXES.....	277
<hr/>	



INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Compte-tenu des quantités de piles alcalines & salines mises sur le marché (France : 26 706 t en 2007), la Directive Européenne 2006/66/CE a été instaurée en vue d'encourager leur recyclage de manière réglementée. En France, plusieurs sociétés sont spécialisées dans cette activité *via* l'utilisation de différents procédés tels que l'hydrométallurgie (ex. Recupyl, Eurodieuze), qui permet de valoriser par une succession d'étapes chimiques les éléments métalliques (EM) contenus. Une seconde technique peut être utilisée, il s'agit de la pyrométallurgie qui permet l'obtention directe d'alliages métalliques par fusion (ex. Valdi). Quel que soit le procédé envisagé, la production de déchets ou co-produits est inévitable. En hydrométallurgie, les effluents doivent être traités en station d'épuration et les boues produites (souvent riches en EM) peuvent être réintroduites dans une nouvelle filière. Par exemple, elles peuvent être utilisées en tant qu'enrichissement dans des procédés pyrométallurgiques lorsque celles-ci présentent des teneurs intéressantes en éléments valorisables (ex. Ni). La pyrométallurgie génère deux principaux co-produits, les poussières et le laitier qui peuvent également être recyclés. La première partie de ce mémoire présente quelques généralités relatives aux laitiers d'industries métallurgiques. En effet, selon leur origine, leur composition chimique et leurs caractéristiques physiques, le devenir envisagé est différent.

Dans l'optique de proposer une filière de valorisation entraînant « zéro déchet », la société AFE Valdi (productrice du laitier étudié dans ces travaux) souhaite valoriser la quasi-totalité des co-produits issus de ses filières de production pyrométallurgique. En effet, cette entreprise est spécialisée dans la valorisation de différents déchets industriels tels que les catalyseurs usagés issus du raffinage pétrolier, les battitures¹ d'aciers inoxydables et les boues d'hydroxydes métalliques. Dans le cas du recyclage des piles alcalines & salines, les deux principaux co-produits sont les poussières zincifères, actuellement valorisées dans la filière de production d'oxyde de zinc, et le laitier. Ce dernier, dit « laitier manganifère » au vu de sa teneur en manganèse, est aujourd'hui stocké puis valorisé en tant que matière première secondaire dans la production de silicomanganèse. Cependant, comme beaucoup de laitiers, sa mise en décharge peut constituer une alternative économiquement intéressante, notamment suite à la chute du cours des métaux connue au cours du dernier trimestre 2008 et du premier semestre 2009 (ex. ferromanganèse : 3000 \$/T au 01/09/08 vs. 975 \$/T au

¹ Battitures : Parcelles métalliques d'oxyde de fer qui se forment sur les pièces en acier lors du travail à chaud.

01/07/09 ; données site internet « Les Echos », www.bourse.lesechos.fr). Compte tenu de ses propriétés mécaniques, ce type de laitier peut également être envisagé en tant que matériau alternatif aux matériaux issus de carrière (ex. granulats) dans la construction de routes. Le deuxième chapitre de ce manuscrit présente l'origine et la caractérisation chimique et minéralogique du laitier manganifère étudié, première étape nécessaire pour orienter le choix de la voie de valorisation.

Lors de sa réutilisation ou lors de sa mise en décharge, le laitier manganifère peut constituer une source de contamination pour l'environnement du fait de sa teneur en EM. Dès lors, la problématique liée au devenir du laitier manganifère réside dans son futur comportement lorsqu'il se trouvera soumis à différentes conditions de lixiviation susceptibles d'être rencontrées dans l'environnement. Les travaux présentés ici avaient pour objectif de répondre à la question de AFE Valdi : **quel comportement présente le laitier manganifère lorsqu'il se trouve soumis à différentes conditions de lixiviation ?** Actuellement, aucune étude ne traite de ce type de laitier tant au niveau de sa caractérisation (chimique et minérale) que d'un point de vue environnemental.

Compte-tenu de la diversité des laitiers et de la variabilité des conditions environnementales pouvant être rencontrées, aucune procédure normalisée ne permet de répondre à elle-seule à cette question. En effet, seule une approche méthodologique peut permettre de conclure (Kosson *et al.*, 2002 ; van der Sloot *et al.*, 2003). La méthodologie adoptée suit les préconisations de la norme EN 12920 qui permet de répondre à cette question *via* l'application de différentes procédures de caractérisation et de lixiviation. La troisième partie de ce manuscrit s'intéresse dans un premier temps aux différentes procédures de lixiviation disponibles et aux renseignements qu'elles apportent. Des tests normalisés européens permettent de comparer les résultats à des valeurs réglementaires et ainsi statuer sur la possibilité de valorisation (ex. à partir de la Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains) ou la mise en décharge d'un co-produit (Décision du Conseil 2003/33/CE). Les renseignements apportés par ces tests sont importants d'un point de vue réglementaire mais, du fait des conditions opératoires fixées, ils ne permettent pas d'estimer précisément le comportement d'un matériau à la lixiviation dans différentes conditions. Ainsi, la question de l'influence de ces conditions opératoires s'est posée et a conduit à l'étude de différents paramètres (pH, taille des particules, rapport liquide/solide) sur la mobilité des éléments présents dans le laitier manganifère. Il est apparu que l'influence du potentiel d'oxydoréduction n'était que peu

étudiée alors que ce dernier joue un rôle important dans les mécanismes impliqués dans la mobilité des EM. Groupement de Recherche Eau, Sol et Environnement de la Faculté des Sciences de Limoges, cette thématique avait déjà été abordée au travers de différents travaux menés sur des échantillons de sol (Davranche, 2000 ; Pénilla, 2005). La méthodologie appliquée au laitier manganifère est issue de ces travaux (Pareuil *et al.*, 2008), elle propose l'utilisation d'ascorbate de sodium comme agent réducteur. Cette procédure a ensuite été comparée à l'imposition de conditions réductrices par insufflation d'azote.

La méthodologie EN 12920 préconise une étape de modélisation du comportement à la lixiviation. En effet, celle-ci permet de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le relargage des EM et donc de prédire le futur comportement du laitier manganifère dans des conditions spécifiées. Ainsi, le code géochimique KINDIS(P) (KINetic of DISSolution and Precipitation) a été utilisé et couplé à l'étude des phases solides au cours du processus de lixiviation. En effet, les résultats observés en solution ne permettent pas d'identifier les mécanismes mis en jeu de manière précise (phases solides impliqués dans les phénomènes de dissolution et précipitation) et donc de déterminer l'origine des éléments lixiviés. La méthodologie utilisée a été adaptée à partir des travaux réalisés par Ettler *et al.* (2002), qui ont étudié le comportement à la lixiviation d'un laitier issu de la métallurgie du plomb et du zinc sur des sections polies. Cette approche couplant plusieurs méthodes (lixiviation, caractérisation solide et modélisation) apporte des résultats complémentaires à ceux obtenus lors des essais de lixiviation. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre IV de ce mémoire.

Compte tenu des résultats obtenus, l'altération du laitier manganifère en conditions *in-situ* a été menée de manière à compléter l'étude de son comportement à la lixiviation. En effet, comme évoqué dans la méthodologie EN 12920, la vérification des résultats obtenus en laboratoire doit être effectuée *via* une étude *in-situ*. La cinquième partie de ce manuscrit présente les résultats obtenus *in-situ* où le laitier manganifère a été mis en contact avec un sol et soumis aux aléas climatiques durant une année. La comparaison des résultats avec ceux obtenus en laboratoire, notamment un test de percolation, met en évidence à la fois la complexité de la reproduction des conditions environnementales en laboratoire et la limitation de telles procédures.

Enfin, une conclusion générale vient synthétiser les principaux résultats de ce travail qui ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles le laitier manganifère pouvait présenter

un risque de contamination pour l'environnement, tels que des milieux acides ou réducteurs. Cette étude met en évidence l'intérêt de la mise en place d'une telle méthodologie lorsque l'on considère un matériau peu caractérisé. En particulier, l'étude des phases solides parallèlement à celle menée en solution permet de mieux comprendre les mécanismes intervenant dans la mobilité des EM et par conséquent leur origine lorsqu'ils sont retrouvés en solution.

CHAPITRE I

LES LAITIERS D'INDUSTRIES METALLURGIQUES : GENERALITES

Chapitre I. Les laitiers d'industries métallurgiques : généralités

I.1. Origine

I.1.1. Principe de la pyrométallurgie

La pyrométallurgie consiste en un (ou plusieurs) traitement(s) thermique(s) visant à l'obtention d'un métal ou d'un alliage métallique à partir de minerais naturels ou de divers matériaux métalliques (piles alcalines & salines, ferrailles de récupération, catalyseurs issus de l'industrie pétrolière...) dans l'optique de les recycler. Durant ces dernières années, ce procédé industriel a dû faire face à diverses contraintes liées notamment à l'augmentation du coût de l'énergie mais aussi à la protection de l'environnement nécessitant ainsi une meilleure gestion des procédés et des déchets générés (poussières, gaz, scories/laitiers...).

L'obtention d'un produit par voie thermique nécessite généralement la succession de plusieurs étapes de traitement. Le choix de ces étapes dépend de la réactivité du métal traité vis-à-vis de l'oxygène. La Figure I-1 présente le schéma des étapes mises en œuvre lors du traitement thermique des métaux dits « non réactifs » (ex. Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Au, Sn, Mn, Cr, Co, Sb, Cd, Hg, Ag, etc...). Les **prétraitements**, tels que le grillage ou la calcination, ont pour rôle d'éliminer les matières volatiles ou de transformer le matériau initial afin de pouvoir ensuite réaliser des opérations pyrométallurgiques. Par exemple, le grillage permet l'élimination de composés autres que CO_2 ou H_2O , éliminés en calcination, tels que les sulfures ou les composés volatils (As_2O_3 ou ZnO). Le **traitement thermique** peut associer les opérations de fusion et de réduction (ex. haut-fourneau) ou bien les dissocier (ex. four à réverbères). Le **post-traitement** peut être nécessaire selon le produit final recherché. Les métaux réactifs présentant une forte affinité pour l'oxygène et les métalloïdes sont les métaux légers comme les alcalins et les alcalino-terreux. Le titane et les métaux lourds (ex. U, V, Zr) sont traités de manière spécifique selon le produit final désiré, à savoir un métal pur ou un ferroalliage (Blazy et Jdid, 1998).

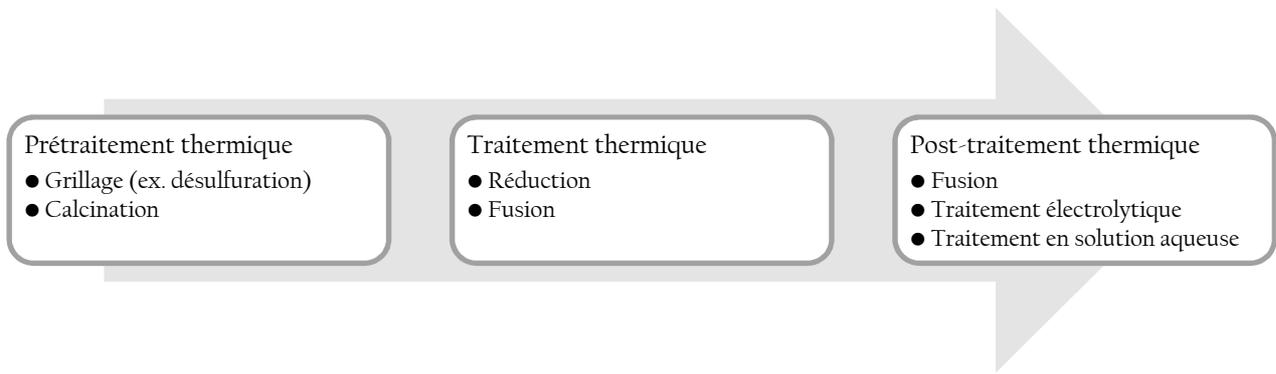


Figure I-1. Schéma de la pyrométallurgie appliquée dans le cadre des métaux non-réactifs (d'après Blazy et Jdid, 1998).

Il existe différents types de réacteurs industriels permettant le traitement thermique des minerais (Burteaux, 1995 ; Blazy et Jdid, 1997, 1998 ; Philibert *et al.*, 2002 ; Masson, 2005), ci-dessous sont présentés quelques exemples :

- ✓ **Four à arc électrique** : il consiste à faire éclater un arc électrique entre une électrode en graphite et la charge métallique à fondre ; la chaleur dégagée par cet arc est directement utilisée pour la fusion. Il est principalement utilisé pour les opérations de raffinage telles que la déphosphoration, décarburation et désulfuration, ou pour la fabrication de ferroalliages pour laquelle les températures de fusion sont très élevées.
- ✓ **Four électrique à induction à creuset** : la fusion est générée par un courant électrique qui parcourt la charge.
- ✓ **Haut-Fourneau** : il est principalement utilisé dans la fabrication de la fonte. Les oxydes de fer sont mis en contact avec du monoxyde de carbone (réducteur). Les conditions de température et la présence de coke permettent l'obtention de fer à l'état liquide, qui se carbure pour donner de la fonte.
- ✓ **Convertisseur** : il est principalement utilisé pour l'élimination des impuretés (déphosphoration, décarburation et désulfuration). Il s'agit d'oxyder les éléments dissous par insufflation d'air, d'oxygène ou d'un mélange des deux afin de concentrer ces éléments dans le laitier.

I.1.2. Co-produits et déchets issus de la pyrométallurgie

La pyrométallurgie génère, outre des métaux et alliages, différents co-produits : des produits massifs (scories ou laitiers) et des poussières et gaz (Figure I-2).

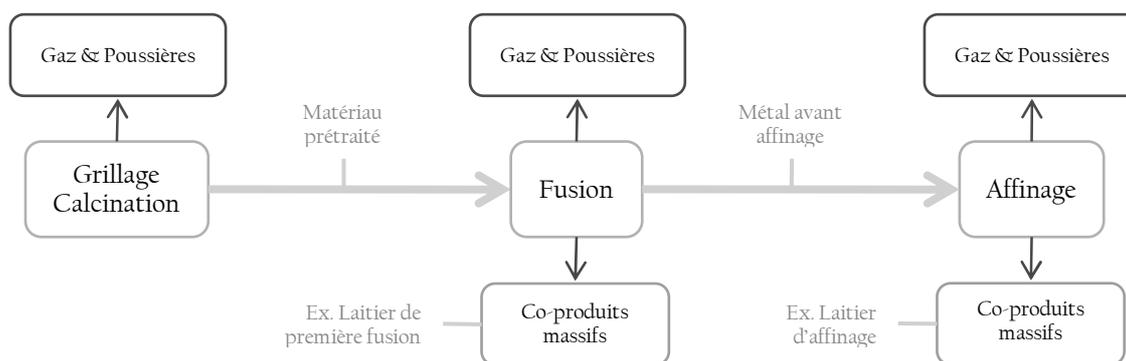


Figure I-2. Co-produits et déchets issus d'une filière pyrométallurgique classique (d'après Blazy et Jdid, 1998).

Les usines travaillant avec des outils utilisés en pyrométallurgie suivent la réglementation des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement) et sont soumises à une autorisation préfectorale. Elles doivent donc répondre à cette réglementation en termes de rejets atmosphériques ainsi que de gestion des déchets.

Concernant les rejets atmosphériques, les fumées doivent donc être récoltées, dépoussiérées et traitées avant rejet. Ces gaz et poussières ont des compositions variables, dépendant du procédé mis en œuvre. Les poussières peuvent être recyclées et devenir une matière première secondaire (ex. *procédé Waelz*: Zn et Pb sont séparés de Fe par réduction / volatilisation / oxydation ; les oxydes obtenus sont traités, transformés en briquettes puis subissent une fusion).

La pyrométallurgie génère également des résidus solides issus de la fusion, tels que les **laitiers**. Il s'agit de la fraction minérale du produit qui, par différence de densité, forme la couche située au-dessus du métal liquide (à l'intérieur du four de fusion). Le terme « **scorie** » est souvent employé pour désigner le laitier, mais il présente d'autres significations. Il peut correspondre aux parties oxydées provenant des procédés d'usinage de pièces (meulage, grenailage, laminage, ...), on parle par exemple de « **scories de coupe** ». Les scories type « **calamine** » sont plus riches en métal que le laitier. Il existe un terme réservé aux résidus de l'incinération des ordures ménagères, les « **mâchefers** ».

Il existe différents types de laitiers dont les caractéristiques physico-chimiques varient selon le type de procédé mis en œuvre. De manière générale, ils protègent le bain métallique d'une éventuelle oxydation. Dans le cadre d'un raffinage (déphosphoration, désulfuration, décarburation ...), ils piègent les impuretés présentes dans le métal.

Le laitier est un co-produit qui varie tant en qualité qu'en quantité, selon le procédé mis en œuvre (matériel de fusion, minerais, adjuvants). En France, la pyrométallurgie produit principalement de l'acier, la première étape étant l'obtention de fonte. Cette activité génère différents laitiers présentés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1. Différents types de laitiers issus de la production de l'acier (d'après Burteaux, 1995 ; site internet du CTPL).

Type de production	Outils de fusion	Charge du four	Réactifs ajoutés	Laitier obtenu	Quantité de laitier (kg/t produit)	Quantité produite en 2004 en Europe (Euroslag, 2006)
Fonte	Haut-Fourneau	Minerai de fer	Chaux (fondant) Coke (combustible)	Laitier de Haut-Fourneau (LHF)	250 – 300	25 Mt
Acier	Convertisseur	Fonte et ferrailles de récupération	Chaux Oxygène	Laitier d'Acierie de Conversion (LAC)	100	10 Mt
	Four électrique	Ferrailles et ferroalliages	Chaux Oxygène	Laitier d'Acierie Electrique (LAE)	70	5 Mt
	Convertisseur AOD « Argon Oxygen Decarburization » (Décarburation et Désulfuration)	Acier liquide	Oxygène Argon Chaux Ferro-silicium	Laitier d' « AOD »	90	2 Mt
	Chaux		Laitier de poche	10		

L'évolution de la production mondiale d'acier brut depuis 2002 est représentée Figure I-3. L'Europe est le second producteur mondial d'acier brut. Bien que la production mondiale ait augmenté de près de 50 %, depuis 2002, la production européenne connaît dans un même temps une diminution progressive. Dans ce contexte, la production française représentait en 2008, 1,3 % de la production mondiale et 5,2 % de la production européenne.

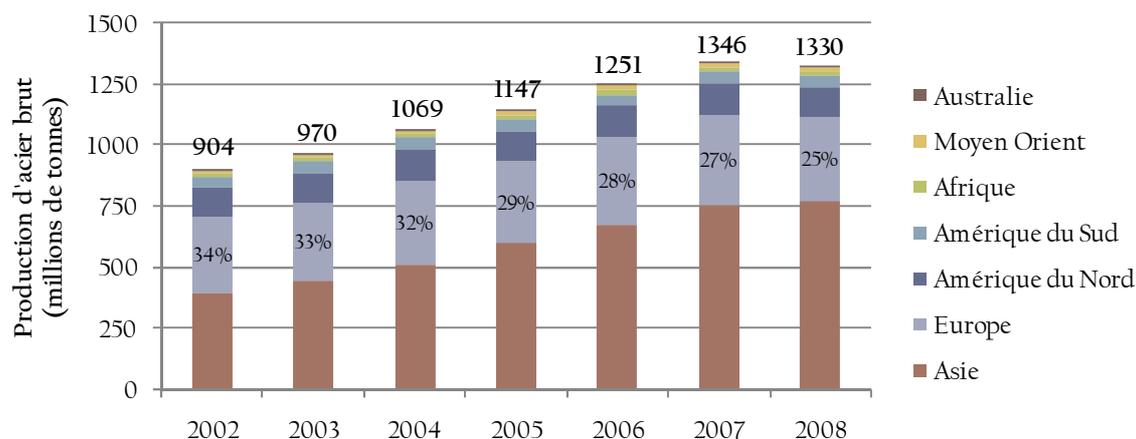


Figure I-3. Evolution de la production d'acier mondiale depuis 2002 (d'après le site internet de worldsteel).

I.2. Caractéristiques physico-chimiques

I.2.1. Composition chimique

En raison de leurs origines différentes, les laitiers métallurgiques voient leur composition chimique varier. En général, il s'agit d'un mélange de silicates et d'oxydes, contenant les éléments non-réduits lors du procédé de fusion et indésirables dans le produit final. Parfois, la présence de phosphates, sulfates, carbures, ..., peut être observée, notamment dans le cadre d'un procédé de raffinage.

Deux principales familles de laitiers peuvent être distinguées : les laitiers de Haut-Fourneau (LHF) et les laitiers d'aciérie de conversion (LAC). Les compositions chimiques respectives sont présentées à la Figure I-4, elles varient d'un type de laitier à l'autre. La silice, la chaux et la magnésie sont retrouvées dans les deux types de laitiers. Tandis que les LHF contiennent de l'alumine (production de fonte), les LAC contiennent du fer (production de l'acier). Il existe une partie variable (« Autre » à la Figure I-4), dépendante du type de production et de l'étape considérée. Par exemple, les LHF contiennent des quantités variables de MnO , TiO_2 , P_2O_5 , K_2O et de S. Les laitiers issus de la production d'acier inoxydable (LAE, laitier d'« AOD » et laitier de poche) ont une composition voisine des LAC : 45-55 % de chaux, 25-35 % de silice, 2-7% de magnésie et une faible teneur d'alumine. Certains oxydes métalliques (ex. Cr, Mn, Fe) peuvent être présents à des teneurs comprises entre 1 et 5 %.

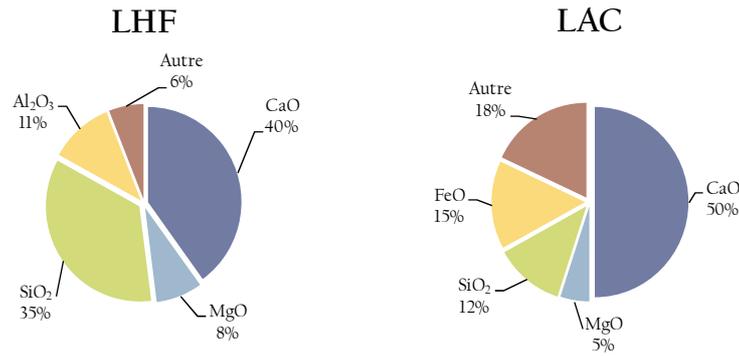


Figure I-4. Compositions chimiques des laitiers LHF et LAC (d'après le site internet du CTPL, www.ctpl.info).

I.2.2. Caractéristiques physiques

Les caractéristiques physiques du laitier dépendent en partie de sa composition chimique mais aussi du mode de refroidissement employé après sa sortie du four. Le Tableau I-2 présente les différentes formes de laitiers obtenues selon le mode de refroidissement employé et les caractéristiques qui y sont associées.

La plupart des laitiers se retrouvent sous forme vitrifiée ; en 2004, 77 % de la production annuelle de laitier de haut-fourneau était sous forme vitrifiée. Seul le laitier rocheux, pouvant s'apparenter à une « roche artificielle » en raison de son mode de refroidissement, peut présenter des phases cristallisées. Leur refroidissement lent permet la formation de différents composés, tels que l'akermanite $[\text{Si}_2\text{O}_7(\text{Ca}_2\text{Mg})]$ ou la gehlénite $[(\text{AlSi})\text{O}_7(\text{AlCa}_2)]$. Les propriétés physiques, telle que la température de fusion, sont induites par la composition minérale du laitier.

Tableau I-2. Différentes formes de laitiers en fonction du procédé de refroidissement (d'après Burteaux, 1995 ; site internet du CTPL, www.ctpl.info)

Type de production	Mode de refroidissement	Granulométrie	Masse volumique	Remarques
Laitier Rocheux <i>ou</i> Cristallisé	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Refroidissement le plus lent possible, dans une fosse extérieure ✓ Arrosage pour permettre l'extraction du laitier ✓ Concassage 	0 - 300 mm	Vrac : 1,2 - 1,4 t/m ³ Bloc : 2,65 - 2,9 t/m ³	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Dureté importante ✓ Résistance à l'abrasion ✓ Compact ✓ Porosité : 3 - 20 % en masse ✓ Produit cristallisé constitué de différents composés, faible proportion de laitier vitreux ✓ Bonne résistance chimique
Laitier Granulé	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Refroidissement rapide : mise en contact brutale du laitier liquide avec de l'eau permettant la division du laitier (trempe) <ul style="list-style-type: none"> ○ Granulation en bassin : le laitier est déversé dans un bassin rempli d'eau ○ Granulation en rigole : le laitier est coulé dans une goulotte parcourue par un courant d'eau ○ Granulation en pot : le laitier est divisé et refroidi par un ensemble de jets d'eau ✓ Filtration : la teneur en eau du laitier doit être limitée 	0 - 5 mm	ND	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 85 - 100 % sous forme vitreuse ✓ Granulat présentant des caractéristiques proches d'un liant hydraulique, dépendant de la composition chimique et de la surface spécifique des grains ✓ Teneur en eau résiduelle : 8 - 15 %
Laitier Bouleté	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Le laitier liquide entre dans un déversoir, la couche de laitier est d'épaisseur constante ✓ La lame de laitier entre dans un couloir d'alimentation incliné sur lequel coule un filet d'eau, le refroidissement débute ✓ Le laitier est ensuite dispersé dans un tambour à ailettes, refroidi par un courant d'eau, la plupart des morceaux projetés, qui ne sont pas encore solidifiés, sont expansés et prennent une forme sphérique, les autres éclatent pour devenir du laitier granulé 	0 - 20 mm	Vrac : < 3 mm : 0,8 t/m ³ 3 - 8 mm : 0,3 - 0,8 t/m ³ 8 - 12 mm : 0,5 - 0,7 t/m ³ Grain : 1,4 - 1,6 t/m ³	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Fraction < 3 mm : contient du laitier bouleté et granulé ✓ Fraction > 3 mm : boulettes quasi-sphériques, extérieur vitrifié, intérieur creux formé d'alvéoles de laitier cristallisé ✓ Pores : 45 - 50 % de la masse totale ✓ Teneur en eau résiduelle : 3 - 6 % ✓ Faible conductivité thermique
Laitier expansé	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Laitier cristallisé dans lequel la formation d'alvéoles a été provoquée lors du refroidissement, par injection d'air ou de vapeur d'eau 	Granulat	Vrac : 0,2 - 0,75 t/m ³ Grain : 0,3 - 1,1 t/m ³	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Faible conductivité thermique ✓ Faible résistance mécanique
Laitier de roche <i>ou</i> Laine de laitier	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Obtention de la laine de laitier par filage du laitier liquide ✓ Obtention de la laine de roche par refusion du laitier cristallisé 	Fibre	0,04 - 0,15 t/m ³	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bonne isolation thermique ✓ Bonne isolation acoustique ✓ Bonne tenue au feu (stable entre 750 et 1200 °C)

I.3. Devenir & Voies de valorisation

Dans une optique de développement durable, mais aussi d'un point de vue économique, il paraît indispensable de préserver les ressources naturelles en utilisant les co-produits industriels dès lors que leurs caractéristiques le permettent. En effet, l'Union Européenne encourage les industriels à valoriser leurs déchets et co-produits tant que ceux-ci ne portent pas atteinte à l'environnement et à la santé humaine. Actuellement, les laitiers sidérurgiques font partie des co-produits qui offrent une alternative à l'utilisation des matériaux naturels. Selon les caractéristiques des laitiers et leurs origines, leurs applications en tant que matériaux alternatifs sont diverses. Le Centre Technique et de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL), associé à l'Association Technique de la Sidérurgie française (ATS), mènent depuis quelques années une enquête sur les différents usages des laitiers d'aciérie (LA) produits en France. Une étude similaire est menée sur les LHF (site internet du CTPL, www.ctpl.info). La Figure I-5 présente les résultats de cette étude.

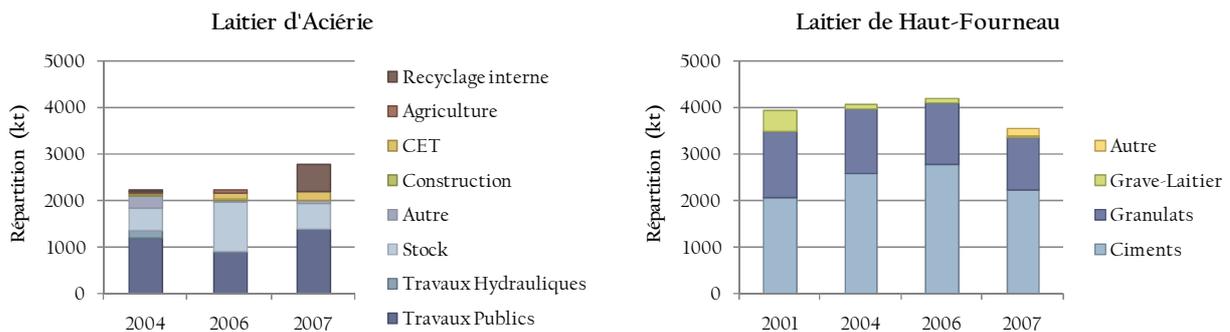


Figure I-5. Répartition française en fonction du devenir des laitiers d'aciérie et des laitiers de haut-fourneau (d'après le site internet du CTPL, www.ctpl.info)

Les LA, dont le flux valorisé en France représentait 2 777 kt en 2007 (avec une production de 2 437 kt et un stock estimé de 12 023 kt), ont été particulièrement utilisés dans le génie civil (travaux publics : 50 %) mais également en agriculture (21 %). Le flux de LHF mis en œuvre est plus important que celui des LA, il représentait 3 939 kt en 2001. Une diminution a été observée entre 2006 et 2007, passant respectivement de 4 186 kt à 3 550 kt. Lorsqu'ils se trouvent sous forme cristallisée, les LHF sont principalement valorisés en tant que granulats pour les chaussées ou le béton. En effet, leurs propriétés approchent celles des roches artificielles (Tableau I-2). En 2007, 32 % du flux de LHF a ainsi été valorisé. Sous forme vitrifiée, ils sont largement utilisés en tant que liant hydraulique (ciments ou graves-laitiers).

L'industrie du verre (en raison des fortes teneurs en alumine et silice) représentait environ 4 % du flux mis en œuvre en 2007.

I.3.1. Centre d'Enfouissement Technique

L'enfouissement ne concerne qu'une faible proportion des laitiers. En 2004, 0,4 % du flux de LA valorisés était concerné (9 kt). La proportion a augmenté puisqu'elle était de l'ordre de 6,1 % en 2007 (169 kt). En ce qui concerne les LHF, la quasi-totalité de la production est recyclée, notamment dans les travaux publics. Les laitiers sidérurgiques présentent des propriétés intéressantes qui favorisent leur recyclage, la mise en décharge des laitiers est donc un recours ultime du fait de son coût élevé. En 2006, l'ADEME a réalisé une étude sur les coûts moyens de mise en décharge des déchets non dangereux gérés par les collectivités en 2005 (rapport disponible sur le site internet de l'ADEME, www.ademe.fr). Celle-ci a montré une grande disparité des situations : les coûts pour les déchets non dangereux variant entre II et III €(HT)/t). La nature du déchet influence directement le prix (ordures ménagères : 52 €(HT)/t ; autres types de déchets non dangereux : 56 €(HT)/t). Le Ministère français chargé de l'Environnement a publié, en 2003, un rapport sur l'utilisation des déchets dans les techniques routières. Ce rapport reprend les coûts de mise en décharge en fonction de leur classification : 5 à 10 €/t pour les déchets inertes, 30 à 100 €/t pour les déchets ménagers et assimilés et 150 à 1000 €/t pour les déchets dangereux (rapport disponible sur le site internet www.route.equipement.gouv.fr).

I.3.2. Génie civil

La production de ciment consomme beaucoup d'énergie, de matières premières (1-1,5 t de chaux et 0,5 t de charbon par tonne de ciment produite), et produit du dioxyde de carbone (environ 1 t par tonne de ciment produite). En conséquence, le recours aux matières premières secondaires, telles que les laitiers sidérurgiques, est de plus en plus développé (ex. Kumar *et al.*, 2006). Les laitiers utilisés dans les industries cimentières peuvent avoir différentes origines tant que leurs caractéristiques physico-chimiques permettent leur utilisation. Généralement, les laitiers, mélangés avec le clinker, sont vitrifiés, sous forme granulée ou bouletée (forme facilitant le broyage), et présentent une granulométrie proche de celle des sables siliceux qu'ils viennent remplacer en tout ou partie. Par exemple, les laitiers issus de la fabrication du cuivre, connaissent différents types de recyclage en tant que matière première secondaire dont la cimenterie (Gorai *et al.*, 2003). Frías *et al.* (2009) ont montré que l'addition de laitiers silicomanganèse présentait une valeur-ajoutée par rapport au ciment, permettant d'augmenter la résistance aux conditions agressives. Cependant, la présence d'une

teneur trop importante en MnO dans les laitiers peut diminuer la résistance aux forces de compression et engendre une plus faible hydraulicité (Rai *et al.*, 2002).

Les laitiers type LHF cristallisés peuvent également être utilisés comme granulats dans la fabrication des bétons. En effet, ils présentent une résistance mécanique élevée et une faible conductivité thermique. De plus, en jouant sur le mode de refroidissement, il est possible d'obtenir des granulats plus légers, permettant de réduire les charges ce qui représente un gain économique dans les immeubles de grande hauteur (site internet du CTPL, www.ctpl.info). De plus, ils sont riches en carbonate de calcium et peuvent donc remplacer la chaux. Maslehuddin *et al.* (2003) ont comparé les laitiers sidérurgiques à du calcaire concassé, montrant que le laitier présentait de meilleures propriétés physiques (perméabilité, vitesse de corrosion, stabilité).

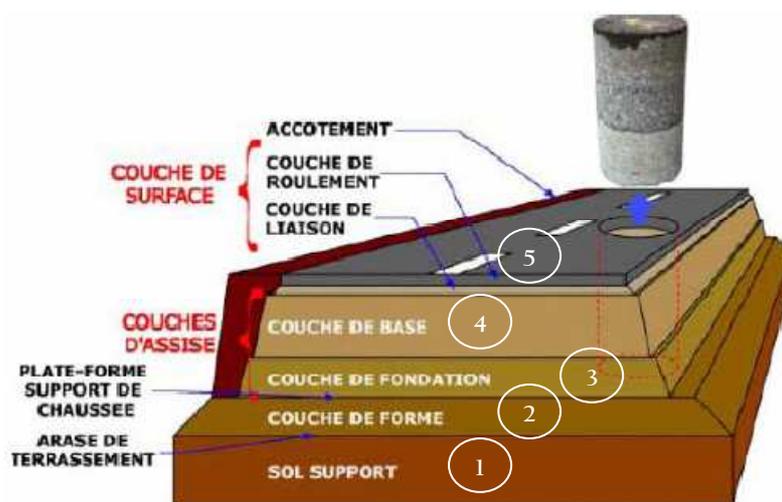
Morrison *et al.* (2003) ont montré que l'utilisation d'un laitier ferro-silicate, issu de la production de zinc par pyrométallurgie, en remplacement de sable dans la fabrication du béton provoquait une prise retardée de celui-ci. Leurs travaux ont également montré que la lixiviation des EM contenus pouvait être contrôlée par l'utilisation de poussières et de LHF granulés. D'ailleurs les LHF sous forme vitrifiée sont utilisés en remplacement du clinker dans la fabrication du béton, car ils permettent une meilleure résistance en milieux alcalins et protègent les armatures (site internet du CTPL, www.ctpl.info). Manso *et al.* (2006) proposent une stabilisation préalable du laitier étudié (issu de la production d'acier obtenu par fusion au four à arc électrique) par un vieillissement accéléré. Le laitier, après réduction granulométrique, est soumis à une altération de 90 jours minimum, *via* l'humidification permanente et homogène du tas de laitier. Cette étape de maturation permet de limiter la réactivité du matériau dans les conditions ultérieures d'utilisation.

I.3.3. Techniques routières

Les laitiers peuvent également être valorisés en techniques routières. Ils peuvent être utilisés en tant que matériaux alternatifs dans les différentes couches de l'ouvrage routier, en fonction de leurs caractéristiques. La Figure I-6 présente la structure multicouche d'une route ainsi que le type de déchets pouvant être utilisés. Les caractéristiques du laitier utilisé en techniques routières sont différentes selon la couche structurale dans laquelle il sera placé. Il peut être employé comme suit (Burteaux, 1995) :

- ✓ Remblais (« tout-venant ») : cette utilisation concerne essentiellement le laitier cristallisé ;

- ✓ Graves hydrauliques : il s'agit d'un mélange de granulats naturels ou artificiels (ex. laitiers cristallisés) et de laitiers vitrifiés auxquels une substance activante a été ajoutée (chaux, gypse, cendres volantes) permettant une prise plus rapide et mieux contrôlée ;
- ✓ Enrobé : gravillon recouvert d'un liant hydrocarboné (couche de roulement). L'enrobé de laitier présente une bonne stabilité mécanique ainsi qu'une bonne adhérence au bitume. Cependant, son usure est plus rapide que celle de l'enrobé habituel ;
- ✓ Renforcement de chaussée : les mélanges sable-laitier ou grave-laitier présentent une prise lente permettant l'accessibilité à la circulation dès la fin du compactage, ainsi que l'avantage d'une mise en œuvre indépendante des intempéries du fait de leur origine « rustique ».



① Mâchefers, cendres, laitiers

Volume de matériaux compactés permettant de surélever un profil ou de combler un terrain. Le niveau d'exigence géotechnique est faible.

② Mâchefers, cendres, laitiers

Elle permet l'assise lorsque le sol ou le remblai utilisé ne présente pas les qualités requises pour le compactage des couches supérieures.

③ et ④ Mâchefers ou cendres traités aux liants hydrauliques ou bitumeux

Les matériaux utilisés doivent pouvoir résister aux efforts reçus et répartir les pressions vers les couches inférieures.

⑤ Cendres

Couches soumises aux fortes contraintes et aux aléas climatiques, les matériaux fins permettent d'optimiser la compacité.

Figure I-6. Structure d'une route et exemples de déchets pouvant être utilisés dans les différentes couches (d'après Chaurand, 2006 ; Bröns-Laot *et al.*, 2007).

Bialucha *et al.* (2008) ont comparé l'utilisation de laitier d'aciérie provenant de four à arc électrique et de granulats naturels dans la construction d'une route en Allemagne. Leurs travaux ont montré que l'utilisation de laitier ne présentait aucun danger environnemental. En effet, les eaux d'infiltration collectées n'ont montré aucune différence qu'elles proviennent de la section contenant des granulats naturels ou de celle contenant du laitier. En France, l'usine SAM Montereau a mis en place une démarche qualité pour la gestion des laitiers

d'aciérie électrique qu'elle produit (Viez, 2009). Ceci a permis une meilleure gestion environnementale de ces co-produits facilitant leur valorisation principalement en techniques routières (ex. 21 000 t utilisées lors de la construction d'une zone de stationnement poids lourds en 2007).

I.3.4. Autres exemples de valorisation

I.3.4.1. Recyclage des éléments métalliques contenus

Certains laitiers contiennent des EM dont l'extraction en vue de leur recyclage peut s'avérer intéressante d'un point de vue économique. Parfois, certains d'entre eux sont utilisés en recyclage interne (propre au site de production), 21 % des LAC ont été ainsi valorisés en 2007. En général, ils sont utilisés en enrichissement dans les recettes de pyrométallurgie. Par exemple, le laitier issu de la production de ferromanganèse, peut être utilisé comme matière première secondaire dans la production de silicomanganèse.

L'extraction des EM peut également être opérée par hydrométallurgie. Cette partie de la métallurgie extractive s'est développée depuis le début du XX^{ème} siècle, notamment pour la production d'EM (Cu, Ni, Zn, ...) à partir de minerais mais aussi de déchets métalliques, tels que les laitiers. Les différentes étapes de l'hydrométallurgie sont présentées à la Figure I-7.

Le **prétraitement** permet le conditionnement du métal à extraire afin d'améliorer sa lixiviation. Cette étape peut consister en un simple lavage à l'eau (élimination des sels solubles) ou bien en une opération de grillage (amélioration de la solubilité des oxydes). La **lixiviation** est une étape de séparation solide/liquide permettant la mise en solution de(s) élément(s) métallique(s) recherché(s). La solution de lixiviation est choisie en fonction du solide initial et de la solubilisation de(s) espèce(s), auxquels vient s'ajouter un critère économique (consommation et coût de réactif). Nous pouvons citer, par exemple, la lixiviation acide (utilisée pour les oxydes de zinc), la lixiviation basique (utilisée pour les éléments amphotères), l'utilisation de solutions complexantes (utilisées pour le zinc ou le nickel), etc... L'étape de **purification** permet de transférer les espèces « indésirables » dans une autre phase (cimentation, précipitation, adsorption,...). L'élaboration du métal permet d'isoler l'espèce considérée et le transformer sous une forme commercialisable (précipitation de sels calciques, utilisation de résines échangeuses d'ions, électrodéposition,...). Le **raffinage** est l'ultime étape du procédé permettant d'obtenir un produit de grande pureté (distillation ou électrolyse).

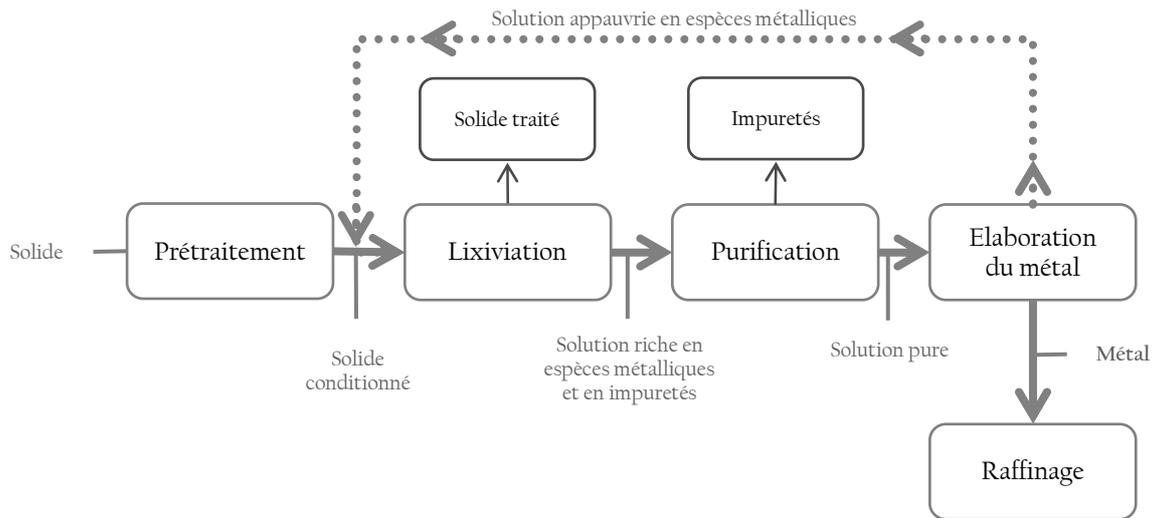


Figure I-7. Schéma d'une filière hydrométallurgique (d'après Rizet et Charpentier, 2000).

Différentes études ont montré que la valorisation des laitiers et scories par hydrométallurgie semble être une alternative intéressante. Notamment lorsque les solides considérés peuvent engendrer un risque de lixiviation d'EM nocifs pour la santé (ex. Shen et Forssberg, 2003 ; Zhang et Cheng, 2007).

I.3.4.2. Traitement des eaux usées industrielles et municipales

Zhang et Itoh (2005) ont montré que l'élimination de l'arsenic dans les milieux aqueux pouvait être réalisée par adsorption sur un laitier, dont la surface a été enrichie en FeOOH . Cet enrichissement est effectué en deux étapes : un procédé chimique suivi d'un traitement thermique. Les avantages mis en exergue sont principalement la facilité d'utilisation et la forte capacité d'adsorption de ce laitier, pouvant être une alternative au sable recouvert d'oxyde de fer. Dimitrova (1996) a montré le pouvoir adsorbant des laitiers de haut-fourneau vis-à-vis des formes ioniques du Cu, Ni et Zn contenus dans les solutions aqueuses, et ce dans une large gamme de pH et de concentrations.

En Nouvelle-Zélande, au début des années 90, des lits filtrants constitués de laitier d'aciérie ont été mis en place sur l'usine de traitement des eaux usées de Waiuku (Bourke, 2005). L'étude menée sur l'efficacité de ces lits filtrants a montré la capacité du laitier d'aciérie à éliminer le phosphore contenu. Ceci a conduit, en 2005, à la mise en place de deux nouveaux lits filtrants visant à purifier les eaux usées d'une ferme laitière permettant l'élimination moyenne de 75 % du phosphore contenu (Bourke, 2006). Aujourd'hui plusieurs exploitations

sont équipées de ce matériau qui semble constituer une réelle alternative économique en matière de traitement des eaux (Bourke, 2007). D'autres études ont montré la capacité des laitiers sidérurgiques à éliminer le phosphore dans les procédés de traitement des eaux (ex. Johansson et Gustafsson, 2000 ; Kostura *et al.*, 2005 ; Drizo *et al.*, 2006 ; Jha *et al.*, 2008).

I.3.4.3. Agriculture

Les LHF cristallisés peuvent être utilisés comme amendement en agriculture spécialement sur les terrains acides en raison de leur basicité (Burteaux, 1995). Une étude réalisée au Brésil a montré que l'utilisation de scories d'aciérie permettait de corriger l'acidité des sols, et ce sans induire de contamination (Torres Corrêa *et al.*, 2002). La granulométrie des laitiers utilisés semble avoir une importance notable : une granulométrie comprise entre 2 et 10 mm ne présente aucun effet sur l'acidité des sols, en revanche, la fraction < 1 mm permet la neutralisation de l'aluminium libre et corrige l'acidité du sol.

I.3.4.4. Verres et céramiques

Les LHF cristallisés peuvent être utilisés dans la fabrication de vitrocéramiques (jusqu'à 80 % de LHF). Sous forme vitrifiée, ils peuvent être utilisés dans la fabrication du verre (1 à 15 % de LHF), la teneur en oxydes de fer étant un facteur limitant à cause de la coloration qui en résulte. Ils permettent également d'augmenter la résistance mécanique des céramiques lorsqu'ils rentrent dans leur composition (Burteaux, 1995).

I.3.4.5. Abrasif

Les LHF peuvent être recyclés en tant qu'abrasif pour le décapage par projection. D'un point de vue sanitaire, ils sont préférables au sable siliceux car en général exempts de silice libre (silice cristalline : tridymite, cristobalite et quartz). D'un point de vue économique, ils sont moins chers que la grenaille métallique ou le corindon (Burteaux, 1995). Les laitiers issus de la métallurgie du cuivre présentent des caractéristiques proches des matériaux naturels utilisés comme abrasifs, comme l'aptitude à supporter une charge, la géométrie des grains... (Gorai *et al.* 2003 ; Kambham *et al.*, 2007).

Au vu des quantités de laitiers sidérurgiques annuellement produites et des stocks disponibles (ex. production 2007 de LA : 2 437 kt ; estimation 2007 du stock de LA : 12 023 kt), la gestion de ces co-produits nécessite de trouver une solution quant à leur devenir. Celle-ci doit être satisfaisante tant d'un point de vue environnemental qu'économique. Aujourd'hui, les laitiers sidérurgiques sont considérés comme une alternative à l'utilisation de matériaux naturels et sont majoritairement valorisés en construction (ex. 50 % des LA ont été valorisés dans les travaux publics en 2007). L'enfouissement technique ne présente qu'un ultime recours en termes de devenir. La voie de valorisation à envisager dépendra des caractéristiques du laitier considéré (composition chimique, caractérisation physique, minéralogie, ...) et de l'étude du risque environnemental lié à sa réutilisation (mobilisation potentielle des polluants et toxicité, risques sanitaires, bilan carbone, ...). En effet, les caractéristiques des laitiers sidérurgiques varient avec leur origine (LHF, LAC, LAE,...), impliquant une diversité de scénarios envisageables.

CHAPITRE II

PRESENTATION DU LAITIER MANGANIFERE ETUDIE

Chapitre II. Présentation du laitier manganifère étudié

Etant donné la variabilité de la composition des laitiers issus des procédés pyrométallurgiques, la première étape, en termes de gestion environnemental de ces co-produits, consiste à caractériser l'échantillon de manière à déterminer ses propriétés. Comme souligné au Chapitre I, le procédé de production du laitier influence ses caractéristiques.

Le laitier considéré dans cette étude est issu de la production de ferromanganèse obtenu *via* le traitement pyrométallurgique des piles alcalines & salines. En effet, au vu des quantités de piles mises sur le marché (exemple français : 26 706 t en 2007), la réglementation européenne (Directive Européenne 2006/66/CE) impose leur recyclage. La France dispose de 7 sites de traitement de piles (hydrométallurgie, pyrométallurgie, broyage et séparation magnétique, broyage à froid), dont l'entreprise VFE (production du laitier étudié) fait partie. Ces différentes filières ont permis le traitement de 12 538 t de piles en 2007 (site internet ADEME, www.ademe.fr). Cependant, la valorisation des piles, alors considérées comme des déchets, engendre la production de nouveaux co-produits (hydrométallurgie : flux de lixiviats et boues diverses ; pyrométallurgie : laitiers et poussières) qui devront être soit valorisés, soit mis en décharge.

II.1. Origine

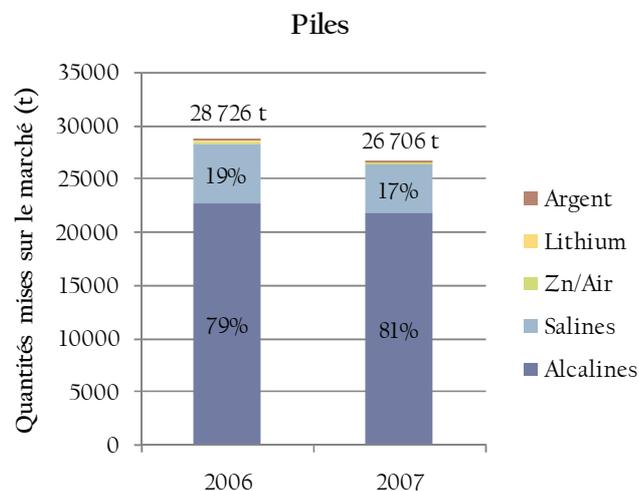
II.1.1. Piles alcalines & salines

II.1.1.1. Caractéristiques et usages

Les caractéristiques et usages des piles diffèrent selon la catégorie considérée (Tableau II-1). L'ADEME a créé en 2001 l'Observatoire Piles et Accumulateurs dans le cadre de la mise en œuvre de l'arrêté du 26 juin 2001 relatif à la communication des informations concernant la mise sur le marché, la collecte, la valorisation et l'élimination des piles et accumulateurs (site internet ADEME, www.ademe.fr). Il édite, chaque année, un rapport sur la filière « Piles et Accumulateurs », les données concernant les quantités de piles mises sur le marché français en 2006 et 2007, sont schématisées à la Figure II-1. Plus de 1 milliard de piles ont été mises sur le marché français en 2007 (+ 6 % / 2006). En revanche, le tonnage correspondant a connu une diminution (- 7 % / 2006), due à la miniaturisation des technologies (diminution des poids moyens).

Tableau II-1. Caractéristiques et usages des piles au zinc (d'après Sarrazin, 2002).

Piles	Piles salines (Zn/MnO ₂)	Piles alcalines (Zn/MnO ₂)	Zinc / Air
Anode	<ul style="list-style-type: none"> • Zn • Additifs : Cd, Pb, Hg (0,01 - 0,06 % en masse) 	<ul style="list-style-type: none"> • Zn de haute pureté (99,9 % min.) 	<ul style="list-style-type: none"> • Poudre de Zn • Additifs : Hg (< 10 % en masse)
Cathode	<ul style="list-style-type: none"> • MnO₂ / C (le rapport allant de 10/1 à 1/1, selon les usages) 	<ul style="list-style-type: none"> • MnO₂ obtenu par voie électrolytique • C (graphite) • Noir d'acétylène 	<ul style="list-style-type: none"> • Structure poreuse en carbone • O₂ de l'air
Electrolyte	Acide : NH ₄ Cl et/ou ZnCl ₂	Basique : KOH	Basique : KOH
Séparateur	Papier imprégné d'un gel de méthylcellulose	Papier imprégné d'un gel de méthylcellulose	Polymères type dérivés cellulosiques
Usages	Lampes, jouets, calculatrices, radios, télécommandes ...		Signalisation des chemins de fer, clôtures électriques, prothèses auditives, calculatrices, montres ...

Figure II-1. Quantités de piles déclarées mises sur le marché français en 2006 et 2007 (d'après les rapports de l'Observatoire Piles et Accumulateurs 2006 et 2007, disponibles sur le site internet de l'ADEME, www.ademe.fr).

II.1.1.2. Collecte des piles

a. Législation

Les piles sont désignées par le terme « déchet » lorsqu'elles ne remplissent plus leur fonction. En effet, lorsqu'une pile est déchargée, elle devient hors d'usage et elle doit donc être collectée puis traitée.

La Figure II-2 reprend l'historique des réglementations relatives aux piles et accumulateurs en Europe et en France. La Directive Européenne 2006/66/CE relative aux piles et accumulateurs et à leurs déchets renforce la collecte et le recyclage en prévoyant :

- ✓ la responsabilité des producteurs concernant leur collecte sélective et leur traitement ;
- ✓ le classement des appareils en fonction de leur usage : portable, industriel ou automobile ;
- ✓ la restriction de la mise sur le marché des piles et accumulateurs contenant du Cd ;
- ✓ la mise en place d'une collecte sélective avec un objectif concernant les taux de collecte : 25 % en 2012 et 45 % en 2016 ;
- ✓ des objectifs de valorisation avec l'interdiction de la mise en décharge des piles et accumulateurs industriels et automobiles ;
- ✓ l'harmonisation européenne d'un système d'enregistrement des producteurs.

La Directive 2006/66/CE a été récemment transposée en droit français, il s'agit du Décret 2009-1139 du 22 septembre 2009.

b. Mise en œuvre

Les piles sont collectées soit directement dans les points de vente, en mettant à disposition des bacs de reprise, soit par les collectivités locales (déchetteries, mairies, lieux publics). Ensuite, elles sont prises en charge par des organismes conventionnés : « collectifs » ou « individuels ». Les dispositifs « collectifs » associent plusieurs producteurs qui versent une contribution annuelle calculée selon la quantité de piles et accumulateurs mis sur le marché, permettant le financement de la collecte et du traitement des piles et accumulateurs au regard des objectifs annoncés au Ministère chargé de l'Environnement ; les principaux organismes étant Screlec et Corepile. Les dispositifs « individuels » sont mis en œuvre soit par des producteurs ayant choisi de s'organiser seul, soit par des enseignes de grande distribution. Ces entités peuvent mutualiser les coûts liés à la collecte et au traitement au sein d'une même enseigne. De plus, elles doivent déposer, tous les deux ans, une convention auprès du

Ministère chargé de l'Environnement, précisant les modalités et les objectifs de collecte ainsi que les moyens de communication développés pour les atteindre.

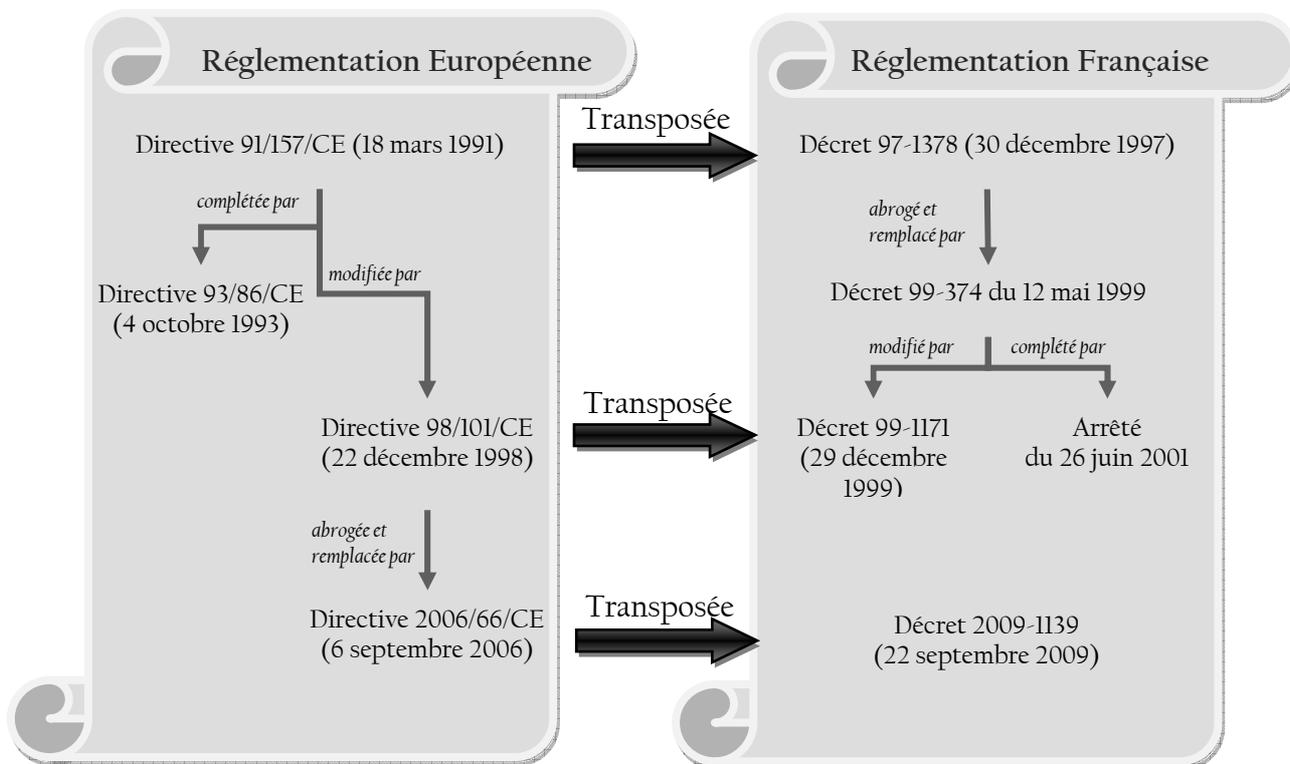


Figure II-2. Historique des textes réglementaires européens et français relatifs aux piles et accumulateurs (d'après le rapport de l'Observatoire Piles et Accumulateurs 2007, disponible sur le site internet de l'ADEME, www.ademe.fr).

II.1.1.3. Résultats

Dans ses rapports annuels, l'Observatoire Piles et Accumulateurs présente les quantités de piles et accumulateurs collectées. Les données relatives à la collecte des piles sur la période 2002-2007 sont représentées à la Figure II-3. Depuis 2002, les quantités de piles collectées ont augmenté. La baisse de la collecte des piles observée entre 2004 et 2005 s'explique par une correction méthodologique des données de 2005, qui n'a pas été effectuée pour 2002, 2003 et 2004.

La Directive 2006/66/CE mentionne la notion de « taux de collecte », calculé à partir de la quantité collectée l'année N rapportée à la moyenne des ventes des trois dernières années de mises sur le marché. La Directive 2006/66/CE indique un premier objectif de 25 % de taux de collecte à atteindre pour 2012. D'après les données 2007, cet objectif est déjà atteint : le taux de collecte des piles était de 32 % en 2007. Cependant, le taux de collecte stagne autour de

30 % depuis plusieurs années, laissant penser que le second objectif de la Directive 2006/66/CE (taux de collecte de 45 % en 2016) sera difficile à atteindre sans la prise de mesures complémentaires.

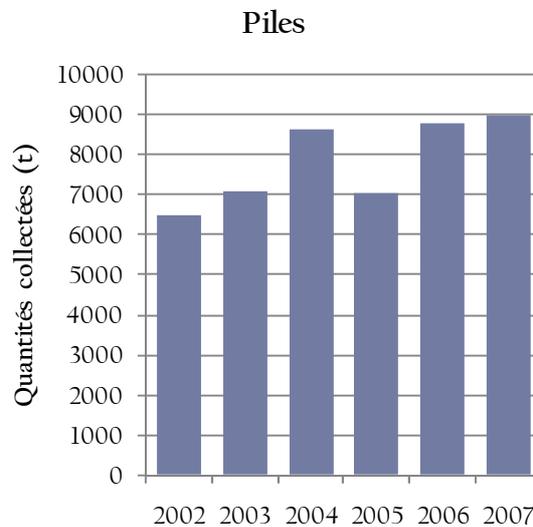


Figure II-3. Quantités annuelles de piles collectées sur la période 2002 - 2007 (d'après le rapport de l'Observatoire Piles et Accumulateurs 2007, disponible sur le site internet de l'ADEME, www.ademe.fr).

II.1.1.4. Devenir & Valorisation

La Directive 2006/66/CE oblige le respect des rendements minimaux de recyclage suivants au plus tard le 26 septembre 2010 :

- ✓ un recyclage d'au moins 65 % du poids moyen des piles et des accumulateurs plomb-acide, y compris un recyclage du contenu en plomb qui soit techniquement le plus complet possible tout en évitant les coûts excessifs ;
- ✓ un recyclage de 75 % du poids moyen des piles et des accumulateurs nickel-cadmium, y compris un recyclage du contenu en cadmium qui soit techniquement le plus complet possible tout en évitant les coûts excessifs ;
- ✓ un recyclage d'au moins 50 % du poids moyen des autres déchets de piles et d'accumulateurs.

Par conséquent, différentes alternatives concernant le devenir des piles peuvent être envisagées (Bernardes *et al.*, 2004) :

- ✓ **Mise en décharge** : le recyclage des piles doit être préféré à la mise en décharge. Cependant, la Directive 2006/66/CE prévoit leur mise en décharge dans le respect de l'environnement et de la santé (cf. articles 12 et 14 de la directive).
- ✓ **Stabilisation** : de manière à éviter le contact des EM avec l'environnement, les piles peuvent être préalablement stabilisées.
- ✓ **Incinération** : la problématique principale de l'incinération est l'émission de polluants (ex. Cd, Hg, et Pb) ainsi que la formation de dioxines en sortie de cheminée.
- ✓ **Recyclage** : les piles contiennent une grande partie d'EM pouvant être valorisés et permettant l'obtention de matériaux primaires secondaires tels que les alliages métalliques. Il existe différentes filières envisageables, choisies en fonction de la catégorie de piles considérée.

Le recyclage des piles nécessite obligatoirement un tri préalable de manière à optimiser la valorisation de chacun de leurs constituants. Le tri est décomposé comme suit :

- ✓ Tri primaire : séparer les matières non désirables, telles que les papiers, cartons, etc...
- ✓ Séparation des liquides et des poussières
- ✓ Pré-triage : séparation magnétique et mécanique des piles
- ✓ Tri final : séparation des différentes catégories de piles (piles alcalines & salines, au lithium...)

Actuellement, les procédés de recyclage des piles sont nombreux et font souvent l'objet d'un dépôt de brevet. Cependant, les améliorations à apporter tant d'un point de vue environnemental qu'au niveau des procédés eux-mêmes, sont nombreuses et font encore l'objet de recherches en laboratoire. L'étude publiée par Briffaerts *et al.* (2009), compare quatre filières de traitement des piles alcalines & salines : (i) le procédé REVABAT (Belgique) suivi d'un procédé hydrométallurgique, (ii) le procédé REVABAT suivi du procédé REVATECH, (iii) le procédé BATREC (Suisse) et (iv) le procédé VALDI (France). Les deux premières filières de traitement sont développées à la Figure II-4. Dans les deux cas, la première partie consiste en une séparation mécanique des différents composants des piles. Ensuite, la voie hydrométallurgique permet l'obtention de sulfate de zinc et d'un gâteau de filtration qui, une fois traité (procédé Waelz, Allemagne) produit de l'oxyde de zinc et du laitier riche en Mn. Le procédé REVATECH permettrait l'obtention d'oxyde de Mn par voie hydrométallurgique à partir de la « black mass¹ » issue du procédé REVABAT. Celui-ci serait

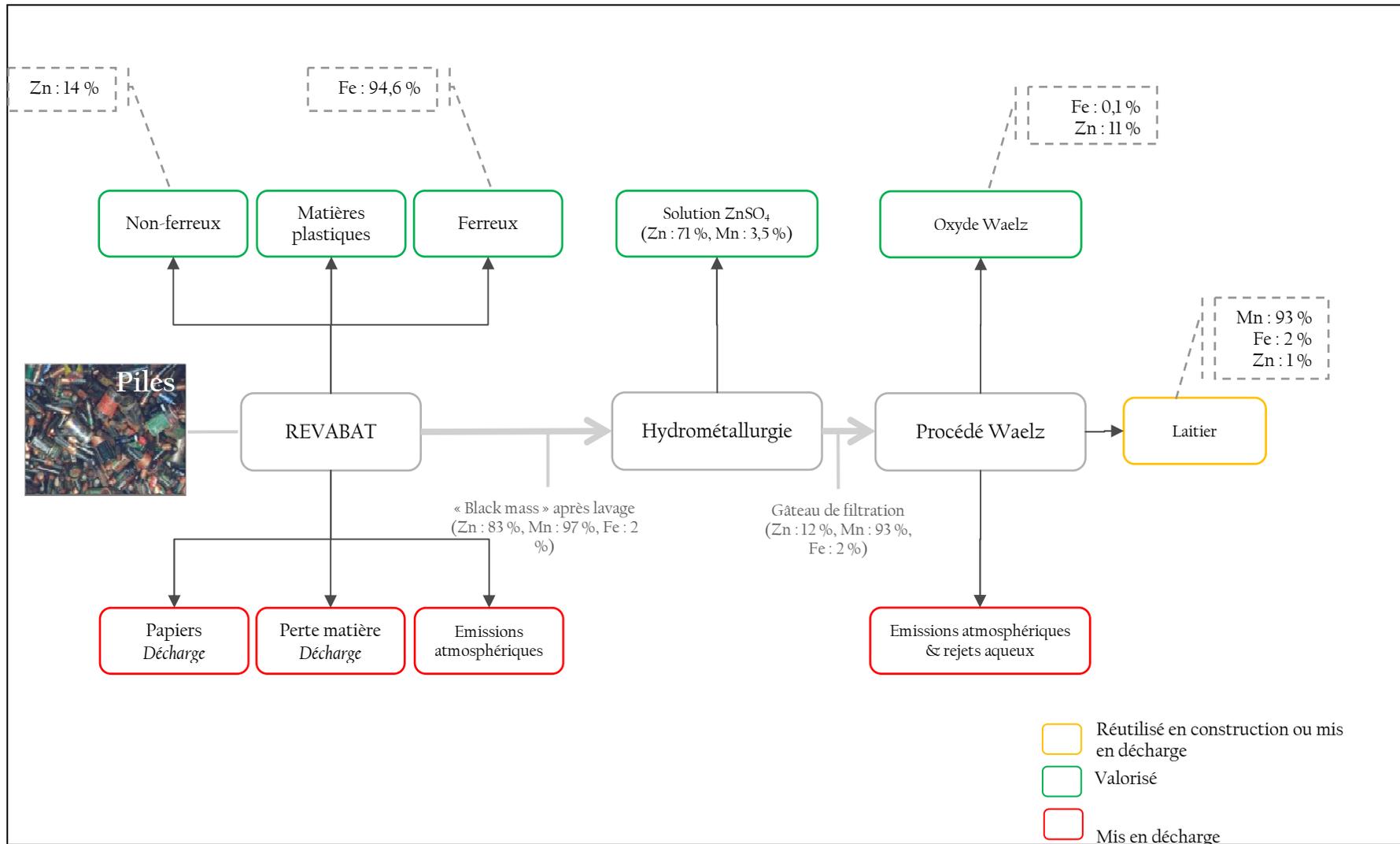
¹ « Black mass » : Résidu pulvérulent obtenu après broyage des piles, contenant principalement Mn, Zn & C.

ensuite utilisé en tant que pigment dans la production de briques. Cependant, ce nouveau procédé n'est pas encore opérationnel à l'échelle industrielle. Les procédés BATREC et VALDI permettent la production de ferromanganèse. Le zinc est soit récupéré sous forme de zinc métallique (pépites ou barres) soit transformé en oxyde de zinc. La particularité du procédé VALDI (développé au § II.1.2) est l'utilisation de déchets en lieu et place des matériaux bruts et des combustibles fossiles (type charbon). Cette comparaison n'a pas permis de déterminer la « meilleure » filière, chacune d'entre elles présentant des avantages et des inconvénients. Le rendement de valorisation des EM (Mn, Fe et Zn) varie de 37 % (REVABAT) à 55 % (REVATECH). En effet, le procédé REVABAT ne permet pas le recyclage du Mn, réduisant ainsi le taux de recyclage. Or, la Directive 2006/66/CE prévoit un taux de recyclage minimum qui semble difficilement atteignable dans ce cas.

Les rendements de valorisation des EM doivent donc être les meilleurs possibles de manière à atteindre les objectifs fixés par la législation. De ce fait, différentes études traitent de la valorisation des piles et des performances des procédés associés. Par exemple, Sánchez-Alvarado & Friedrich (2007) proposent d'optimiser le procédé de recyclage du Mn contenu dans les piles *via* la production de ferromanganèse. En effet, comme évoqué précédemment, les co-produits associés sont parfois riches en Mn ce qui constitue une perte de celui-ci en termes de rendement de recyclage direct. L'optimisation proposée par Sánchez-Alvarado & Friedrich (2007) réside dans la composition du laitier. La teneur en Mn dans le laitier peut être limitée au profit du rendement métal en portant attention à l'indice de basicité¹ du laitier. En effet, une teneur élevée en CaO et MgO permet l'obtention d'un rendement métal plus important tandis qu'une teneur en Al₂O₃ optimale permet de limiter la formation de parties métalliques dans le laitier. De plus, une teneur trop importante de SiO₂ favorise la formation d'oxyde de Mn dans le laitier. D'autre part, Sánchez-Alvarado & Friedrich (2008) ont également souligné l'importance de la température de fusion et de la teneur en carbone pour l'obtention d'un rendement de recyclage du Mn allant de 44 à 62 % et du zinc à plus de 90 %.

¹ Indice de basicité : $B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$ (% massique)

Figure II-4. Filières de traitement des piles alcalines & salines des scenarios REVABAT et REVATECH (d'après Briffaerts *et al.*, 2009).



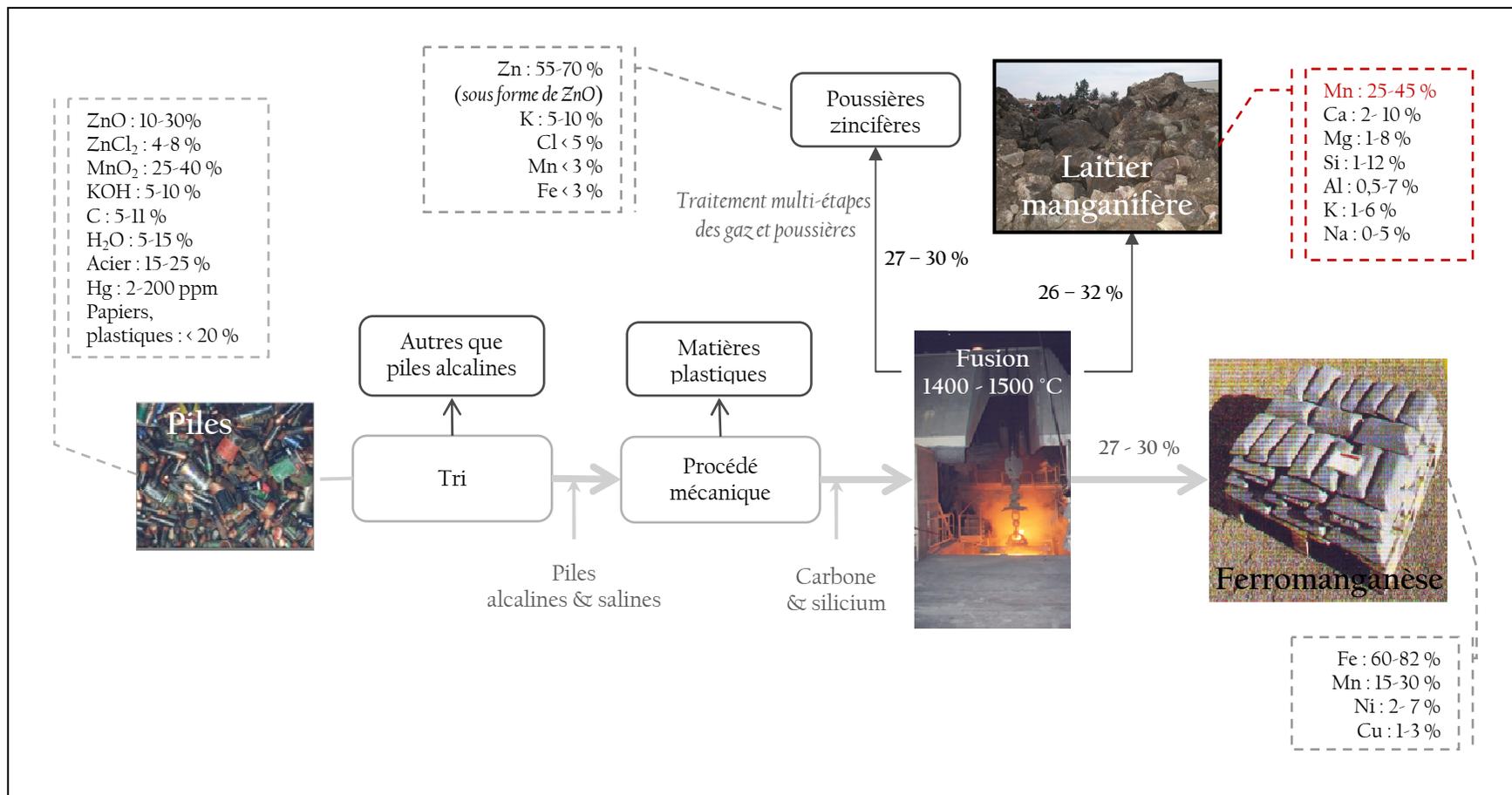
II.1.2. Production du laitier manganifère étudié

Depuis 1998, l'entreprise VFE (VALDI) traite les piles alcalines & salines par voie pyrométallurgique (les quantités recyclées en 2007 et 2008 étaient respectivement de 5743 et 5920 t). La Figure II-5 présente la filière de traitement. Les piles sont d'abord triées, un procédé mécanique permet le retrait des ferrailles et des matières plastiques non désirées. Les piles sont ensuite introduites dans un four à arc dans lequel sont ajoutés du carbone et du silicium (agents réducteurs). La fusion est réalisée à 1400 °C. Outre l'obtention de lingots de ferromanganèse, la fusion des piles, comme tout procédé pyrométallurgique, génère deux types de co-produits : des poussières (riches en Zn) et le laitier manganifère (riche en Mn).

Lors de la fusion des piles, environ 18 t traitées par coulée de métal, le laitier manganifère est produit en continu, représentant environ 7,5 t. En effet, la contenance du four ne dépassant pas 6 t de métal, le décrassage (« coulée » de laitier) est continu. Le laitier est versé dans une cuve spécifique à la sortie du four. Lorsque la durée de refroidissement permet son démoulage, il est introduit dans une benne de récupération (placée dans un hall de stockage). Une fois la benne remplie et le contenu refroidi (à l'air ambiant), le laitier est concassé (retrait des fragments métalliques) et stocké à l'extérieur.

A ce jour, les poussières zincifères sont principalement valorisées par la production d'oxyde de zinc (procédé *Waelz*) ou de sulfate de zinc. Le laitier manganifère peut être utilisé en tant que matière première secondaire, notamment dans la production de ferro- ou silicomanganèse. Dans l'optique d'une démarche « zéro déchet », la valorisation des principaux co-produits issus de la fusion des piles alcalines & salines est intéressante tant d'un point de vue environnemental qu'économique. Cependant, certains producteurs préfèrent l'emploi en techniques routières, voire l'enfouissement lorsqu'aucune voie de valorisation n'est possible dans la limite économique ou de temps fixé.

Figure II-5. Filière de traitement pyrométallurgique des piles alcalines & salines (VFE, France).



II.2. Caractérisation du laitier manganifère étudié

Le laitier manganifère est un laitier de type « rocheux » (Tableau I-2). En effet, son mode de refroidissement lent permet la cristallisation des phases solides. Comme évoqué précédemment (§ I.2), la composition chimique ainsi que la composition minérale des laitiers dépendent de différents facteurs tels que i) la nature et la composition chimique du minerai (dans ce cas il s'agit de piles), ii) la nature et la composition des ajouts constituant la charge du four de fusion, iii) la température du four de fusion et iv) la vitesse de refroidissement. L'étude conjointe des résultats obtenus *via* l'utilisation de différentes analyses minéralogiques (ex. microscopie optique, électronique, diffraction des rayons X, ...) et des analyses chimiques permettent l'identification des phases constitutives des laitiers.

II.2.1. Méthodologie

II.2.1.1. Echantillonnage

Deux campagnes d'échantillonnage du laitier manganifère issu de la production de ferromanganèse ont été respectivement effectuées en décembre 2006 et en février 2008 sur le site de production (Figure II-6). Chaque stock de laitiers est le résultat du concassage mécanique de plusieurs coulées qui sont ensuite mélangées et stockées en tas.



Figure II-6. Stocks de laitier manganifère disponibles en décembre 2006 et février 2008.

Le laitier se présente sous forme de blocs de dimensions variables (jusqu'à 70 cm environ, après concassage sur site). Lors des deux campagnes de prélèvement, environ 100 kg de laitier ont été échantillonnés. La seconde campagne a été réalisée dans le but de vérifier l'homogénéité de la production.

Les échantillons prélevés ont été classés selon leur représentativité (établie visuellement sur site) et selon leur aspect visuel. Le Tableau II-2 présente les caractéristiques visuelles des matériaux observés lors de l'échantillonnage. La variation observée en termes de structure et de texture sont dues aux différentes conditions de refroidissement (localisation au moment de la coulée, durée de stockage avant concassage sur site), mais également aux différentes coulées de laitier dont ils sont issus.

Les échantillons S2 et S5 présentaient des similitudes visuelles (couleur, friabilité). Cependant, la présence de traces d'oxydation et de billes métalliques (Figure II-7a) était plus marquée dans le cas de S2. De ce fait, les deux échantillons ont été séparés. La présence de billes métalliques est essentiellement due au procédé de fusion : une durée de décantation insuffisante peut générer leur présence dans le laitier. L'oxydation observée est due à la présence de ces billes métalliques.

Les échantillons S1 et S3, prélevés respectivement en décembre 2006 et février 2008 ont également montré des similitudes visuelles bien que S3 présente quelques zones de cristaux millicentimétriques (Tableau II-2).

La présence de graphite a été observée (Figure II-7b) dans la sous-catégorie S6 notamment. La forme du graphite (bâtonnets) laisse penser qu'il s'agit du carbone initialement contenu dans les piles.

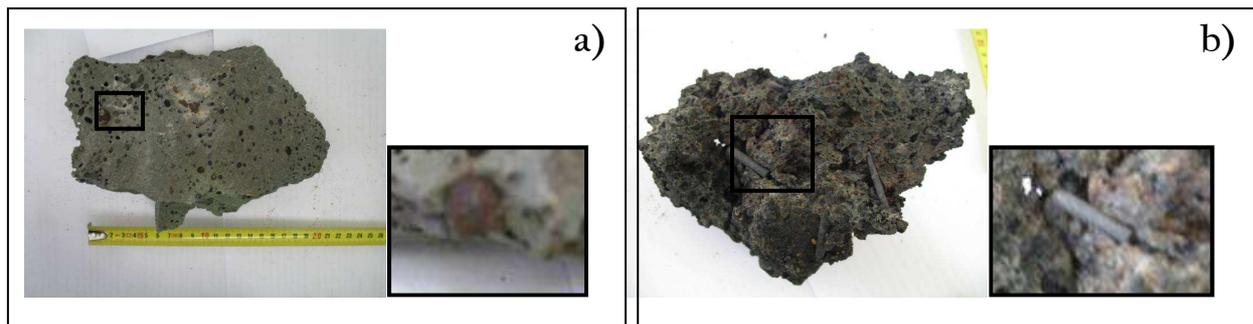


Figure II-7. Photographies des sous-catégories S2 et S6, a) Inclusion de billes métalliques ; b) Inclusion de graphite provenant des piles alcalines & salines.

Tableau II-2. Caractéristiques visuelles des sous-catégories de laitiers définies lors des campagnes d'échantillonnage.

Dénomination de l'échantillon	Campagne	Représentativité	Observations	Aspect
S1	Décembre 2006	< 50 %	Bloc de couleur verte avec reflets irisés Dense Cristaux non visibles à l'œil	
S2		< 30 %	Bloc de couleur verte présentant des vacuoles millimétriques à centimétriques Signes d'oxydation observables par endroit Matériau relativement friable Présence de quelques billes métalliques Cristaux non visibles à l'œil	
S5		< 5 %	Bloc de couleur sombre marron-vert foncé Densité élevée Cristaux non visibles à l'œil	
S4		< 15 %	Bloc de couleur vert sombre Densité élevée Présence de bâtonnets de graphite Macrocristaux pluricentimétriques larges et allongés	
S6		< 90 %	Bloc de couleur verte, similaire à l'échantillon S1 Densité élevée Présence de quelques cristaux de petites tailles	

II.2.1.2. Méthodes d'analyses chimiques

La détermination de la composition chimique des différents échantillons de laitier a été effectuée par ACME Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canada). La quantification des éléments dits « majeurs » a été réalisée par ICP-AES, après une fusion au métaborate/tétraborate de lithium suivie d'une digestion à l'acide nitrique. En ce qui concerne la quantification des éléments dits « traces », elle a été effectuée par ICP-MS après une digestion à l'eau régale. La capacité de l'eau régale à dissoudre totalement la matrice solide a été vérifiée en comparant les résultats à ceux obtenus après une digestion totale à l'acide fluorhydrique.

II.2.1.3. Méthodes de caractérisation

Microscopie Optique. Les observations microscopiques ont été effectuées en lumière polarisée analysée et non analysée à l'aide d'un microscope NIKON Eclipse LV 100 POL équipé de six objectifs (1x, 4x, 10x, 20x, 50x 100x). Le microscope est couplé à une caméra numérique. L'observation en microscopie optique permet de déterminer les minéraux présents ainsi que leurs assemblages au sein du laitier. Ces observations permettent également de repérer les sites intéressants pour les analyses complémentaires (ex. microsonde électronique).

Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (EDS). Les observations et analyses élémentaires ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage Philips XL 30 couplé à un analyseur EDS Oxford (SERMIEL - Université de Limoges). Les observations ont été effectuées en mode électrons secondaires dans le cas d'échantillons bruts granulaires non polis et en mode électrons rétrodiffusés pour les échantillons de lames minces (polissage au ¼ de µm au diamant). Afin d'obtenir des résultats comparables, toutes les analyses ont été effectuées dans des conditions identiques avec une tension d'accélération de 20 kV. Les analyses chimiques sont semi-quantitatives. Des cartographies X de répartition des principaux éléments ont permis de mettre en évidence l'association des éléments dans les phases solides. Préalablement, les échantillons ont été métallisés au carbone ou à l'or/palladium en fonction du type d'observations et d'analyses réalisés.

Microsonde électronique. Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées au Laboratoire de microanalyse CAMPARIS de l'Université de Paris VI. Elles permettent une analyse chimique ponctuelle quantitative, donc plus précise que celle réalisée par le couplage MEB-EDS. En effet, le système de détection WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

permet d'obtenir une quantification absolue à l'aide de calibrations réalisées à partir d'échantillons de minéraux standards. De plus, cette technique permet de déterminer et de quantifier les éléments traces à partir d'une méthode développée par Fialin *et al.* (1999). Une analyse d'éléments traces est le résultat de la moyenne de dix analyses ponctuelles. Les conditions d'analyse utilisées dans le cadre de la caractérisation du laitier manganifère sont les suivantes :

- ✓ Programme « majeurs » : tension d'accélération : 15 kV, intensité du courant: 10 nA, surface du spot: $1 \mu\text{m}^2$, temps de comptage 10 s pour tous les éléments analysés (Si, Al, Mg, Na, K, Ca, Mn, Fe, Ti).
- ✓ Programme « traces » : tension d'accélération : 30 kV, intensité du courant: 500 nA, surface du spot: $5 \mu\text{m}^2$, temps de comptage 50 s (Fe, Cu, Zn, Ni).

Diffraction de Rayons X (DRX). La DRX est l'une des techniques les plus répandues pour l'identification des minéraux cristallisés. Le faisceau est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où :

- ✓ n : l'ordre de diffraction
- ✓ d_{hkl} : l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin
- ✓ λ : la longueur d'onde du rayonnement diffracté
- ✓ θ : l'angle de diffraction

Les diffractogrammes ont été réalisés en mode poudre à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 ($\text{CuK}_\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$; 40kV, 30 mA ; Laboratoire SPCTS - Université de Limoges). Les conditions d'analyses pour chaque échantillon étaient de 5 à $80^\circ 2\theta$ à $0,4^\circ 2\theta/\text{min}$. Le logiciel XPert HighScore (Panalytical) a été utilisé pour l'exploitation des diffractogrammes.

II.2.2. Composition chimique du laitier manganifère

La Figure II-8 présente la proportion des éléments « majeurs » des 6 échantillons, exprimée en pourcentages d'oxydes. Les principaux éléments « majeurs » présents dans le laitier sont le manganèse et le silicium ($\text{MnO} + \text{SiO}_2 = 86 \pm 5 \%$). Leur teneur varie d'un échantillon à l'autre, allant de 45 % à 65 % de MnO (dans S4 et S2, respectivement) et de 17 % à 39 % de SiO_2 (dans S2 et S3, respectivement). Dans l'ensemble, les teneurs des autres éléments varient peu,

excepté pour l'échantillon S4 qui contient plus de 10 % de CaO, et S2 le plus riche en Fe_2O_3 et Al_2O_3 . Ceci peut s'expliquer par les différentes coulées de laitier dont les échantillons proviennent et du refroidissement (localisation du solide dans la coulée plutôt sur les bords ou vers le cœur de la coulée). De plus, il s'agit d'un procédé de recyclage de piles, dont la variabilité du mélange initial et les enrichissements effectués peuvent varier.

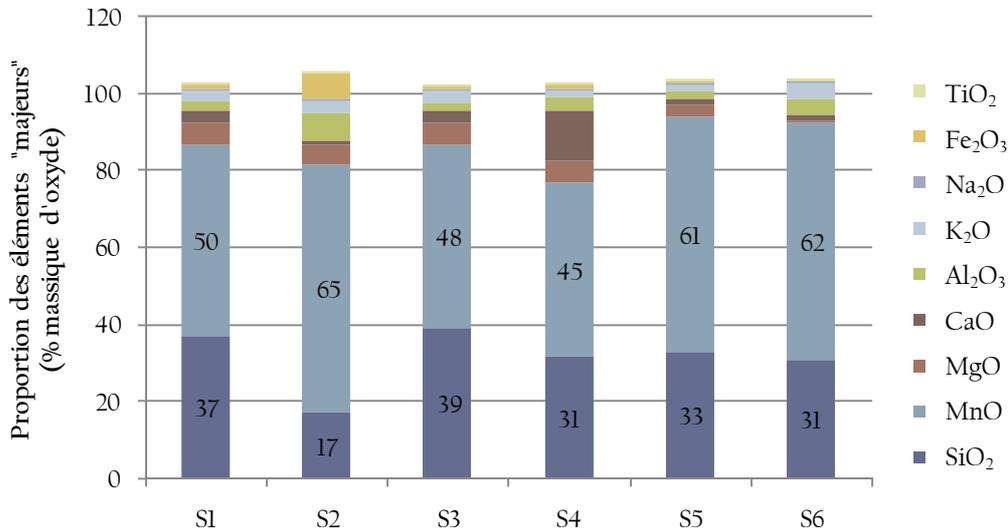


Figure II-8. Proportion des éléments « majeurs » (en % d'oxydes) dans chacun des six échantillons présentés (ACME Analytical Laboratories ltd - Vancouver, Canada).

Le Tableau II-3 présente la composition chimique élémentaire des six échantillons. Les incertitudes présentées pour les échantillons S1 et S5 ont été calculées à partir des résultats obtenus sur deux fractions appartenant à ces échantillons, de manière à connaître l'incertitude sur les mesures effectuées par le laboratoire extérieur. Nous pouvons remarquer que la variation sur les majeurs est faible (< 5 %). En revanche, au regard des résultats obtenus pour les éléments traces métalliques, tels que Cu, Ni et Zn, les variations sont importantes (allant jusqu'à 40 %). Ceci montre une présence hétérogène et aléatoire de ces éléments dans les échantillons, en raison de la présence de billes métalliques incluses dans le laitier observées lors des analyses MEB (cf. § II.2.3).

Tableau II-3. Composition chimique des six échantillons présentés (ACME Analytical Laboratories ltd - Vancouver, Canada).

Echantillon	Si	Mn	Mg	Ca	Al	K	Na	Ti	P	C	S	Fe
	g/kg											
S1	170,3 ± 3,9	379,7 ± 9,7	38,8 ± 6,0	22,6 ± 3,59	12,7 ± 0,7	22,1 ± 0,8	2,7 ± 0,1	1,2 ± 0,1		0,6 ± 0,2	2,3 ± 0,1	15,6 ± 6,5
S2	79,6	500,9	30,9	8,2	36,4	31,1	2,2	1,1		1,8	2,1	46,7
S3	183,2	368,3	35,8	19,1	13,2	23,2	2,6	1,1		0,3	2,1	8,11
S4	147,2	351,6	35,1	91,7	20,4	12,0	1,9	1,4	<0,05	1,6	2,6	11,3
S5	153,4 ± 0,4	473,8 ± 0,5	19,7 ± 0,2	11,5 ± 0,1	9,9 ± 0,1	27,9 ± 0,5	2,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1		0,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	4,0 ± 0,3
S6	144,0	476,4	5,4	9,9	20,9	38,3	3,1	1,5		0,7	3,3	2,0
Echantillon	Ba	Sr	La	Ce	Cu	Zn	Ni	Hg	Cr	Cd	As	Pb
	mg/kg											
S1	1114,7 ± 1,5	119,9 ± 0,5	1932,3 ± 27,5	2248,4 ± 32,5	211,9 ± 34,2	518,1 ± 216,8	69,1 ± 49,9		41,1 ± 12,7		0,9 ± 0,2	0,7 ± 0,1
S2	679,8	63,5	119,9	93,5	2280,5	464,0	494,7		82,1	<0,1	1,3	0,4
S3	1142,0	147,2	1788,0	1901,0	94,7	212,0	27,8		0,05		<0,5	0,2
S4	918,4	153,0	1302,0	1358,4	444,8	1499,0	128,7	<0,01	68,4	0,3	1,6	0,6
S5	1258,3 ± 19,9	127,7 ± 3,8	1557,9 ± 6,2	1488,3 ± 20,7	88,2 ± 2,5	144,0 ± 3,0	19,5 ± 0,6		20,5 ± 0,1		0,5 ± 0,3	0,3 ± 0,1
S6	1207,8	111,2	290,9	189,3	103,5	245,0	12,6		41,1	<0,1	0,7	0,3

Considérant uniquement la première campagne d'échantillonnage (échantillons S1, S2, S4, S5 et S6), les échantillons S2 et S4 sont ceux qui diffèrent le plus des autres (Figure II-8) : S2 contient le moins de SiO_2 et le plus de MnO tandis que S4 se démarque par sa teneur en CaO (la plus élevée). En effet, la teneur en Si est sensiblement identique pour chacun d'entre eux (en moyenne 154 ± 8 g/kg, Tableau II-3). Concernant Mn, deux groupes d'échantillons peuvent être distingués {S1, S4} et {S2, S5, S6}, les teneurs en Mn sont respectivement de 400 ± 14 et 484 ± 11 g/kg. Les teneurs en Mg sont équivalentes pour les échantillons S1, S2 et S4 (35 ± 2 g/kg), S6 présentant la plus faible teneur. Les teneurs en Al varient de 15 ± 5 g/kg (S1, S4, S5 et S6) à 36 g/kg (S2). En ce qui concerne les alcalins, la teneur en Na est constante (de l'ordre de 2 g/kg) quel que soit l'échantillon, tandis que la teneur en K varie de 21 ± 6 g/kg (S1, S4 et S5) à 35 ± 4 g/kg (S2 et S6). Concernant les éléments dits « mineurs » (Fe, Cu, Ni et Zn), les teneurs varient d'un échantillon à l'autre. S2 présentant la plus forte contamination métallique. Il en est de même pour les teneurs en Cr et As. La comparaison des teneurs en ces éléments est difficile du fait de l'hétérogénéité de leur répartition au sein des échantillons.

Globalement, nous pouvons constater que les échantillons prélevés lors de la première campagne présentent des disparités en termes de composition chimique, S2 et S4 semblant être les échantillons les plus différents. Ceci laisse penser que la caractérisation minéralogique du laitier pourra varier d'un échantillon à l'autre.

Considérant la seconde campagne d'échantillonnage, nous pouvons constater que l'échantillon S3, issu de ce prélèvement, présente la même composition chimique que l'échantillon S1. Or, ces deux échantillons étaient les plus représentatifs de chacune des campagnes correspondantes (Tableau II-2). Ceci montre que la composition chimique du laitier manganifère est sensiblement constante dans le temps. De plus, les échantillons type S4 et S6, rencontrés en faibles proportions, n'ont pas été retrouvés lors du deuxième échantillonnage, laissant penser qu'ils ne sont pas représentatifs des coulées de laitier couramment effectuées (Tableau II-2).

II.2.3. Minéralogie du laitier manganifère

La cristallisation du laitier manganifère peut être apparentée à celle d'une roche magmatique. La fusion est opérée entre 1400 et 1500 °C (donnée de l'industriel) et le refroidissement à température ambiante. Par conséquent, nous pouvons attendre la présence de minéraux formés à haute température de type olivine et pyroxène comme énoncé dans la suite réactionnelle de Bowen (Allaby, 2008). Si l'on replace les échantillons étudiés dans un

diagramme de phases triangulaire (système : $\text{SiO}_2\text{-MnO-MgO}$; Figure II-9), il est possible de déterminer une minéralogie supposée en fonction de la composition chimique du laitier, ainsi que de la température de fusion. Nous pouvons constater que la température approche 1400-1500°C, ce qui est en accord avec les données de fusion fournies par l'industriel, et que la minéralogie serait essentiellement dominée par de la téphroïte (olivine-Mn) et/ou des pyroxènes manganifères.

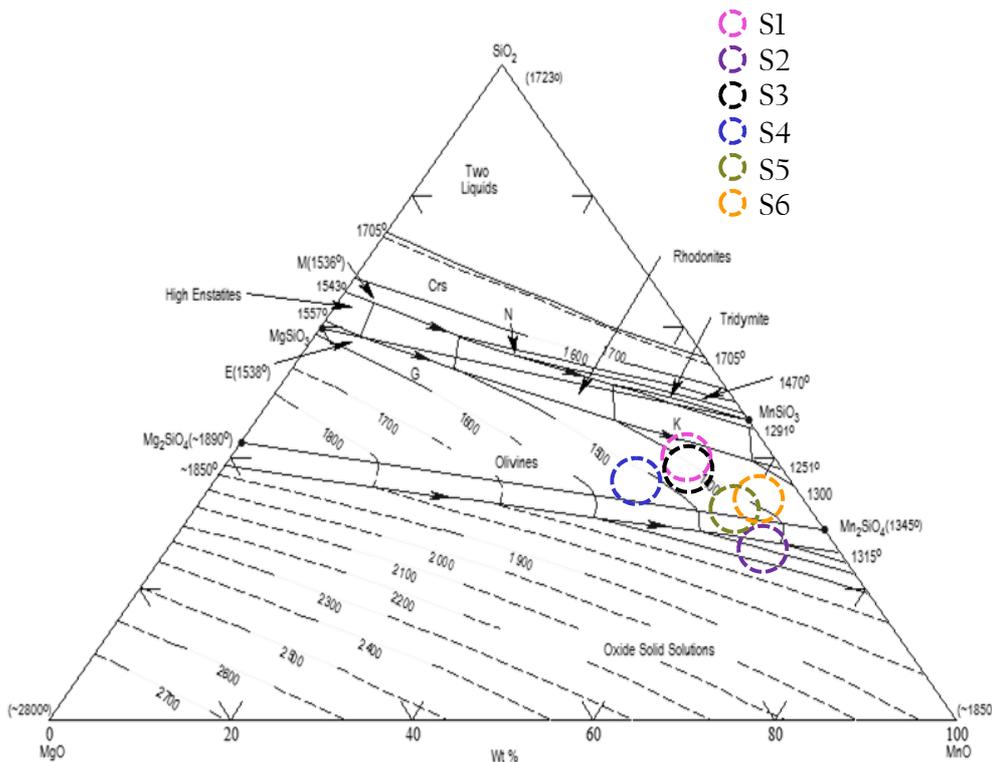


Figure II-9. Diagramme ternaire (d'après Glasser & Osborn, 1960) représentant la composition chimique des échantillons de laitier dans le système $\text{SiO}_2\text{-MnO-MgO}$.

L'observation des échantillons en microscopie optique met en évidence essentiellement la présence de deux phases cristallines quel que soit celui étudié. Des billes métalliques sont également visibles. La taille des cristaux varie nettement de quelques millimètres à 2-3 cm selon l'échantillon considéré (Figure II-10). Les plus grands cristaux allongés pluricentimétriques ont été observés dans l'échantillon S6, ce qui est en accord avec les observations macroscopiques effectuées lors de l'échantillonnage, tandis que S2 est composé de minéraux plurimillimétriques à centimétriques de forme pseudo-arrondie à pseudo-hexagonale.

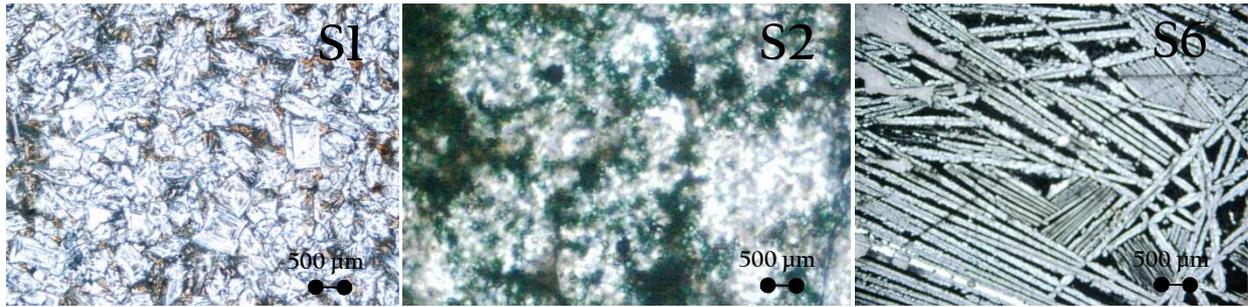


Figure II-10. Images de microscopie optique en lumière polarisée (échantillons S1, S2 et S6).

D'après les observations réalisées, il semble que la majorité des cristaux présents soient des olivines. Leur morphologie est caractéristique des olivines obtenues dans le cadre des procédés industriels, c'est-à-dire squelettique et allongée (échantillons S1 et S2 ; Figure II-11) ou avec présence de dendrites observées au MEB (échantillon S1 ; Figure II-12). Les cristaux d'olivines rencontrés dans les échantillons S1 et S2 sont plus proches de la morphologie observée dans les roches basaltiques, c'est-à-dire pseudo-arrondis. Ces observations sont en accord avec les travaux de Devic & Marčeta (2007) qui ont comparé la morphologie des olivines « naturelles » à celles cristallisées suite à un procédé industriel et ont observé les mêmes morphologies de cristaux que celles observées dans ces travaux. Une seconde phase minérale présente quelques clivages dont certains sont positionnés à 90°C, ce qui est caractéristique de pyroxène (Figure II-10). Cette similitude entre les roches volcaniques et les laitiers permet de soutenir l'hypothèse selon laquelle la cristallisation du laitier manganifère pourrait être assimilée à celle d'une roche volcanique.

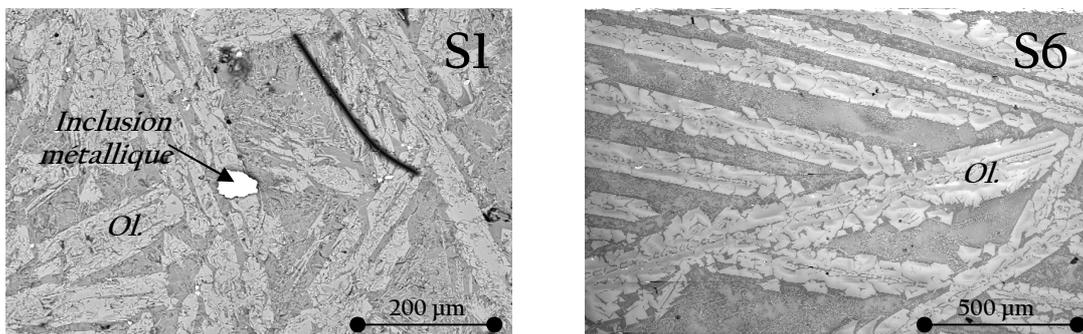


Figure II-11. Images MEB (échantillons S1 et S6 ; *Ol.* = Olivine).

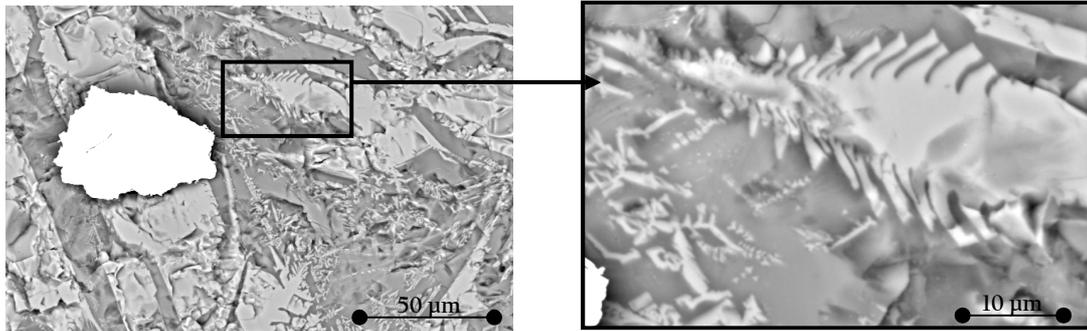


Figure II-12. Images MEB présentant la structure dendritique de l'olivine dans l'échantillon S1.

Les diffractogrammes de poudre obtenus pour chacun des échantillons étudiés sont présentés Figure II-13. A partir de ceux-ci, quatre principales phases silicatées ont été identifiées :

- ✓ la téphroïte, un nésosilicate de la famille des olivines manganifères, de formule structurale générale Mn_2SiO_4 (Deer *et al.*, 1982),
- ✓ la bustamite, minéral du groupe des pyroxénoïdes tricliniques, de formule structurale générale $(CaMn)_2Si_2O_6$ (Deer *et al.*, 1997),
- ✓ et deux feldspathoïdes : la kalsilite et la leucite, de formules respectives $KAlSiO_4$ et $KAlSi_2O_6$ (Deer *et al.*, 2004).

La détermination de ces minéraux est parfaitement en accord avec les observations microscopiques ainsi que les diagrammes de phases (Figure II-9). De plus, la présence de feldspathoïdes est caractéristique d'une roche basique à ultrabasique dans le contexte naturel ce qui est en accord avec les teneurs en SiO_2 des échantillons, excepté dans le cas de S2. En effet, sa composition présente une sous-saturation en SiO_2 (teneur très faible de l'ordre de 17 %).

La présence d'oxyde de manganèse (manganosite : MnO) de couleur verte, situé en périphérie des vacuoles (échantillon S2 ; Figure II-10) a également été mise en évidence pour certains échantillons. Les calculs normatifs réalisés en fonction des minéraux déterminés par DRX (Figure II-13) et à partir des analyses chimiques totales (Tableau II-3) sont en accord avec les résultats obtenus.

De plus, les diffractogrammes ne présentent pas de dôme, entre 20 et $40^\circ 2\theta$, caractéristique de la présence d'une quantité non négligeable de phases amorphes. Ces résultats sont donc en accord avec les observations réalisées en microscopie optique qui mettent en évidence une très faible quantité de verre dans les échantillons étudiés.

La composition minéralogique est, par conséquent, relativement constante pour l'ensemble des échantillons étudiés. Seuls les quantités relatives des phases, la morphologie et la taille des minéraux (cf. ci-dessus) varient d'un échantillon à l'autre.

Une semi-quantification des phases a été réalisée par DRX selon la méthode du Rapport d'Intensité de Référence (RIR) et est présentée dans le Tableau II-4. L'erreur commise sur la mesure est difficilement déterminable par cette méthode mais l'on peut estimer un écart-type de 20 %.

Tableau II-4. Analyses semi-quantitatives des phases obtenues par diffraction des rayons X sur les échantillons de laitier manganifère étudiés.

Echantillon	Téphroïte	Bustamite	Leucite	Kalsilite	Manganosite	Graphite
	%					
S1	57	34	9	-	-	-
S2	57	18	-	12	13	-
S3	46	41	11	-	2	-
S4	40	43	12	-	5	-
S5	88	-	12	-	-	-
S6	70	-	-	20	-	10

Le couplage avec les analyses MEB-EDS a permis de confirmer la présence de la téphroïte et de la bustamite. La présence de billes et d'inclusions métalliques (Figure II-7a) de tailles variant d'une centaine de μm à quelques mm a également été mise en évidence avec une chimie composée exclusivement de Fe, Mn, Ni, Cr et Cu.

Des cartographies X ont été effectuées sur les échantillons de laitier S1 et S2 (Figure II-14) et confirment la composition des différentes phases déterminées par DRX.

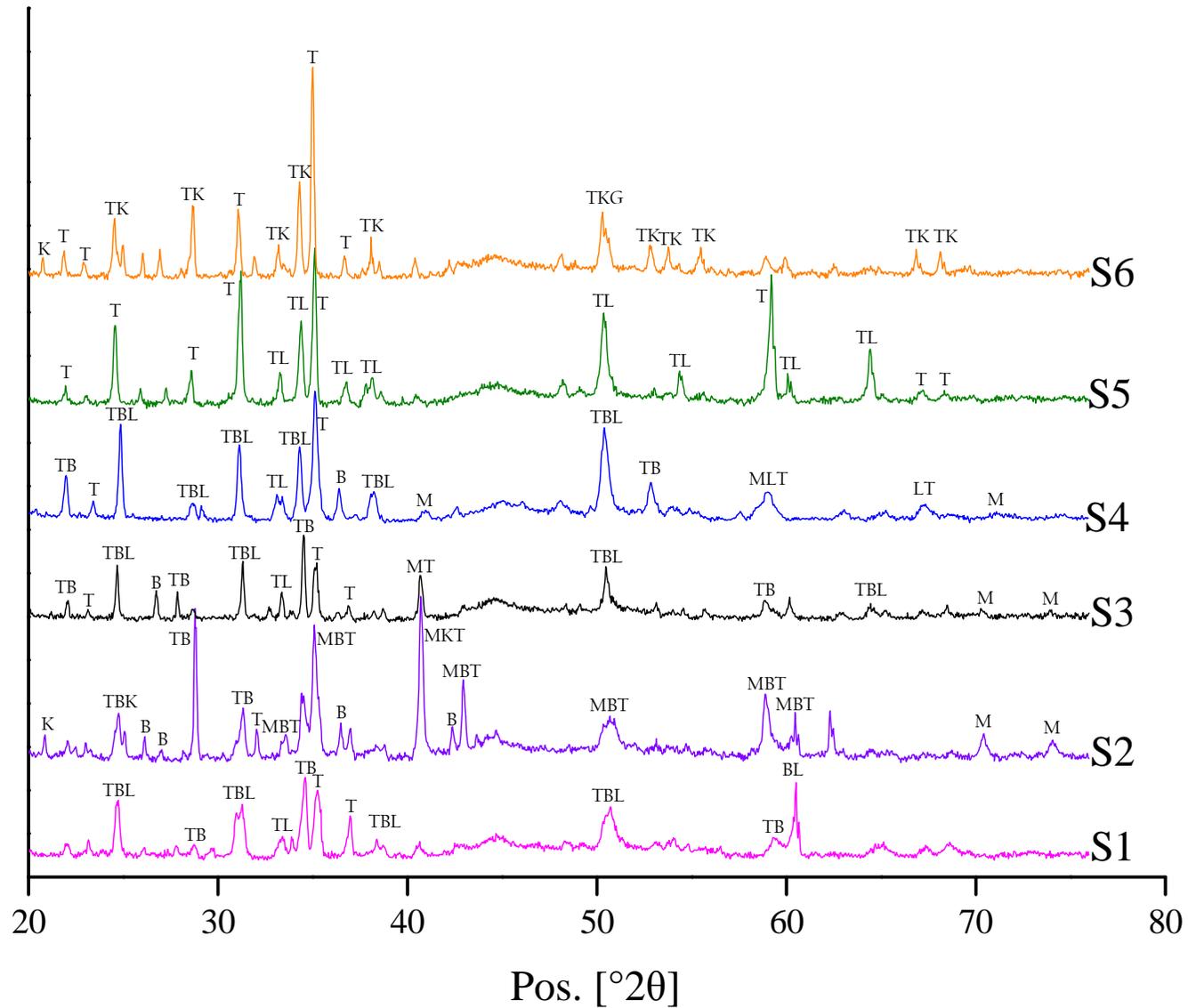


Figure II-13. Diffractogrammes des échantillons de laitier manganifère étudiés (T=Téphroite, B=Bustamite, L=Leucite, K=Kalsilite, M=Manganosite, G=Graphite).

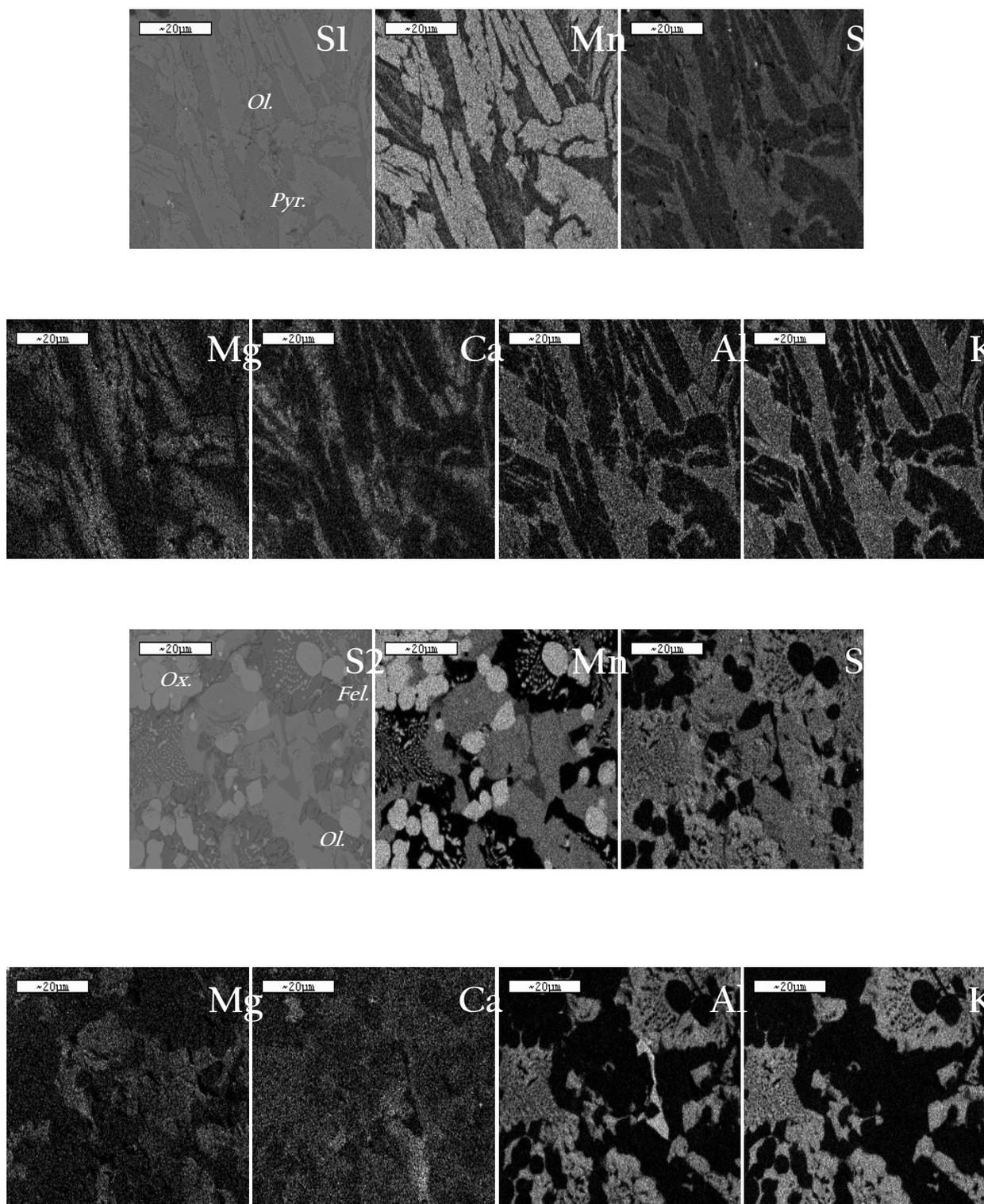


Figure II-14. Cartographie X réalisée sur les échantillons S1 et S2 (*Ol.* = Olivine, *Fel.* = Feldspathoïde, *Ox.* = Oxyde de Mn et *Pyr.* = Pyroxène).

De manière générale, l'olivine est principalement constituée de Mn, Si et Mg (téphroïte). Une très faible proportion de Ca (< 1% massique) semble également associée. Une seconde phase est riche en K, Al, Si (leucite ou kalsilite). Il est important de noter que dans certains cas (échantillon S6 par exemple), il a été assez difficile de repérer les feldspathoïdes même si la DRX les met bien en évidence. Ceci peut être dû à une petite taille des cristaux, difficilement observables en raison de la résolution du MEB. Une approche plus fine par microscopie électronique en transmission (MET) permettrait sans doute de mettre en évidence la présence de microphases feldspathoïdiques. En ce qui concerne la phase pyroxénoïde (bustamite), elle présente des proportions respectives de Si et Ca dans l'échantillon S1 plus importantes que dans la phase de type olivine, ce qui permet de la mettre en évidence. En effet, la proportion de Si est plus importante dans le cas des pyroxènes que dans celui des olivines. En revanche, dans le cas de l'échantillon S2, la différence de proportion relative de Si et Ca entre les deux phases n'est pas autant marquée.

De plus, la présence d'oxyde de Mn a été observée sur la cartographie X de l'échantillon S2. Ces résultats coïncident avec ceux obtenus par DRX (Figure II-13), S1 serait principalement constitué de téphroïte, leucite et bustamite tandis que S2 serait principalement composé de téphroïte, kalsilite, manganite et de bustamite (moins riche en Ca que la bustamite typique). Les résultats obtenus par couplage MEB-EDS sont donc bien en accord avec la DRX. Des analyses ponctuelles ont été réalisées par microsonde électronique, qui permet une quantification plus fine par analyse chimique ponctuelle, afin de déterminer les formules structurales des différentes phases présentes dans les échantillons. De plus, la microsonde permet de mettre en évidence la présence éventuelle d'éléments traces (ex. Ni, Zn ou Cu) dans les phases minérales ce qui n'est pas possible en utilisant la spectrométrie EDS.

Les formules structurales de l'olivine ont donc été calculées à l'aide des analyses élémentaires effectuées par microsonde électronique (Tableau II-5). Pour chacun des échantillons une moyenne de 20 analyses a été effectuée ; l'écart type étant très faible, ceci montre une bonne homogénéité de la composition chimique des olivines pour un même échantillon. Celle-ci est comprise entre les deux pôles Mn et Mg de la solution solide complète, soit téphroïte Mn_2SiO_4 - forstérite Mg_2SiO_4 , avec des teneurs en Mn variant globalement de 62 % de Mn (Te_{62} , échantillons S4 et S5) à plus de 90 % de Mn (Te_{95} , échantillons S2 et S6). Ces deux derniers échantillons se rapprochent fortement du pôle pur téphroïte. Par ailleurs, ceux-ci présentaient des cristaux dont la taille était la plus importante avec une morphologie en baguettes allongées. La présence de Fe dans l'olivine n'a pas été mise en évidence pour

l'ensemble des analyses. La présence de Ca (< 3 % molaire) dans la solution solide téphroite-forstérite n'est pas surprenante, et est couramment mentionnée dans la littérature (Francis, 1985). D'autre part, les olivines de l'échantillon S4 présentent une importante teneur en Ca (jusqu'à 0,5 *apfu*¹) ce qui serait caractéristique de la téphroite calcique.

Cette différence de composition minéralogique est en adéquation avec la composition chimique observée. Il est également à noter que la variabilité de composition chimique de l'olivine (du cœur vers le bord des cristaux) a été vérifiée au sein d'un même cristal *via* plusieurs analyses. La comparaison des résultats n'a pas mis en évidence de différence significative (< 5 % relatif).

Afin de confirmer l'homogénéité des analyses au sein d'un même échantillon ainsi que les variations entre les différents échantillons, les analyses chimiques ont été reportées dans le diagramme triangulaire (MnO - {CaO+MgO} - SiO₂; Figure II-15). Dans un premier temps, le diagramme montre bien l'homogénéité de la composition chimique de l'olivine au sein d'un même échantillon. Il apparaît effectivement que l'olivine est issue de la solution solide entre le pôle téphroite (Mn₂SiO₄) et le pôle forstérite (Mg₂SiO₄). Les échantillons S2 et S6 approchent le pôle pur de la téphroite (pôle pur, Mn₂SiO₄ > 90 %) et S4 est l'échantillon qui s'en éloigne le plus.

Les analyses DRX et MEB-EDS ont montré également la présence d'une phase minérale de type pyroxénoïde dans les échantillons de laitier manganifère, excepté pour S5 et S6. Le calcul des formules structurales (Tableau II-6) indique que la phase observée est riche en Mn (75 % Mn *apfu*) et en Ca. A partir du diagramme ternaire CaO - SiO₂ - MnO (Figure II-16), on constate que les points relatifs aux analyses chimiques se répartissent sur la droite de mélange de la solution solide partielle entre le pôle calcique (wollastonite, Ca₂Si₂O₆) et le pôle manganifère (rhodonite, Mn₂Si₂O₆); et plus précisément entre le pôle rhodonite et bustamite. Il y a donc substitution entre le Mn²⁺ et le Ca²⁺ au sein de la structure du minéral avec des proportions de Ca proche de 0,4-0,5 *apfu* jusqu'à 0,9 *apfu* dans le cas de l'échantillon S4. Ces résultats sont cohérents avec les données obtenues par DRX qui mettent en évidence la présence d'une phase de type bustamite.

¹ *apfu* : atom per formula unit

Tableau II-5. Composition et formule structurales de l'olivine dans chacun des six échantillons.

Echantillon		S1	S2	S3	S4	S5	S6
SiO ₂		30,9 ± 1,0	29,7 ± 0,3	32,5 ± 1,3	32,2 ± 2,4	33,9 ± 1,1	29,6 ± 1,4
MnO	% massique	60,8 ± 2,2	67,8 ± 0,5	56,9 ± 1,8	47,0 ± 1,6	51,8 ± 4,4	66,7 ± 2,5
CaO		1,2 ± 0,5	1,3 ± 0,7	0,8 ± 0,3	17,1 ± 1,6	3,1 ± 0,3	0,8 ± 0,2
MgO		7,0 ± 2,0	1,2 ± 0,4	9,7 ± 1,4	3,7 ± 1,2	11,2 ± 3,1	2,9 ± 1,4
Si	apfu	0,99 ± 0,02	0,99 ± 0,01	1,01 ± 0,03	1,01 ± 0,06	1,03 ± 0,01	0,98 ± 0,03
Mn		1,65 ± 0,09	1,91 ± 0,01	1,50 ± 0,07	1,24 ± 0,07	1,33 ± 0,14	1,87 ± 0,11
Ca		0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,57 ± 0,06	0,10 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Mg		0,33 ± 0,09	0,06 ± 0,02	0,45 ± 0,06	0,17 ± 0,06	0,51 ± 0,12	0,14 ± 0,07

Tableau II-6. Composition et formule structurales du pyroxène dans chacun des quatre échantillons concernés.

Echantillon		S1	S2	S3	S4
SiO ₂		49,8 ± 0,2	51,1 ± 2,4	48,9 ± 3,1	46,6 ± 1,9
MnO	% massique	36,9 ± 3,1	46,8 ± 1,7	37,4 ± 2,3	34,0 ± 2,2
CaO		11,5 ± 3,5	2,1 ± 1,3	9,8 ± 3,2	21,4 ± 1,8
Si	apfu	1,98 ± 0,02	2,02 ± 0,07	1,97 ± 0,05	1,86 ± 0,07
Mn		1,54 ± 0,12	1,87 ± 0,09	1,49 ± 0,09	1,36 ± 0,09
Ca		0,55 ± 0,14	0,08 ± 0,05	0,39 ± 0,12	0,85 ± 0,07

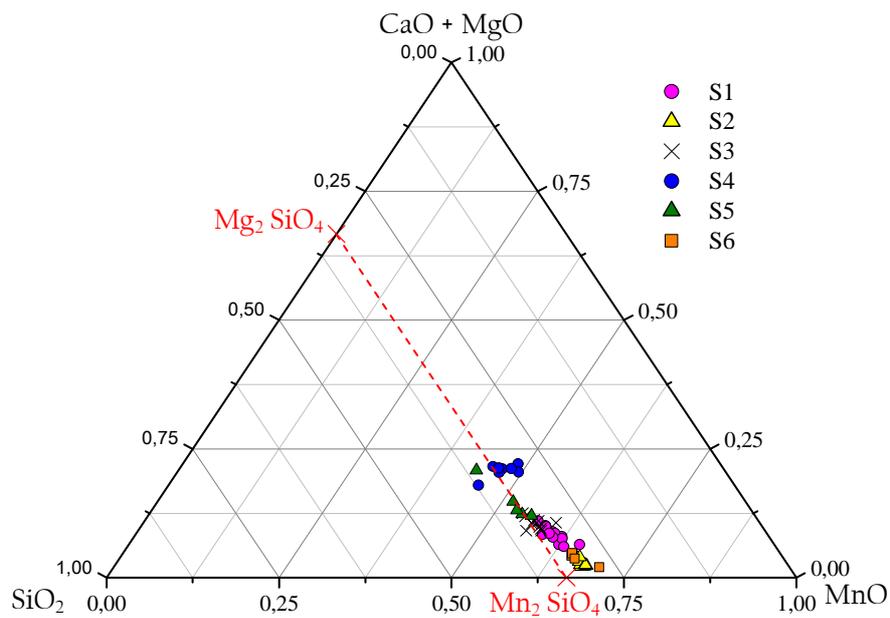


Figure II-15. Compositions chimiques des olivines-Mn obtenues par microsonde électronique reportées dans le diagramme $\text{MnO}-\{\text{MgO}+\text{CaO}\}-\text{SiO}_2$ (% molaire). La droite en pointillés représente la ligne de solution solide téphroïte (Mn_2SiO_4) - forstérite (Mg_2SiO_4).

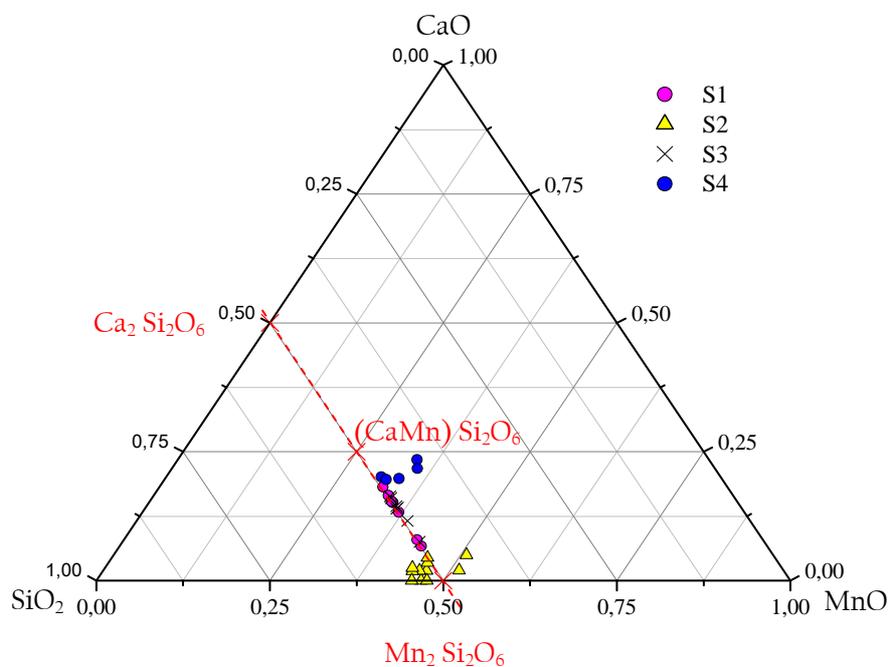


Figure II-16. Compositions chimiques des pyroxènes-Mn obtenues par microsonde électronique reportées dans le diagramme $\text{MnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (% molaire). La droite en pointillés représente la ligne de solution solide rhodonite ($\text{Mn}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) - wollastonite ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

Enfin, les analyses par microsonde confirment bien la présence de felspathoïdes de type kalsilite dans les échantillons S2 et S6 et de leucite dans les échantillons S1, S3, S4 et S5. Les formules structurales sont KAlSi_2O_6 et KAlSiO_4 , respectivement.

Pour l'ensemble des phases minérales présentes dans les échantillons du laitier étudié, aucune analyse en programme traces n'a révélé la présence d'éléments traces dans les phases solides. Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle Fe, Cu, Ni et Zn n'étaient pas contenus dans les phases minérales constituant le laitier. Ils sont uniquement retrouvés dans les inclusions métalliques, principalement composées de Fe et de Mn. Ceci est cohérent avec la production de ferromanganèse dont le laitier est issu. Ces « billes » métalliques sont issues de la décantation du métal au sein du laitier lors du procédé de fusion. La durée de décantation variant sensiblement d'une coulée à l'autre, leur proportion est variable dans les différents échantillons. Elle est plus importante à l'interface laitier/métal.

Dans la suite de ce travail, les échantillons utilisés sont S1 et S2 en raison de leur représentativité dans la production de laitier.

La composition chimique du laitier manganifère présente des teneurs en manganèse et silicium importantes (respectivement 150-180 g/kg et 350-480 g/kg). Seul l'échantillon S2 présente une teneur en silicium plus faible. La constance de la composition chimique montre l'homogénéité de la production du laitier à la fois au cours du temps (décembre 2006/février 2008) ainsi qu'au travers des différentes coulées. Les éléments Fe, Ni, Cu et Zn ne sont pas présents dans les phases minérales, ils n'apparaissent qu'au sein d'inclusions métalliques présentes de manière hétérogène. Celles-ci sont issues du procédé de fusion et contiennent principalement du Fe et du Mn. Il est important de noter la faible teneur en Hg résiduel.

La caractérisation minéralogique du laitier a permis d'identifier deux principales phases solides : téphroïte (olivine) et bustamite (pyroxène). Elles représentent en moyenne 60 et 30 %, respectivement. La composition de la solution solide de téphroïte $[(Mn_{2-x}Mg_x)SiO_4]$ est variable, x variant de 0,06 à 0,51. La taille des cristaux de téphroïte peut varier de quelques mm à plusieurs cm. La composition de la bustamite $[(Mn_{2-x}Ca_x)Si_2O_6]$ est également variable, x allant de 0,08 à 0,85. Cette phase n'a pas toujours été identifiée. Une phase type feldspathoïde a également été identifiée, il s'agit soit de la leucite $(KAlSi_3O_8)$ soit de la kalsilite $(KAlSiO_4)$. Sa proportion varie d'un échantillon à l'autre.

CHAPITRE III

EVALUATION DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL :

TESTS DE LIXIVIATION

Chapitre III. Evaluation du risque environnemental : tests de lixiviation

Le risque environnemental lié à la mise en décharge ou à la valorisation des laitiers d'industries métallurgiques est souvent évalué au moyen de tests de lixiviation, normalisés ou non. Les protocoles disponibles sont nombreux et diffèrent selon le pays d'origine et la réglementation existante mais également selon l'objectif recherché. En effet, les résultats obtenus *via* ces procédures de lixiviation diffèrent. Leur utilisation selon une procédure hiérarchisée permet l'obtention d'informations complémentaires indispensables pour une évaluation globale du risque environnemental.

Le comportement du laitier manganifère a été étudié *via* l'utilisation de différentes procédures normalisées. De plus, les paramètres opératoires fixés dans ces protocoles ont été modifiés de manière à étudier leurs influences respectives. Ces résultats ont fait l'objet d'un premier article, complété par un second dont l'objectif a été d'étudier l'influence du potentiel d'oxydoréduction sur la mobilité des éléments constituant le laitier manganifère. En effet, ce paramètre, bien qu'intervenant dans la mobilité des EM, ne fait actuellement l'objet d'aucune norme européenne et n'est que très rarement étudié.

III.1. Généralités

III.1.1. Contexte réglementaire européen

III.1.1.1. Centre de Stockage des Déchets Ultimes (CSDU)

Anciennement dénommé Centre d'Enfouissement Technique (CET) ou décharge, les CSDU sont classés en trois types :

- ✓ CSDU 1 : pour les déchets industriels dangereux
- ✓ CSDU 2 : pour les déchets ménagers et assimilés
- ✓ CSDU 3 : pour les déchets dits « inertes »

Ces centres de stockage sont composés de casiers subdivisés en alvéoles contenant les déchets. Les casiers sont entourés de digues étanches (géomembrane en PEHD et matériaux drainant). Les lixiviats sont récupérés, traités par lagunage puis envoyés en stations d'épuration. L'ensemble est entouré d'une digue périphérique. La structure des CSDU est réglementée selon la nature des déchets entreposés (distance des casiers à la limite

d'exploitation, la hauteur des digues, les analyses de contrôle de lixiviats, etc...). Les textes réglementaires se référant au stockage des déchets en CSDU sont nombreux et dépendent de la nature du déchet concerné.

Selon la Directive Européenne 2008/98/CE du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives (notamment la Directive 2006/12/CE du 5 avril 2006 relative aux déchets, texte abrogé avec effet au 12 décembre 2010 par l'article 41 de la Directive 2008/98/CE), le terme **déchet** est utilisé pour « *toute substance ou tout objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire* ».

En Europe, la mise en décharge des déchets est soumise à la directive 1999/31/CE du 26 avril 1999. Celle-ci définit trois catégories de déchets, permettant de distinguer la filière la plus appropriée : les déchets inertes, non dangereux et dangereux. La décision du Conseil du 19 décembre 2002 (2003/33/CE) établit les critères et les procédures d'admission des déchets dans les CSDU, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE. Ces critères sont basés sur un test de lixiviation (en batch : EN 12457-1 ou -2, ou en colonne : prEN 14405) et sont réunis dans le Tableau III-1.

III.1.1.1. Valorisation & Recyclage

Selon la Directive 2008/98/CE du 19 novembre 2008, la **valorisation** consiste en « *toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en remplaçant d'autres matières qui auraient été utilisées à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à cette fin, dans l'usine ou dans l'ensemble de l'économie* », tandis que le **recyclage** consiste en « *toute opération de valorisation par laquelle les déchets sont retraités en produits, matières ou substances aux fins de leur fonction initiale ou à d'autres fins. Cela inclut le retraitement des matières organiques, mais n'inclut pas la valorisation énergétique, la conversion pour l'utilisation comme combustible ou pour des opérations de remblayage* ».

L'Union Européenne tend vers une stratégie de promotion du recyclage des déchets. Selon une Communication de la Commission Européenne (21 décembre 2005), intitulée « Mise en œuvre de l'utilisation durable des ressources : une stratégie thématique pour la prévention et le recyclage des déchets », la stratégie européenne vise à réduire les impacts environnementaux engendrés par les déchets durant leur cycle de vie, de leur production jusqu'à leur élimination en passant par leur valorisation. Ceci permet d'envisager un déchet comme une source de pollution à réduire mais aussi comme une ressource à exploiter.

Tableau III-1. Critères d'admission des déchets dans les décharges pour déchets inertes, non dangereux et dangereux selon la décision du Conseil 2003/33/CE (valeurs maximales).

Eléments	EN 12457-1 (L/S = 2 L/kg) (mg/kg matières sèches)			En 12457-2 (L/S = 10 L/kg) (mg/kg matières sèches)			prEN 14405 (L/S = 0,1 L/kg) (mg/l)		
	Inerte	Non Dangereux	Dangereux	Inerte	Non Dangereux	Dangereux	Inerte	Non Dangereux	Dangereux
As	0,1	0,4	6	0,5	2	25	0,06	0,3	3
Ba	7	30	100	20	100	300	4	20	60
Cd	0,03	0,6	3	0,04	1	5	0,02	0,3	1,7
Cr _{Total}	0,2	4	25	0,5	10	70	0,1	2,5	15
Cu	0,09	25	50	2	50	100	0,6	30	60
Hg	0,003	0,05	0,5	0,01	0,2	2	0,002	0,03	0,3
Mo	0,3	5	20	0,5	10	30	0,2	3,5	10
Ni	0,2	5	20	0,4	10	40	0,12	3	12
Pb	0,2	5	25	0,5	10	50	0,15	3	15
Sb	0,02	0,2	2	0,06	0,7	5	0,1	0,15	1
Se	0,06	0,3	4	0,1	0,5	7	0,04	0,2	3
Zn	2	25	90	4	50	200	1,2	15	60
Chlorures	550	10000	17000	800	15000	25000	460	8500	15000
Fluorures	4	60	200	10	150	500	2,5	40	120
Sulfates	560	10000	25000	1000 ¹	20000	50000	1500	7000	17000
Indice phénol	0,5			1			0,3		
COT ² (éluat)	240	380	480	500	800	1000	160	250	320
Fraction soluble ³	2500	40000	70000	4000	60000	100000	-	-	-

¹ Si le déchet ne respecte pas ces valeurs pour les sulfates, il peut encore être jugé conforme aux critères d'admission si la lixiviation ne dépasse pas les valeurs suivantes: 1 500 mg/l de CO à un *ratio* L/S = 0,1 l/kg et 6 000 mg/kg à un ratio L/S = 10 l/kg. Il est nécessaire d'utiliser un essai de percolation pour déterminer la valeur limite lorsque L/S = 0,1 l/kg dans les conditions d'équilibre initial; la valeur correspondant à L/S = 10 l/kg peut être déterminée par un essai de lixiviation en bâchée ou par un essai de percolation dans des conditions approchant l'équilibre local.

² Si le déchet ne satisfait pas aux valeurs indiquées pour le carbone organique total (COT) sur éluat à sa propre valeur de pH, il peut aussi faire l'objet d'un essai avec un rapport L/S = 10 l/kg et un pH compris entre 7,5 et 8. Le déchet peut être jugé conforme aux critères d'admission pour le COT sur éluat si le résultat de cette détermination ne dépasse pas 500 mg/kg (un projet de méthode fondé sur la prénorme européenne n° 14429 est disponible).

³ Les valeurs correspondant à la fraction soluble (FS) peuvent être utilisées à la place des valeurs fixées pour les sulfates et les chlorures.

L'utilisation des laitiers sidérurgiques dans les techniques routières date de plusieurs décennies, la réglementation s'étant, dans un premier temps, principalement intéressée à leurs caractéristiques géotechniques. Cette situation est principalement due aux retours d'expériences qui n'ont jusqu'ici révélé aucun impact sur les eaux souterraines. Le premier texte réglementaire français proposant des recommandations environnementales date de 1991, il est relatif à la valorisation des sables de fonderie (Arrêté du 16 avril 1991). Ensuite, un second texte relatif à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains a vu le jour en 1994 (Circulaire du 9 mai 1994). Ce texte propose une classification des mâchefers d'incinération permettant d'orienter le choix du mode d'élimination. Trois catégories de mâchefers sont définies, en fonction du taux d'imbrûlés, de la fraction soluble et du potentiel polluant :

- ✓ Classe V (valorisation) : mâchefers à faible fraction lixiviable
- ✓ Classe M (maturation) : mâchefers intermédiaires
- ✓ Classe S (stockage) : mâchefers à forte fraction lixiviable

Le Tableau III-2 présente les caractéristiques des différentes catégories de mâchefers : taux d'imbrûlés, fraction soluble et leur potentiel polluant. Ce dernier est obtenu au moyen du test de conformité NF X 31-210, qui aujourd'hui a été remplacé par le test européen EN 12457-2. Ce test est une lixiviation simple à l'eau déminéralisée, réalisée sur un matériau granulaire de granulométrie < 4 mm. Lorsque les mâchefers appartiennent à la classe V, ils peuvent être utilisés en techniques routières, hors des zones inondables et des points de captage d'eau et à distance minimale de 30 m de tout cours d'eau.

A ce jour, aucune réglementation spécifique à la valorisation des laitiers sidérurgiques n'est disponible, ni au niveau français, ni au niveau européen. En conséquence, lorsque la valorisation d'un laitier est envisagée en techniques routières ou dans les travaux publics sur le territoire français, le test de conformité EN 12457-2 est appliqué et les résultats comparés à ceux donnés dans le Tableau III-2.

De la même manière qu'en France, chaque pays adapte sa législation au cas des laitiers issus de la métallurgie. Par exemple, le Danemark impose une réglementation relative à la valorisation de matières résiduelles telles que les laitiers en tant que matériau de construction. Le Tableau III-3 présente les caractéristiques relatives à chacune des catégories considérées, dépendant du taux d'infiltration de l'eau de pluie. Les concentrations dans le lixiviat sont obtenues après application du test de lixiviation européen EN 12457-3 (2002).

Fiore *et al.* (2008) ont étudié la possibilité du recyclage des déchets d'aciérie (dont le laitier issu de la fusion) selon les réglementations européenne (Décision du Conseil 2003/33/CE), française (Circulaire du 9 mai 1994) et danoise (Danish Ministry of Energy and Environment Statutory Order n°655 du 27/06/2000). Cette étude compare les résultats obtenus après les tests de lixiviation relatifs à chaque réglementation. Il en résulte que les limites concernant les déchets valorisables au sens de la Circulaire du 9 mai 1994 sont moins restrictives que les limites instaurées par le gouvernement Danois ou que celles instaurées pour la mise en décharge des déchets non-dangereux (Décision du Conseil 2003/33/CE).

Tableau III-2. Caractéristiques des différentes catégories de mâchefers (d'après la Circulaire du 9 mai 1994).

	Classe V	Classe M	Classe S
Taux d'imbrûlés	< 5 %	< 5 %	> 5 %
Fraction soluble	< 5 %	< 10 %	> 10 %
Hg	< 0,2 mg/kg	< 0,4 mg/kg	> 0,4 mg/kg
Pb	< 10 mg/kg	< 50 mg/kg	> 50 mg/kg
Cd	< 1 mg/kg	< 2 mg/kg	> 2 mg/kg
As	< 2 mg/kg	< 4 mg/kg	> 4 mg/kg
Cr ^{VI}	< 1,5 mg/kg	< 3 mg/kg	> 3 mg/kg
SO ₄ ²⁻	< 10 g/kg	< 15 g/kg	> 15 g/kg
COT	< 1,5 g/kg	< 2 g/kg	> 2 g/kg

Le Ministère de l'Environnement québécois (2002) a publié un guide relatif à la valorisation des matières résiduelles inorganiques non dangereuses de source industrielle comme matériau de construction, dans lequel il explique l'absence de législation relative à la réutilisation des laitiers par le fait qu'ils ne présentent aucune caractéristique de dangerosité au sens de la réglementation sur les matières dangereuses, elles sont habituellement gérées comme des déchets solides ou des déchets spéciaux. Cependant, une étude préalable est nécessaire pour s'assurer de la non-dangerosité de l'échantillon considéré. Dans le cas où le matériau est conforme à la réglementation, il sera soumis à une succession de tests de caractérisation et de lixiviation, dont les résultats seront comparés à la réglementation relative à l'eau potable. Les utilisations envisageables pour le matériau en tant que matériau de construction dépendront de la catégorie dans laquelle il sera classé.

Tableau III-3. Caractéristiques des différentes catégories de matières résiduelles valorisables en tant que matériau de construction, d'après le Ministère de l'Énergie et de l'Environnement danois (Danish Ministry of Energy and Environment Statutory Order n°655 du 27/06/2000).

	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Composition du matériau (mg/kg de matière sèche)			
As	< 20	> 20	> 20
Pb	< 40	> 40	> 40
Cd	< 0,5	> 0,5	> 0,5
Cr _{Total}	< 500	> 500	> 500
Cr ^{VI}	< 20	> 20	> 20
Cu	< 500	> 500	> 500
Hg	< 1	> 1	> 1
Ni	< 30	> 30	> 30
Zn	< 500	> 500	> 500
Concentration dans le lixiviat (mg/L) - EN 12457-3			
Cl ⁻	< 150	< 150	150 - 3 000
SO ₄ ²⁻	< 250	< 250	250 - 4 000
Na	< 100	< 100	100 - 1 500
Concentration dans le lixiviat (µg/L) - EN 12457-3			
As	< 8	< 8	8 - 50
Ba	< 300	< 300	300 - 4 000
Pb	< 10	< 10	10 - 100
Cd	< 2	< 2	2 - 40
Cr _{Total}	< 10	< 10	10 - 500
Cu	< 45	< 45	45 - 2 000
Hg	< 0,1	< 0,1	0,1 - 1
Mn	< 150	< 150	150 - 1 000
Ni	< 10	< 10	10 - 70
Zn	< 100	< 100	100 - 1 500

III.1.2. Méthodologie d'évaluation

L'évaluation du risque environnemental est indispensable, quelle que soit l'issue donnée au matériau considéré. Cependant la législation, outre la réglementation concernant la mise en décharge des déchets, ne fait pas état d'une méthodologie à appliquer lors de la valorisation. Afin de pallier ce manque, différentes études ont été menées de manière à apporter des réponses concernant le risque engendré par l'utilisation des déchets ou co-produits industriels :

- ✓ quelles sont les utilisations à proscrire ?
- ✓ quel est le potentiel polluant du déchet utilisé *via* le relargage des constituants ?
- ✓ quel peut être le comportement au long-terme ?
- ✓ comment stabiliser les déchets utilisés ?
- ✓ etc ...

Ces études ont abouti à la rédaction de guides techniques proposant une méthodologie d'évaluation du risque, nous pouvons citer par exemple :

- ✓ Plan Régional d'Élimination des Déchets Industriels Spéciaux (PREDIS, Nord-Pas-de-Calais) : concernant la valorisation des déchets et co-produits industriels.
- ✓ Observatoire Français du Recyclage dans les Infrastructures Routières (OFRIR) : base de données disponible en ligne (<http://ofrir.lcpc.fr>), ayant pour but de faciliter l'utilisation de matériaux de substitution dans les ouvrages routiers. Ce programme fait intervenir différents organismes : BRGM, ADEME, LCPC et INERIS.

Généralement, l'évaluation du risque environnemental est réalisée *via* deux tests environnementaux : un test de lixiviation (en « batch ») et un test de percolation (en colonne). Ceci concorde avec la législation actuellement disponible pour la mise en décharge des déchets. Cependant, il est reconnu que ces essais, à eux seuls, ne peuvent pas apporter une réponse complète à la question du risque environnemental.

En Europe, le Comité Européen de Normalisation CEN/TC 292 travaille sur la mise en place de normes relatives aux déchets, applicables au niveau européen. La Commission Européenne et le secrétariat de l'AELE (Association Européenne de Libre Echange) conseillent le Comité en termes de réglementation et d'intérêt public. Le CEN propose une méthodologie permettant d'évaluer le comportement d'un déchet selon un scénario fixé, *via* la norme EN 12920. La méthodologie proposée est présentée à la Figure III-1. Elle est composée de

plusieurs étapes permettant la prise en compte à la fois des propriétés du matériau mais également des conditions spécifiques liées à l'issue envisagée (scénario), et ce de manière à déterminer le comportement à long terme. En complément de cette norme « cadre », des tests dits « paramétriques » sont mis en œuvre pour évaluer le potentiel polluant du matériau, en général il s'agit de tests réalisés en laboratoire. Il est souhaitable d'utiliser des tests de simulation à l'échelle du pilote de manière à atteindre la modélisation du comportement. Cette méthodologie semble incontournable lorsque la mise en décharge ou la valorisation d'un déchet ou co-produit est envisagée. Par exemple, l'étude menée par Bröns-Laot *et al.* (2007) sur la base de la méthodologie de l'EN 12920, a permis de vérifier la faisabilité de la valorisation d'un résidu de procédé thermique en techniques routières, dans le respect de l'environnement en terme de relargage de polluants, et également de prédire l'évolution du matériau durant la durée de son utilisation (20 ans).

Cette vision hiérarchisée a été reprise et détaillée par différents auteurs. Kosson *et al.* (2002) proposent une approche hiérarchique permettant l'évaluation du comportement à la lixiviation des déchets et co-produits, utile dans le cadre de la gestion des déchets et de l'utilisation de matériaux secondaires. Cette méthodologie se résume en trois étapes : i) une première approche permettant l'évaluation du potentiel maximum de lixiviation, cette « disponibilité maximale » des éléments est opérationnellement définie puisque basée sur un test de lixiviation unique ; ii) la seconde étape a pour but de définir l'influence du pH et du rapport liquide/solide (L/S) sur le relargage et la solubilité des éléments considérés : la connaissance des futures conditions auxquelles seront soumis les matériaux est nécessaire de manière à évaluer le risque de manière précise ; iii) cette dernière étape permet d'évaluer la vitesse de réaction dans le cas d'un mécanisme de diffusion.



Figure III-1. Principe de la méthodologie à appliquer lors de la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet, selon la norme EN 12920.

La réglementation européenne a statué sur la mise en décharge des déchets dont le devenir dépend de la catégorie dans laquelle il se retrouve (inerte, non-dangereux ou dangereux). En revanche, aucune réglementation européenne relative à la valorisation des laitiers sidérurgiques n'est disponible. A ce jour, le choix d'une valorisation potentielle est basé d'une part sur la classification du matériau selon la Directive 1999/31/CE du 26 avril 1999 (relative à la mise en décharge) et d'autre part sur les caractéristiques propres (physiques, mécaniques, etc...) du matériau. La valorisation n'est possible que lorsque le matériau est défini comme ne pouvant porter atteinte à l'environnement et à la santé humaine. Certains pays, tels que le Danemark, ont mis en place des réglementations spécifiques à la valorisation des matériaux tels que les laitiers. En France, il est possible de se référer à la Circulaire du 9 mai 1994 relative à la valorisation des mâchefers issus des incinérateurs d'ordures ménagères de manière à évaluer la possibilité de valoriser les laitiers. De plus, les réglementations actuellement disponibles ne prennent pas en compte tous les éléments susceptibles de porter atteinte à l'environnement. Par exemple, Mn, élément important de notre étude, n'est pas pris en compte bien que sa présence puisse entraîner une contamination environnementale et un risque pour la santé humaine.

La problématique majeure réside dans l'étude du risque environnemental qui, en l'absence de législation, s'avère parfois difficile à mettre en œuvre. La norme européenne EN 12920 propose une approche hiérarchisée permettant de déterminer le comportement d'un matériau à la lixiviation dans des conditions spécifiées de manière à évaluer le risque de mobilisation des espèces contenues mais également de prédire le comportement au long-terme du matériau considéré. Cette approche hiérarchisée s'avère indispensable face à la multitude de procédures disponibles à travers le monde.

III.1.3. Tests de lixiviation

III.1.3.1. Classification des tests de lixiviation

Il existe de nombreux essais de lixiviation qui permettent d'évaluer, dans des conditions spécifiées, le potentiel polluant des déchets ou co-produits *via* notamment le relargage de polluants. Le choix des tests et des conditions opératoires utilisées est effectué en fonction des objectifs fixés et du contexte d'application considéré. Trois niveaux de tests peuvent être distingués (van der Sloot, 1996 ; Kosson *et al.*, 2002 ; Directive 1999/31/CE) :

- ✓ **Tests de caractérisation** : détermination du comportement à la lixiviation (mécanismes) ;
- ✓ **Tests de conformité** : vérification des paramètres du comportement par rapport à des valeurs de référence (cf. § III.1.1) ou par rapport aux mécanismes de lixiviation identifiés au cours des essais de caractérisation, ils sont indispensables pour la prédiction du comportement à long-terme ;
- ✓ **Tests *in-situ*** : vérification sur site des résultats obtenus lors des essais de conformité.

Chaque catégorie de tests représente un outil pour évaluer le risque environnemental selon la méthodologie présentée précédemment. Une quatrième catégorie de test pourrait venir compléter cette classification : les **essais d'orientation**. En effet, la première étape de la méthodologie proposée par Kosson *et al.* (2002) consiste à évaluer le potentiel maximum de relargage du matériau considéré, par un test simple et rapide sans considérer l'échelle de temps ni nécessiter la parfaite connaissance du scénario envisagé.

Les tests de lixiviation peuvent aussi être classés en fonction de la technique employée :

- ✓ **Statique** : réalisation de tests en flacons (« batch ») qui permettent d'évaluer le comportement à long-terme, considérant que l'équilibre est atteint au terme du test de lixiviation ;
- ✓ **Semi-dynamique** : identique au précédent, mais un renouvellement régulier de la solution est effectué ;
- ✓ **Dynamique** : évaluation du comportement à long-terme, prenant en compte l'échelle de temps lorsque celle-ci est importante
 - Colonne : utilisé dans le cas de matériau granulaire
 - Test de diffusion : utilisé dans le cas de matériau monolithique

III.1.3.2. Tests de lixiviation normalisés au niveau européen

Le Tableau III-4 présente les conditions opératoires définies dans quelques-unes des procédures normalisées européennes, la liste présentée n'étant pas exhaustive. La plupart sont réalisées en réacteurs fermés (« batch ») et utilisent l'eau ultra-pure (EUP) comme agent de lixiviation. Ces normes sont celles retrouvées dans la législation (notamment EN 12457-1 et -2). Seuls les protocoles XP CEN/TS 14997 et 14429 permettent une étude globale de l'influence du pH sur le comportement des déchets et co-produits, ce qui répond à la méthodologie décrite dans la norme EN 12920, qui propose l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques. Les normes européennes ont pour avantage d'être réalisées dans des conditions spécifiques permettant la comparaison des résultats, mais en aucun cas ne se suffisent à elles-seules pour déterminer le potentiel polluant d'un co-produit ou déchet destiné à être valorisé. En effet, seule l'association des différentes informations en résultant peut aboutir à une évaluation réaliste du risque environnemental.

III.1.3.1. Autres tests de lixiviation normalisés

Il existe, en Europe, d'autres procédures de lixiviation, souvent citées dans la littérature, cependant, elles n'ont pas été généralisées au niveau européen. Le Tableau III-5 présente les conditions opératoires de ces protocoles.

Ces procédures sont utilisées au niveau national et se retrouvent parfois utilisées dans différents pays. Par exemple, la norme EA NEN 7375 (2004) a été rédigée par l'Agence de l'Environnement britannique (*Environmental Agency*, Grande-Bretagne) mais est basée sur la traduction de la norme néerlandaise NEN 7375 (2004). Le texte de la norme EA NEN 7375 (2005) indique que la procédure sera plus tard remplacée par un protocole normalisé européen, lorsque le Comité CEN/TC 292 publiera une (ou plusieurs) norme(s) permettant d'obtenir les mêmes informations.

L'Agence pour la Protection Environnementale des Etats-Unis (US-EPA) propose différents tests de lixiviation relatifs à la gestion des déchets (Tableau III-6). De la même manière qu'en Europe, la mise en décharge des déchets est soumise à une réglementation. La classification des déchets est alors basée sur les résultats obtenus selon le protocole du TCLP *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* (US-EPA Method 1311, 1992). Cette procédure est également utilisée au Canada. Le Tableau III-7 présente uniquement les valeurs de références relatives aux éléments inorganiques (8 au total). La réglementation prévoit également la prise en compte de 32 espèces organiques dont la présence peut donner des propriétés toxiques au

matériau considéré (ex. benzène, dérivés halogénés, lindane, ...). En effet, lorsque les concentrations mesurées dans le lixiviat sont supérieures aux valeurs de référence, alors le matériau est considéré comme dangereux et devra, pour être mis en décharge, subir un traitement afin de limiter la lixiviation des éléments contenus.

L'Etat de Californie a mis en place une procédure de lixiviation complémentaire à celle du TCLP, le *Waste Extraction Test* (WET, California Code of Regulations, 1985). Les résultats obtenus sont comparés à des valeurs réglementaires fixées par l'Etat californien (California Code of Regulations, 1985). Cette réglementation prend en compte 17 espèces inorganiques (Tableau III-7), soit 9 de plus que dans le cas du TCLP.

Le SPLP *Synthetic Precipitation Leaching Procedure* (US-EPA Method 1312, 1994) est utilisé lorsqu'un risque de lixiviation vers les eaux de surface ou souterraines est envisageable (Tableau III-6). Les résultats obtenus sont alors comparés aux valeurs de référence utilisées dans la législation relative à l'eau potable (Tableau III-7). Cependant, le SPLP n'a pas de valeur réglementaire. Au regard de la classification définie au § III.1.3.1, ce test pourrait être considéré comme un test d'orientation permettant de maximiser le risque de relargage dans les conditions spécifiées et s'assurer de la non-dangérosité du matériau considéré.

Tableau III-4. Protocoles normalisés européens étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.

Protocole	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/kg)	Granulométrie
XP CEN/TS 14429 (2002)	Influence du pH sur la lixiviation avec ajout d'acide/base <i>Déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	Batch	NaOH HNO ₃ 4 ≤ pH ≤ 12	48 h	10 ± 2	95 % < 1 mm
XP CEN/TS 14997 (2006)	Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH <i>Déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	Batch	NaOH HNO ₃ 4 ≤ pH ≤ 12	48 h	10 ± 2	95 % < 1 mm
EN 12457-1 (2002)	Essai en bûchée unique avec rapport L/S 2 L/kg et une granulométrie < à 4 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets granulaires et boues</i>	Essai de conformité	Batch	EUP 5 ≤ pH ≤ 7	24 h	2	< 4 mm
EN 12457-2 (2002)	Essai en bûchée unique avec rapport L/S 10 L/kg et une granulométrie < à 4 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets solides granulaires et boues</i>					10	
EN 12457-3 (2002)	Essai en bûchée double avec rapport L/S 2 L/kg et de 8 l/kg et une granulométrie < à 4 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets solides granulaires et boues</i>					2 puis 8	
EN 12457-4 (2002)	Essai en bûchée unique avec rapport L/S 10 L/kg et une granulométrie < à 10 mm (sans ou avec réduction) <i>Déchets solides granulaires et boues</i>					10	
AFNOR, XP X 30-410 (2000)	Essai de lixiviation d'un déchet solide massif granulaire <i>Déchets solides granulaires</i>	Essai de conformité	Batch	EUP 5 ≤ pH ≤ 7	1 × 24 h ou 3 × 16 h	10	< 20 mm Réduction si > 20 mm
XP CEN/TS 14405 (2005)	Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées) <i>Déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	Colonne	EUP 5 ≤ pH ≤ 7	Calculée en fonction du débit	10 (fin)	< 4 mm

Tableau III-5. Autres protocoles nationaux européens étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions.

Protocole (origine)	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/kg)	Granulométrie
EA NEN 7375:2004 (Grande- Bretagne)	Leaching characteristics of moulded or monolithic granular building and waste materials « The Tank Test » <i>Matériaux de construction et déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation (Test de diffusion)	Batch	EUP HNO ₃	64 j Plusieurs étapes	En fonction du volume ou de la surface de l'échantillon	> 75 mm ²
EA NEN 7371:2004 (Grande- Bretagne)	Leaching characteristics of granular building and waste materials « The Maximum Availability Test » <i>Matériaux de construction et déchets solides granulaires</i>	Essai d'orientation	Batch	EUP HNO ₃	2×3 h	50	< 125 µm
NT ENVIR 002 (Finlande – 1995)	Solid waste, granular inorganic material: Column Test <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai de caractérisation	Colonne	EUP HNO ₃ (pH 4)	Calculée en fonction du débit	0,1 (/jour)	< 4mm
NT ENVIR 003 (Finlande – 1995)	Solid waste, granular inorganic material: Availability Test <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai d'orientation	Batch	EUP HNO ₃	3 h puis 18 h	10	< 125 µm
NT ENVIR 005 (Finlande – 1998)	Solid waste, granular inorganic material: Compliance Batch Leaching Test <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai de conformité	Batch	EUP HNO ₃	24 h 6 h puis 18 h	2 2 puis 8	< 4mm
NT ENVIR 006 (Finlande – 1999)	Solid waste, granular inorganic material: Oxidised Availability Test <i>Matériaux et déchets solides granulaires</i>	Essai d'orientation	Batch	EUP HNO ₃ H ₂ O ₂	3 h puis 18 h	100	< 125 µm

Tableau III-6. Protocoles américains étudiant le comportement à la lixiviation des déchets dans différentes conditions (d'après Townsend *et al.*, 2003).

Protocole	Intitulé <i>Domaine d'application</i>	Classification	Réacteurs	Réactifs	Durée	Rapport liquide/solide (L/kg)	Granulométrie
TCLP US-EPA 1311 (1992)	Toxicity Characteristic Leaching Procedure <i>Liquides, solides et déchets (solides et/ou liquides) : simulation des conditions rencontrées dans une décharge où des ordures ménagères sont présentes</i>	Essai de conformité	Batch	NaOH Acide acétique (pH 2.9 ou 4.9)	18 h	20	< 9.5 mm ou surface de contact $\leq 3.1 \text{ cm}^2/\text{g}$
SPLP US-EPA 1312 (1994)	Synthetic Precipitation Leaching Procedure <i>Liquides, solides et sols : simulation de pluies acides, le choix du pH est effectué en fonction de la situation future du matériau</i>	Essai d'orientation	Batch	H ₂ SO ₄ HNO ₃ (pH 4.2 ou 5.0)	18 h	20	< 9.5 mm ou surface de contact $\leq 3.1 \text{ cm}^2/\text{g}$
WET California Code of Regulations (1985)	California Waste Extraction Test <i>Idem TCLP, Etat de Californie</i>	Essai de conformité	Batch	NaOH Acide citrique (pH 5.0)	48 h	10	< 9.5 mm ou surface de contact $\leq 3.1 \text{ cm}^2/\text{g}$
MEP US-EPA 1320 (1990)	Multiple Extraction Procedure <i>Déchets solides granulaires</i> <i>Etape 1 : Simulation des lixiviats de décharge d'ordures ménagères ; Etape 2 : simulation des pluies acides</i>	Essai de caractérisation	Batch	NaOH Acide acétique (pH 2.9 ou 4.9) H ₂ SO ₄ HNO ₃ (pH 3.0)	24 h 8 extractions séquentielles 24 h par extraction	20	< 9.5 mm ou surface de contact $\leq 3.1 \text{ cm}^2/\text{g}$
ASTM D 3987-85	American Society for Testing and Materials <i>Matériaux solides : simulation des conditions où le matériau est le facteur déterminant imposant le pH</i>	Essai d'orientation	Batch	EUP	18 h	20	< 10mm

Tableau III-7. Valeurs de référence utilisées lors de l'interprétation des essais américains TCLP, SPLP et WET (exprimées en concentration dans le lixiviat, mg/L) (d'après Townsend *et al.*, 2003).

	Valeurs de référence (mg/L)		
	TCLP	SPLP	WET
Al	ND	0,2	ND
Ag	5,0	0,1	5,0
As	5,0	0,05	5,0
Be	ND	0,004	0,75
Ba	100,0	2,0	100,0
Cd	1,0	0,005	1,0
Co	ND	ND	80
Cr	5,0	0,1	5,0 (Cr ^{VI})
Cu	ND	1,0	25,0
Fe	ND	0,3	ND
Mn	ND	0,05	ND
Mo	ND	ND	350,0
Ni	ND	0,1	20
Pb	5,0	0,015	5,0
Hg	0,2	0,0002	0,2
Sb	ND	0,006	15,0
Se	1,0	0,05	1,0
Tl	ND	ND	7,0
V	ND	ND	24,0
Zn	ND	5,0	250,0

Le TCLP peut être considéré comme un test de conformité dans la mesure où les résultats obtenus sont comparés à des valeurs de références. De plus, il présente une valeur réglementaire puisque la législation concernant la mise en décharge des déchets est basée sur les résultats qu'il induit. Cependant, cette procédure est souvent critiquée dans la littérature (ex. van der Sloot, 1996 ; Hooper *et al.*, 1998; Ettler *et al.*, 2003; Ghosh *et al.*, 2004 ; Cohen & Petrie, 2005). En effet, les conditions opératoires appliquées ne représentent pas toujours des conditions réalistes notamment les conditions de pH acide (Halim *et al.*, 2003) et la présence d'acide acétique (Tsiridis *et al.*, 2006). Les critiques sur le TCLP viennent de l'utilisation de cette procédure au-delà de son domaine d'application (Kosson *et al.*, 2002). En effet, le TCLP a

été mis en place dans le cadre d'une mise en décharge de matériau en présence de déchets organiques (Townsend *et al.*, 2003). L'utilisation de ce test de lixiviation pour l'estimation au long-terme du risque environnemental est donc abusive.

III.1.4. Influence des conditions opératoires

Lorsqu'un matériau solide est en contact avec un liquide, appelé lixiviant, certains de ses constituants sont susceptibles d'être dissous et de diffuser vers la solution. Le taux de relargage des éléments dépend de plusieurs facteurs physiques, chimiques ou biologiques.

III.1.4.1. Conditions opératoires

Les mécanismes de rétention/relargage des EM mis en jeu dépendent des conditions physico-chimiques considérées. Dans l'objectif d'évaluer le risque environnemental lié à l'utilisation d'un matériau, la connaissance des paramètres physico-chimiques est cruciale. Lors des essais de lixiviation, les conditions opératoires doivent permettre une évaluation du risque environnemental au long-terme *via* des essais en laboratoire relativement faciles à mettre en œuvre et de courte durée.

Les paramètres physicochimiques influencent le relargage des constituants, nous pouvons citer les facteurs propres au matériau considéré :

- ✓ la perméabilité
- ✓ la porosité et la tortuosité du système poreux
- ✓ la surface spécifique exposée à la lixiviation
- ✓ l'homogénéité (ou hétérogénéité) des phases minérales
- ✓ la durabilité : la détérioration du matériau pouvant entraîner une modification de la surface d'échange (ex. formation de fissures)

Les conditions opératoires utilisées lors des tests de lixiviation influencent également le relargage des éléments, par exemple :

- ✓ le mode de contact du lixiviant (renouvellements, débit continu,...)
- ✓ les conditions de pH et de potentiel d'oxydoréduction
- ✓ la taille des particules qui influence directement la surface spécifique exposée
- ✓ le temps de contact utilisé

Ces paramètres opérationnels peuvent modifier les différents équilibres chimiques et les cinétiques réactionnelles contrôlant le relargage des espèces, limités ou non par leur

disponibilité à la lixiviation : quantité maximum ou fraction soluble d'une espèce pouvant être relarguée en solution dans des conditions de lixiviation agressives (Kosson *et al.*, 1996). Le relargage des espèces peut être contrôlé par :

- ✓ la cinétique : elle peut limiter le relargage des espèces *via* la vitesse de transfert du solide vers le liquide. Par exemple, le relargage du silicium est influencé par la dissolution/précipitation des silicates présentant de lentes cinétiques réactionnelles. Un relargage lent peut aussi être dû à des mécanismes de diffusion à l'intérieur des pores.
- ✓ la solubilité : le contrôle du relargage *via* la solubilité des espèces intervient lorsque la solution en contact devient saturée en l'espèce chimique considéré. Le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la présence d'agents complexants sont les principaux paramètres gouvernant la solubilité des espèces.
- ✓ les phénomènes de complexation et de sorption : la mobilité des espèces peut être augmentée en présence d'agents complexants permettant de les maintenir en solution. En revanche, l'échange de cations ou la sorption peut réduire la mobilité des espèces susceptibles d'être lixiviées.

III.1.4.2. Paramètres opérationnels étudiés

a. Temps de contact

Les protocoles de lixiviation fixent la durée de l'expérimentation durant laquelle le matériau et la solution devront être en contact. Ce paramètre est fixé et doit permettre d'atteindre les conditions d'équilibre. Cependant, ce paramètre est dépendant de plusieurs facteurs tels que :

- ✓ la taille des particules (Wahlström, 1997 ; Kosson *et al.*, 2002), dont la réduction permet l'augmentation de la surface d'échange et par conséquent peut permettre d'atteindre l'équilibre plus rapidement
- ✓ le rapport L/S, dont la diminution peut entraîner des phénomènes de saturation de la solution.

De plus, la réactivité d'un matériau est différente selon sa nature et selon les conditions auxquelles il est soumis. Kosson *et al.* (2002) ont montré qu'un temps de contact de 48 h et une taille de particule < 2 mm semblaient être suffisants pour approcher l'état d'équilibre pour une majorité de matériaux. Cependant, lorsque la diffusion des espèces chimiques semble être le mécanisme contrôlant le relargage, une étude plus approfondie doit être menée pour

déterminer les conditions pour lesquelles l'équilibre sera atteint. Par exemple, le temps de contact fixé par le TCLP (18 h) ne semble pas toujours permettre l'établissement de l'équilibre. En effet, Janusa *et al.* (1998) ont étudié l'effet du temps de contact sur la mobilisation du Pb à partir d'un déchet solidifié/stabilisé, ils ont montré que celle-ci augmentait au-delà des 18 h requises jusqu'à atteindre l'équilibre. L'étude de Halim *et al.* (2003) a abouti à la même conclusion lors d'une étude similaire sur la mobilité du Pb à partir de déchets cimentaires. Le TCLP a été mis en place sur l'hypothèse que l'équilibre était atteint. Dans le cas contraire, une étude cinétique devrait être réalisée de manière à s'assurer que l'équilibre soit atteint pour une meilleure estimation de la mobilité des espèces étudiées (Townsend *et al.*, 2003).

Paschke *et al.* (1999) ont étudié l'influence du temps de contact lors d'expérimentations de pH-stat (pH 4). Ils ont montré la sous-estimation de la Capacité de Neutralisation Acide (CNA) ainsi que celle de la mobilisation des EM à partir de différents échantillons (sédiments, sols et déchets miniers) lors d'une procédure de 24 h. Leurs travaux illustrent l'influence de la nature du matériau sur le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les procédures normalisées de lixiviation ne prévoient pas d'étude cinétique. Cependant, la comparaison des résultats obtenus sur deux matériaux différents n'est possible que si les conditions opératoires utilisées sont identiques. Par conséquent, le temps de contact, comme les autres paramètres opérationnels, doit être fixé. La question est : à quelle valeur ? En effet, l'acceptation en décharge des déchets dépend des résultats obtenus lors des tests de lixiviation (ex. Europe, EN 12457-1 ou -2).

Dans le cadre de l'étude du risque environnemental lié à la réutilisation d'un matériau dont les caractéristiques sont peu connues, tels que le laitier manganifère étudié dans ce travail, la réalisation d'une étude cinétique permet une caractérisation du comportement à la lixiviation. Il ne s'agit donc plus d'un test de conformité mais d'un test de caractérisation : déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre dans des conditions spécifiées.

b. Taille des particules

Le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend de la taille des particules et de leur distribution dans le matériau considéré. La réduction de la taille des particules est quasiment toujours préconisée lors des essais de lixiviation normalisés (cf. Tableaux III-4, III-

5 et III-6). Ceci dans le but d'accélérer les phénomènes de relargage des constituants de manière à prévenir le risque éventuel de contamination environnementale. En revanche la répartition granulométrique n'est pas spécifiée. Or, plusieurs études ont souligné le manque d'informations relatives à cette donnée (Tableau III-8).

Les différentes études présentées dans le Tableau III-8 s'accordent pour souligner que la diminution de la taille des particules implique un relargage plus important des EM considérés. De plus, bien que la taille des particules utilisées respecte les préconisations des différentes procédures de lixiviation, les résultats varient selon la classe granulométrique considérée. La présence de particules fines conduit généralement à une plus importante mobilisation des EM. La problématique majeure liée à la taille des particules préconisée dans les tests de lixiviation réside dans le manque de précision sur la classe granulométrique considérée. Zandi *et al.* (2007) ont d'ailleurs montré que la classification d'un laitier de la métallurgie du plomb conformément à la législation européenne (Décision 2003/33/CE) est différente selon la prise en compte, ou non, de la fraction fine. De la même manière, Janusa *et al.* (1998) et Halim *et al.* (2003) soulignent le manque de précision concernant la taille des particules dans la procédure du TCLP. Cette précision permettrait l'obtention d'une meilleure répétabilité des essais, et des résultats plus facilement comparables. Halim *et al.* (2003) soulignent l'importance du choix de la granulométrie pour l'estimation du relargage des EM : la réduction de la taille des particules pouvant impliquer une surestimation du relargage. Le choix doit donc être fait en fonction de la future utilisation du matériau, notamment la granulométrie concernée (Haudrechy *et al.*, 2006).

La diminution de la taille des particules permet de diminuer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre (ex. Wahlström, 1996 ; Kosson *et al.*, 2002), ce qui s'avère utile pour des essais de lixiviation utilisés en routine. Cependant, dans le cas de certains matériaux, tels que les laitiers et scories, la réduction de la taille des particules peut engendrer la formation de surfaces plus réactives (Wahlström, 1996 ; Haudrechy *et al.*, 2006). En effet, les minéraux constitutifs des laitiers sidérurgiques sont stables aux températures élevées. Lors du refroidissement, la transformation des minéraux primaires induit la précipitation de phases secondaires stables aux conditions ordinaires de température. Ceci conduit à la formation d'une gangue isolant les phases primaires et les protégeant de l'altération (Haudrechy *et al.*, 2006). Par exemple, les principales phases secondaires formées lors de la maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères sont des oxydes et

hydroxydes métalliques (Fe et Al), des carbonates et des sulfates de calcium ainsi que des argiles (Piantone *et al.*, 2000). La réduction de la taille des particules élimine cette gangue et conduit à l'exposition des phases primaires, plus réactives. Ceci peut modifier le comportement à la lixiviation (Fällman & Aurell, 1996 ; Townsend *et al.*, 2003 ; Haudrechy *et al.*, 2006). La formation de cette gangue est d'ailleurs recherchée lors de la stabilisation des mâchefers, par exemple. Elle permet de limiter le potentiel polluant lors de la valorisation de ces matériaux (ex. Piantone *et al.*, 2003 ; Lassin *et al.*, 2007).

c. Rapport liquide/solide (L/S)

L'étude de l'influence du rapport liquide/solide (L/S) est indispensable lors de la caractérisation du comportement à la lixiviation d'un matériau solide (Kosson *et al.*, 2002 ; van der Sloot *et al.*, 2003). Cette étude peut être réalisée soit en batch, soit en colonne (Kosson *et al.*, 2002). La comparaison des deux méthodes a fait l'objet de différentes études menées sur plusieurs types de déchets solides (Tableau III-9). Ces études montrent que les informations apportées par les deux méthodes sont différentes. D'un point de vue général, la comparaison des deux méthodes montre une sous-estimation du relargage des EM lors des essais en batch. De plus, l'influence du rapport L/S pour de faibles valeurs n'est accessible qu'avec de l'utilisation de colonnes (Fällman & Aurell, 1996 ; van der Sloot *et al.*, 2001a ; Meza *et al.*, 2008).

Tableau III-8. Présentation de différentes études étudiant l'influence de la taille des particules sur la mobilité des éléments métalliques.

EM étudiés	Matériau	Procédure de Lixiviation	Résultats	Références bibliographiques
Pb	Laitier de la métallurgie du Plomb	Batch (L/S = 2) Batch en série (L/S = 2 puis L/S = 10)	2 tailles de particules étudiées : < 4 mm & < 8 mm Taille des particules ↓ ⇒ Mobilisation de Pb ↑	Fällman & Aurell, 1996
Pb	Déchet Solidifié/Stabilisé	TCLP	2 tailles de particules étudiées : < 9,5 mm & [8-9,5 mm[Relargage de Pb plus important dans la fraction < 9,5 mm ⇒ taille des particules dans une gamme plus étendue (présence de fines particules) [8-9,5 mm] ⇒ meilleure répétabilité des résultats	Janusa <i>et al.</i> , 1998
Pb & Cd	Déchet cimentaire	TCLP	3 tailles de particules étudiées : < 2,4 mm,]2,4-9,5 mm[& ≥ 9,5 mm Taille des particules ↓ ⇒ Mobilisation de Pb ↑ & Mobilisation du Cd toujours < limite de détection (faible solubilité en conditions alcalines) Le choix de la réduction de la taille des particules doit être fait en fonction des conditions futures de mise en décharge.	Halim <i>et al.</i> , 2003
Cr	Laitier inox	NF X 31-210 Batch (L/S = 10, 3×16h)	3 tailles de particules : broyés (< 4 mm), granulats (40-60 mm) et blocs monolithiques de laitier compacté Les concentrations en chrome dans les solutions de lixiviation sont environ 100 fois moins fortes en présence de granulats qu'en présence d'échantillons broyés	Haudrechy <i>et al.</i> , 2006
As, Ba, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb & Zn	Laitier de la métallurgie du Plomb	EN 12457-2	2 tailles de particules étudiées : < 4 mm & [0,5-4mm[Présence de la fraction fine (< 0,5 mm) ⇒ mobilisation des éléments ↑ ⇒ modification de la classification du matériau selon la Directive 1999/31/CE	Zandi <i>et al.</i> , 2007
As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Se & Zn	Déchets d'aciérie	EN 12457-4 AFNOR X 31-210 UNI 10802 (Italien)	Les tests sont réalisés dans les mêmes conditions excepté la taille des particules (< 4 mm ou < 10 mm) Taille des particules ↓ ⇒ Mobilisation de ME ↑	Fiore <i>et al.</i> , 2008

L'utilisation de colonnes permet une interprétation des résultats au cours du temps, à court, moyen et long-terme (van der Sloot, 1996). En effet, Hjelm (1990) propose une relation entre le rapport L/S et le temps, définie comme suit :

$$L/S = \frac{I \times t}{\rho \times h}$$

où :

- ✓ L/S : le rapport L/S (L/kg)
- ✓ I : le taux d'infiltration des précipitations (mm/an)
- ✓ t : le temps (an)
- ✓ ρ : la densité apparente du matériau (kg/m^3)
- ✓ h : la hauteur de l'application (m)

D'après van der Sloot *et al.* (2001b), le rapport L/S atteint dépend de la durée de stockage et de son mode opératoire. En effet, dans le cas d'un système ouvert (non couvert), un rapport L/S de 10 serait obtenu après environ un siècle d'exposition (sur la base d'une hauteur de 0,5 m et d'un taux d'infiltration fixé à 200 mm/an). En revanche, si l'on considère un système couvert, le taux d'infiltration est réduit. Pour une hauteur de 5 m, il faudrait alors attendre plus de 1000 ans pour atteindre un rapport L/S de 1 L/kg.

Les résultats obtenus *via* les essais en colonnes permettent l'évaluation des mécanismes impliqués lors du relargage des constituants du matériau. En effet, van der Sloot *et al.* (2003) proposent l'application du modèle CSTR¹, assimilant la colonne à un réacteur sous agitation continue. Ce modèle simplifié (ordre 1) permet d'obtenir les paramètres nécessaires pour la prédiction au long terme, l'équation est la suivante (Hjelm *et al.*, 2001) :

$$C_{L/S} = C_0 \times e^{-\kappa \times L/S}$$

où :

- ✓ $C_{L/S}$: la concentration de l'élément étudié en fonction de la valeur L/S considérée
- ✓ C_0 : la concentration initialement obtenue (avec le plus faible rapport L/S)
- ✓ κ : facteur de relargage (premier ordre)
- ✓ L/S : la valeur du rapport L/S considéré

¹ CSTR : “Continuously Stirred Tank Reactor”

Ce modèle permet la comparaison du comportement des éléments dans un matériau spécifié. Selon la valeur de κ , le mécanisme de relargage diffère : lorsque $\kappa \approx 1$, le relargage de l'espèce considérée est contrôlé par la dissolution dans les interstices du matériau, en revanche lorsque $\kappa \approx 0$, la mobilisation des espèces est régie par leur solubilité. De cette manière, van der Sloot *et al.* (2003) ont distingué le mécanisme de relargage des constituants d'un mâchefer d'incinération d'ordures ménagères. En effet, Cl, Cu et Mo sont mobilisés par un mécanisme de lavage de surface tandis que la mobilité de Sb, S et Zn est contrôlée par leur solubilité. Dans ce cas, une modélisation permettant la spéciation géochimique doit être effectuée pour déterminer les phases solides à l'origine de ce mécanisme. Cappuyns & Swennen (2008a) ont utilisé ce modèle pour comparer le comportement de Cd, Ni, Zn, As et Cu à partir de deux échantillons de sédiments. La comparaison des constantes obtenues par modélisation a permis la classification des espèces selon leur disponibilité. Guyonnet *et al.* (2008) ont également utilisé le modèle du CSTR lors de l'étude de la mobilisation des constituants de cendres issues d'incinération de déchets municipaux (Na, K, Cl, Ca, Cr & Al). Ils ont souligné que la cohérence entre les résultats expérimentaux et le modèle n'était satisfaisante que dans le cas d'une échelle cartésienne. Si les résultats sont présentés sous forme d'échelle semi-logarithmique, les points expérimentaux ne coïncident plus avec le modèle, montrant ainsi les limites de ce type de modélisation et de l'extrapolation des données obtenues lors des tests de percolation. De plus, l'extrapolation des résultats issus des tests de percolation à différentes échelles (percolation ascendante en colonne, lysimètres et colonne de grande dimension) ne peut être effective que dans le cas des éléments non-réactif (Cl, K, Na, ...). En revanche, pour les éléments réactifs, tels que Cr et Al, cette extrapolation ne peut être effectuée. En effet, leur mobilité dépend des vitesses de réactions. Dans ce cas, leur étude préconise une modélisation plus approfondie (chimie et transport des éléments).

Zandi & Russell (2007) présentent une classification des éléments en deux groupes (Figure III-2) : le Type I correspond aux éléments dont la quantité lixiviée ne dépend pas du rapport L/S (disponibilité : dissolution/précipitation) et le Type II correspond aux éléments dont la mobilité est fonction du rapport L/S (solubilité). De manière générale, la quantité lixiviée devient indépendante du rapport L/S lorsque celui-ci est supérieur à 50.

Tableau III-9. Présentation de différentes études comparant l'utilisation de colonnes et de batch pour étudier l'influence du rapport L/S sur la mobilité des éléments métalliques.

EM étudiés	Matériau	Procédure de Lixiviation	Résultats	Références bibliographiques
Al, Ca, Na, Ba, Cr, Cu & Mo	Cendres d'incinérateur d'ordures ménagères	Batch : DEV S4 ¹ Colonne (pH 4.1)	Mobilité des EM plus importantes dans le cas de la lixiviation en colonne (pour un même L/S) La lixiviation en batch permet l'obtention d'information sur l'influence du rapport L/S mais ne représente qu'une vision instantanée	Lager <i>et al.</i> , 2006
As, Cu, Se & Zn	Déchets minéraux générés par des industries métallurgiques et minières	Batch EUP (L/S = 5, 10, 20 & 50) Colonnes EUP (2 ou 3 en séries)	Cu & Zn indépendant du L/S à partir de L/S = 6.5 As & Se dépendant du L/S Le relargage des oxyanions (As & Se) est influencé par les phénomènes de dissolution tandis que la mobilité des cations bivalents (Cu & Zn) semble influencée par leur disponibilité dans la matrice	Al-Abed <i>et al.</i> , 2008
Cr & Cu	Déchets de construction/démolition Cendres issus de l'incinération d'ordures ménagères	Batch (EN 12457-1 ou -2) Colonne (XP CEN/TS14405)	Comparaison des résultats en mg/L (lixiviat) ⇒ batch et colonne donnent des résultats similaires Comparaison des résultats en mg/kg ⇒ batch et colonne donnent des résultats différents (relargage moins important dans les batch) L'avantage des colonnes par rapport aux batch est de pouvoir observer l'influence des faibles valeurs de L/S	Kalbe <i>et al.</i> , 2008
Ca, Cd & Na	Cendres issus de l'incinération des ordures ménagères, issus de la combustion de biofuel & déchets alcalins	Batch (EN 12457-3) Colonne (pH 4,5)	Eléments facilement solubles (Na) ⇒ batch et colonne donnent des résultats similaires (car la mobilité ne dépend pas du pH de la solution lixiviante) Eléments dont la solubilité est limitante (carbonates de Ca) ⇒ batch et colonnes donnent des résultats différents (mobilité moins importantes en batch)	Mahmoudkhani <i>et al.</i> , 2008

¹ DIN 38414 Part 4: German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Sludge and sediments (group S) – Determination of the leachability by water (S 4). Beuth, Berlin, 1984.

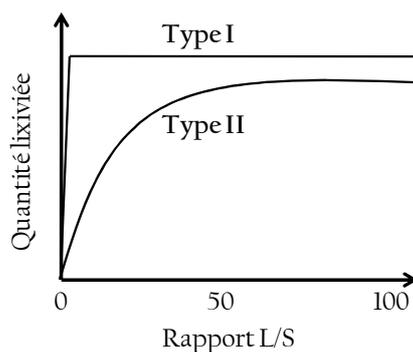


Figure III-2. Classification du comportement à la lixiviation des éléments en fonction du rapport L/S (d'après Zandi & Russell, 2007).

Les résultats obtenus lors des tests de lixiviation peuvent être exprimés par rapport à la concentration de l'espèce dans le lixiviat (mg/L) ou par rapport à la quantité relarguée à partir du matériau (mg/kg, calculée à partir du résultat précédent). Le choix est établi en fonction des informations recherchées : l'expression en mg/L permet la comparaison de la solubilité des différents éléments tandis que l'expression en mg/kg permet la détermination de la disponibilité de l'espèce. Zandi & Russell (2007) ont comparé les quantités lixiviées de plusieurs éléments (B, Be, Ca, Cr, K, Mo, Na, Sr & Zn) à partir de cendres volantes. Lorsque les résultats sont présentés en concentration ($\mu\text{g/L}$), la mobilité de Cr, K, Mo & Sr ne dépendent pas du rapport L/S tandis que si les résultats sont exprimés en quantités mobilisées ($\mu\text{g/kg}$), le rapport L/S influence le résultat. Zandi & Russell (2007) concluent à une mobilité contrôlée par la disponibilité de ces éléments. De la même manière, la mobilité de B, Be, Ca, Na & Zn dépend du rapport L/S lorsque les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/kg}$ tandis qu'elle semble ne pas en dépendre lorsque les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/L}$. Ils concluent alors à une mobilisation de ces éléments contrôlée par leur solubilité.

d. pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants contrôlant le relargage des EM. De ce fait, son influence sur le comportement à la lixiviation des déchets et co-produits a été largement étudiée (ex. Fällman & Aurell, 1996; van der Sloot, 1996; van der Sloot *et al.*, 1996; Fällman, 1997; Al-Abed *et al.*, 2006; Ganne *et al.*, 2006; van der Sloot *et al.*, 2007; Cappuyens & Swennen, 2008b; Vítková *et al.*, 2009).

De manière à réaliser une caractérisation complète du comportement à la lixiviation, une étude globale de l'influence du pH est indispensable (van der Sloot *et al.*, 1996). En effet, les conditions de pH rencontrées dans l'environnement diffèrent et sont soumises à des variations (dissolution du CO₂, production de CO₂ par l'activité bactérienne et par les mécanismes de dissolution/précipitation des espèces constituant le matériau solide). L'étude du pH *via* des expérimentations réalisées à pH constant permet la caractérisation du comportement à la lixiviation du matériau considéré sur une large gamme de pH (généralement de 4 à 12). L'existence de protocoles normalisés relatifs à cette étude (ex. XP CEN/TS 14429, 2002 ; XP CEN/TS 14997, 2006) souligne l'importance de ce paramètre.

La différence des résultats obtenus à l'issue des procédures de lixiviation résulte souvent de la variation des conditions finales de pH. D'ailleurs, les études qui ont comparé les résultats obtenus en batch et colonnes (Tableau III-9) expliquent les différences de résultats par les conditions d'équilibre qui ne sont pas toujours atteintes mais également par la variabilité des conditions de pH.

De manière générale, les éléments considérés vont présenter un comportement différent selon leur spéciation chimique (Figure III-3). En effet, l'influence du pH diffère selon s'il s'agit d'une espèce cationique, anionique ou amphotère. La spéciation des EM dépend également des réactions de dissolution/précipitation et de complexation susceptibles d'intervenir.

Lors de l'étude de l'influence du pH, il est intéressant de déterminer la Capacité de Neutralisation Acide (CNA) et la Capacité de Neutralisation Basique (CNB) du matériau. Il s'agit de la quantité d'acide ou de base nécessaire pour modifier le pH de la solution en contact avec le matériau à une valeur déterminée. Les procédures normalisées (XP CEN/TS 14429, 2002 ; XP CEN/TS 14997, 2006) incluent la détermination des CNA et CNB. Cependant, les valeurs déterminées sont celles obtenues après 48 h de lixiviation. Or, Yan *et al.* (1998, 2000) ont montré qu'une durée de lixiviation insuffisante pouvait conduire à une sous-estimation de la quantité d'acide nécessaire pour maintenir les conditions à une valeur de pH donnée. Par exemple, dans le cas de l'étude d'un laitier d'aciérie, Yan *et al.* (2000) ont montré que 500 h de lixiviation étaient nécessaires pour atteindre environ 95 % de la CNA pour les valeurs de pH allant de 7 à 10. De plus, la formation de phases secondaires par précipitation est un facteur important à prendre en compte lors des mécanismes de neutralisation (Ettler *et al.*, 2002, 2003 ; Vítková *et al.*, 2009). Une étude des CNA et CNB en

fonction du temps permet de s'assurer que le processus de neutralisation est terminé (Fällman, 1997 ; Paschke *et al.*, 1999).

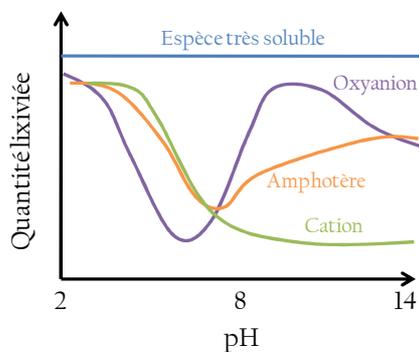


Figure III-3. Evolution des quantités lixiviées des différentes espèces potentiellement relarguées en fonction du pH (d'après Zandi & Russell, 2007).

e. Potentiel rédox

Au même titre que le pH, le potentiel d'oxydoréduction est un paramètre important contrôlant la mobilité des EM. Le laitier manganifère, selon le devenir envisagé, pourra être soumis à des variations de pH et de potentiel d'oxydoréduction, principalement induites par des changements climatiques tels que l'alternance de périodes d'inondations et de sécheresses. Or, les protocoles normalisés disponibles à ce jour ne prennent pas en compte l'incidence du potentiel d'oxydoréduction. Dans certaines études menées sur ces laitiers, ce paramètre est suivi mais fait rarement l'objet de l'étude environnementale. Pratt *et al.* (2007) ont mené une étude sur l'optimisation des filtres contenant des laitiers pour adsorber le fer et le phosphore des eaux usées. L'utilisation de dithionite de sodium en tant qu'agent réducteur leur a permis d'étudier l'influence du potentiel d'oxydoréduction sur l'efficacité de ces filtres. Des conditions acides et réductrices (pH = 4,5 et Eh = -156 mV/ référence Pt/Ag-AgCl) entraînent la mobilisation de 95 % de P et 25 % de Fe. Cette étude souligne l'importance du potentiel redox dans les mécanismes de rétention/relargage des EM à partir de laitiers.

D'un point de vue plus général, différentes études, menées essentiellement sur des sols et sédiments, ont montré que le potentiel rédox influençait de manière non négligeable la

mobilité des EM (cf. Tableaux III-10 et III-11). En laboratoire, l'imposition du potentiel d'oxydoréduction peut être mise en œuvre *via* différents dispositifs expérimentaux :

- ✓ Reproduction des conditions naturelles :
 - incubation et simulation de périodes d'inondations et de sécheresse,
 - apport de matière organique ;
- ✓ Utilisation de micro-organismes ;
- ✓ Insufflation d'air et/ou d'azote ;
- ✓ Utilisation d'un agent réducteur.

Certains micro-organismes sont susceptibles de créer des conditions anoxiques. Quantin *et al.* (2001) ont montré que la dissolution des (oxy)hydroxydes de fer et de manganèse pouvait être provoquée par une activité bactérienne (respiration anaérobie ou fermentation), entraînant la mobilisation des EM associés. Desjardin *et al.* (2005) ont utilisé une souche de bactéries isolée d'un sol contaminé. L'activité bactérienne permet alors de réduire la mobilité et la toxicité du Cr^{VI}.

Les procédés biologiques étant plus difficiles à mettre en œuvre, cette étude ne s'est focalisée que sur des méthodes chimiques. Les Tableaux III-10 et III-11 présentent différents travaux où l'influence du potentiel d'oxydoréduction (imposé par ajout d'un agent réducteur ou par insufflation de gaz) sur la mobilité des EM a été étudiée. La nature de l'échantillon étudié, les EM considérés et les principales conclusions auxquelles les recherches ont abouti y sont présentées.

Les résultats de ces différentes études aboutissent à une même conclusion : la mobilité des EM augmente en milieu réducteur et ce d'autant plus que le pH est acide. En effet, ces conditions favorisent la dissolution des phases porteuses des EM conduisant à leur mobilisation.

Tableau III-10. Présentation de différentes études imposant un milieu réducteur par ajout d'un agent réducteur.

EM étudiés	Types de sol	Milieu réducteur	Résultats	Références bibliographiques
Co, Ni, Cu	Sédiment marin ferromangannique riche en cobalt	1) thiosulfate d'ammonium 2) sulfite d'ammonium pH contrôlé (initial 7,5)	Pas d'influence sur l'extraction de Fe Influence du pH, de la durée et de la température de lixiviation 1) C(réducteur) \uparrow \Rightarrow E \downarrow \Rightarrow extraction Co, Ni, Cu \uparrow , extraction Mn \uparrow 2) C(réducteur) \uparrow \Rightarrow E \downarrow \Rightarrow extraction Co, Ni, Cu \uparrow (plus de corrélation lorsque C(red) > 0,074M), extraction Mn \uparrow jusqu'à C(red) = 0,074 M, puis \downarrow (par précipitation du Mn)	Niinae <i>et al.</i> , 1996
Cd, Pb	Fe(OH) ₃ amorphe et MnO ₂ synthétiques Sol agricole	Hydroxylamine Suivi du pH	Milieu non réducteur : pH \downarrow \Rightarrow solubilité Pb et Cd \uparrow Milieu réducteur : solubilité Pb et Cd \uparrow à pH plus élevés car solubilisation des oxydes de Fe & Mn \Rightarrow mobilisation des EM liés Milieu moyennement réducteur \Rightarrow petite quantité d'oxydes dissous \Rightarrow Cd mobilisé (faible affinité avec la surface) et Pb en partie réadsorbé	Davranche & Bollinger, 2000a
Cd, Pb, Zn	Goethite et hydroxyde de fer amorphe synthétiques	Ascorbate de sodium Suivi du pH	Influence des interactions EM/solide Adsorption : Cd plus facilement remobilisé que Pb Co-précipitation : Pb plus facilement remobilisé que Cd Zn comportement intermédiaire entre Pb et Cd	Davranche & Bollinger, 2000b
Pb, Cd, Zn	Sol industriel pollué	Ascorbate de sodium Suivi du pH	Milieu réducteur (pH 2 à 6) \Rightarrow solubilisation des EM Influence de la nature du solide	Davranche <i>et al.</i> , 2003
As	Sol issu d'une mine d'Or	1) Ascorbate de sodium (-7 à +345 mV) 2) Borohydrure de sodium (-500 à +140 mV)	Mise en avant de l'importance du choix de l'agent réducteur et du pH pH peu modifié par l'ascorbate et significativement par le borohydrure 1) E \downarrow \Rightarrow mobilité de As et Fe \uparrow & effets plus prononcés en milieu acide. 2) Solubilisation plus faible de As, aucun effet pour pH > 10 & aucun effet sur Fe	Chatain <i>et al.</i> , 2005
Cu, Zn, Ni, Cr, Pb	4 Sols contaminés par activités industrielles	Gradient de potentiel redox ascorbate de sodium (-5 à +500 mV) pH naturel du sol	Mobilisation des EM en 4 étapes : i) la remobilisation des EM est faiblement influencée par un changement de E ii) E \downarrow \Rightarrow remobilisation \uparrow iii) zone de stabilisation iv) Résultats variables & libération de Mn et Fe \uparrow \Rightarrow Introduction de la notion de « <i>redox mobilisation-edge</i> » Modification de E \Rightarrow modification de la répartition des EM dans les différentes phases solides	Pareuil <i>et al.</i> , 2008

Tableau III-11. Présentation de différentes études imposant un milieu réducteur par insufflation d'O₂ et/ou N₂.

EM étudiés	Types de sol	Milieu réducteur	Résultats	Références bibliographiques
Mn	Sol détrempe		E \downarrow et/ou pH \downarrow \Rightarrow Fraction soluble & échangeable de Mn \uparrow	Gotoh & Patrick, 1972
Mn, Fe et N inorganique	Sol	Bullage O ₂ ou N ₂ (-100 à +400 mV) pH fixé (6,5)	E \downarrow \Rightarrow réduction séquentielle de NO ₃ ⁻ en N ₂ & Mn ⁴⁺ en Mn ²⁺ & pas de réduction de Fe ³⁺ tant que NO ₃ ⁻ est présent E \downarrow \Rightarrow augmentation de la mobilité de Mn & Fe	Patrick & Jugsujinda, 1992
Fe, Mn	Sol de rizière	Bullage N ₂ (-300 ; -150 ; 0 ; +150 ; +300 mV) Suivi du pH ou pH fixé (6 ; 7 ; 8)	E \downarrow \Rightarrow Fraction réductible de Fe & Mn \uparrow Rôle du pH important : réduction plus importante dans des conditions acides Rôle de la matière organique (MO) : vitesse de réduction \uparrow avec la présence de MO	Atta <i>et al.</i> , 1996
Pb, Cd, Zn	Sol de rizière	Bullage O ₂ ou N ₂ (-100 ; 0 ; +400 mV) pH fixé (3,3 ; 5,0 ; 8,0)	Effet plus prononcé du pH que du E sur la mobilité des EM E \downarrow \Rightarrow solubilité des EM \uparrow Mécanisme principal de remobilisation des EM= réactions d'adsorption/désorption sur les oxydes de Fe & Mn dissous par l'agent réducteur.	Chuan <i>et al.</i> , 1996
La, Ce, Gd, Y	Sol naturel	Bullage O ₂ ou N ₂ (-100 ; 0 ; +400 mV) pH fixé (3,5 ; 5,5 ; 7,5)	Mobilité de Ce régie par E tandis que mobilité de La, Gd et Y régies par le pH E et pH faibles : Rôle important des oxyhydroxydes de Fe & Mn E \downarrow \Rightarrow spéciation modifiée avec contribution principale des fractions « échangeable et faiblement adsorbée » et « liée aux oxydes de fer et de manganèse »	Cao <i>et al.</i> , 2001
Cu, Zn, Pb	4 sédiments	Bullage N ₂ (initial : -150 à 280 mV)	E \uparrow \Rightarrow changement de fractionnement des EM étudiés Oxydation des EM sulfurés \Rightarrow mobilisation des EM	Kelderman & Osman, 2007
Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Th, U et Terres Rares	Sol inondé	Bullage N ₂ (initial : 500 à -150 mV)	Conditions réductrices \Rightarrow relargage des éléments traces dans la solution de sol Influence de la dissolution réductrice des (oxy)hydroxydes de fer présents dans le sol	Grybos <i>et al.</i> , 2007
CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, N, S, Fe, Mn	6 sols de rizière	Bullage O ₂ ou N ₂ -250à 600 mV	E \downarrow \Rightarrow Production de CO ₂ \downarrow et production de CH ₄ \uparrow E = 200-500 mV \Rightarrow production significative de N ₂ O E > 500 mV \Rightarrow nitrification E = 50-250 mV \Rightarrow immobilisation de Fe et Mn	Yu <i>et al.</i> , 2007

III.1.4.3. Mécanismes de rétention/relargage des éléments métalliques

Dans le cadre de cette étude, les principaux mécanismes qui entrent en jeu sont la dissolution des phases solides (silicates), la précipitation des EM relargués lorsque les conditions le permettent et l'adsorption des espèces chimiques disponibles (Sigg *et al.* 2000).

Les mécanismes de dissolution des silicates sont les mêmes que ceux intervenant dans la dissolution des oxydes (Stumm, 1997). Trois principaux mécanismes peuvent être distingués : la dissolution acide, la dissolution induite par la présence d'un agent complexant et la dissolution en milieu réducteur. De manière générale, la libération des EM résulte de la formation d'un complexe de surface qui participe à la rupture des liaisons EM-solide. Le complexe formé est libéré en solution. Ensuite, la surface du solide est reconstituée permettant la poursuite du mécanisme de dissolution.

La **dissolution acide** est due à la protonation des groupements de surface (ex : -OH ou O ponté) qui conduit à un affaiblissement de la liaison avec le cation métallique entraînant la dissolution du solide. Le mécanisme de dissolution acide d'un hydroxyde de Fe(III) est présenté à la Figure III-4.

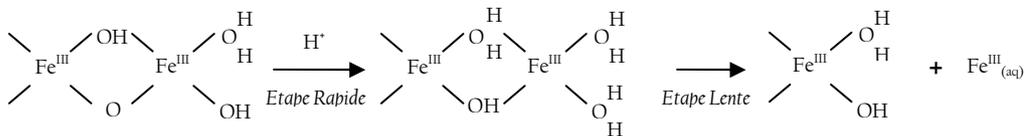


Figure III-4. Représentation schématique du mécanisme de la dissolution acide d'un hydroxyde de Fe(III) (d'après Stumm, 1997).

La **dissolution induite par un agent complexant** résulte de l'adsorption d'un ligand en surface du solide entraînant la rupture de la liaison entre le cation métallique et le solide. Le mécanisme de dissolution induite par l'oxalate (agent complexant) d'un hydroxyde de Fe(III) est présenté à la Figure III-5.

La **dissolution en milieu réducteur** peut être induite de deux manières :

- ✓ Dissolution induite par **modification du potentiel d'oxydoréduction**, ceci implique un changement du degré d'oxydation des éléments constitutifs des matériaux conduisant à leur dissolution ;

- ✓ Dissolution induite par l'adsorption d'un agent réducteur en surface de du solide, qui conduit à la libération en solution de l'EM (dissolution réductrice). Le mécanisme de la dissolution réductrice induite par un agent réducteur est représenté à la Figure III-6, pour un hydroxyde de Fe(III). Il s'agit d'une réaction lente, l'étape où l'agent réducteur s'adsorbe sur la surface de l'oxyde est supposée rapide tandis que la libération de l'espèce métallique constitue l'étape limitante. Ceci s'explique par le transfert d'électrons qui s'effectue entre le complexe adsorbé et les ions Fe(III).

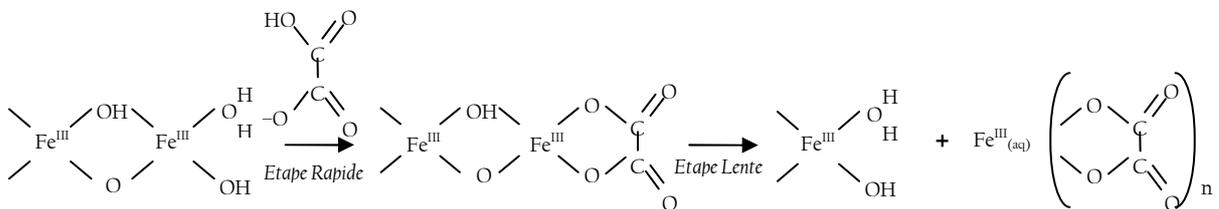


Figure III-5. Représentation schématique du mécanisme de la dissolution d'un hydroxyde de Fe(III) induite par l'oxalate (agent complexant) (d'après Stumm, 1997).

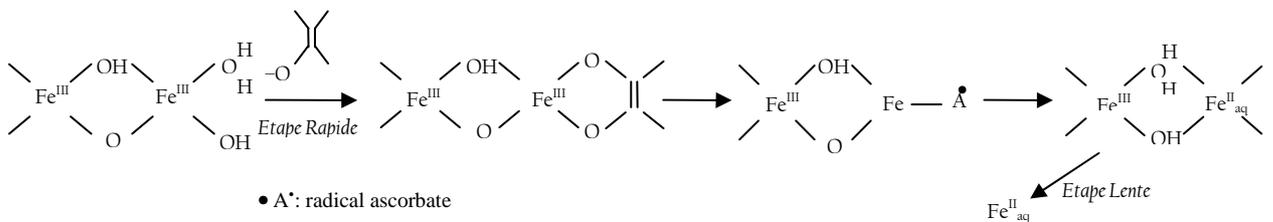


Figure III-6 : Représentation schématique du mécanisme de la dissolution réductrice d'un hydroxyde de Fe^{III} par l'ascorbate (agent réducteur) (d'après Stumm, 1997).

Après avoir été lixiviés et selon les conditions opératoires, les EM peuvent soit précipiter pour former de nouvelles phases solides (phases secondaires), soit être adsorbés en surface des phases solides. Les principales caractéristiques des mécanismes

de précipitation, de co-précipitation et d'adsorption sont présentées dans le Tableau III-12.

Tableau III-12. Les différents types d'interactions entre cation métallique et solide.

Interaction EM/Solide	Caractéristiques principales
Précipitation	<p>En surface du minéral ou dans la solution du sol</p> <p>Les EM précipitent principalement sous forme de carbonates, sulfures, phosphates et hydroxydes</p> <p>Phénomène réversible et contrôlé par la concentration en soluté, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la température</p>
Co-précipitation	<p>Substitution isomorphique</p> <p>Le cation métallique se substitue à un ion de la maille cristalline, ce qui peut créer une charge de surface. La substitution est favorisée lorsque la taille et la valence du substituant sont comparables à celles de l'élément substitué</p>
	<p>Incorporation de l'EM dans les défauts de la structure cristalline</p> <p>Incorporation d'un ion, d'une molécule ou d'un atome dans les défauts cristallins</p>
	<p>Incorporation non uniforme</p> <p>L'EM est piégé lors de la formation du solide</p>
Adsorption	<p>Adsorption non spécifique ou <i>physisorption</i></p> <p>Forces de Van der Waals entre le cation métallique et la surface du minéral, forces de liaisons faibles car le métal n'est pas directement en contact avec le solide (mobilisation des cations métalliques aisée)</p> <p>Formation d'un complexe de sphère externe correspondant à la formation de paires d'ions en solution</p> <p>Réactions contrôlées par des phénomènes de diffusion, de stœchiométrie et d'affinité pour l'adsorbant</p>
	<p>Adsorption spécifique ou <i>chimisorption</i></p> <p>Formation d'un complexe de sphère interne correspondant à la formation de liaisons covalentes entre le cation métallique et la surface du minéral</p> <p>Réaction dépendant de la nature de l'ion considéré et des groupements de surface (hydroxyles principalement)</p> <p>Rôle important du pH : compétition entre les cations et les protons sur les groupements de surface</p>

Actuellement de nombreux protocoles de lixiviation sont disponibles. Le choix dépend du pays concerné, de l'objectif recherché, des informations attendues, du matériau considéré, etc...

Les conditions opératoires (granulométrie du matériau, nature de la solution de lixiviation, temps de contact, utilisation de réacteurs fermés ou de colonnes) diffèrent d'un test à l'autre ce qui ne permet pas la comparaison des résultats entre eux. Le choix de ces conditions opératoires, donc du test de lixiviation, dépend de plusieurs paramètres notamment les futures conditions environnementales auxquelles sera soumis le matériau (pH acide/alcalin, matière organique, ratio L/S, ...). Les tests simples et rapides ont un rôle de contrôle, les résultats sont comparés à des valeurs de référence qui permettent de répondre à une problématique donnée (ex. mise en décharge). D'autre part, il existe des tests dits de « caractérisation » qui permettent la variation d'un paramètre sur une gamme de valeurs données (pH ou ratio L/S) de manière à évaluer la réaction du matériau dans des conditions spécifiées. Cependant, ces tests ne prennent pas en compte le potentiel d'oxydoréduction malgré son importance dans la mobilité des éléments métalliques.

De manière générale, un test de lixiviation ne se suffit pas à lui-même pour caractériser le comportement à la lixiviation d'un matériau. Seule la comparaison des résultats obtenus *via* l'utilisation de plusieurs protocoles, selon une approche hiérarchisée, permet de conclure.

III.2. Comportement à la lixiviation du laitier manganifère étudié

Comme évoqué dans le paragraphe précédent (§ III.1.), l'étude du comportement à la lixiviation d'un matériau solide nécessite une approche hiérarchisée de manière à étudier globalement le potentiel de mobilisation des éléments constitutifs. Cette vision hiérarchisée nécessite la réalisation de plusieurs tests de lixiviation permettant d'obtenir différentes informations.

Les propriétés de lixiviation du laitier manganifère ont fait l'objet de deux articles. Le premier, soumis en Septembre 2009 à *Environmental Technology* traite de la complémentarité des tests de caractérisation et de conformité. De plus, différents paramètres opératoires tels que le temps de contact, la taille des particules et le rapport liquide/solide ont été étudiés de manière à mettre en exergue leur rôle dans les tests de lixiviation. Le second article, soumis en juin 2009 à *Journal of Environmental Management*, traite particulièrement de l'influence du potentiel d'oxydoréduction sur la mobilité des éléments constitutifs du laitier manganifère.

III.2.1. Article 1 : “Leaching properties of a Mn-rich slag: complementarity of “compliance” and “characterization” tests”

Soumis à *Environmental Technology* (Septembre 2009)

Authors: Priscilla PAREUIL, François BORDAS, Emmanuel JOUSSEIN, Jean-Claude BOLLINGER

LEACHING PROPERTIES OF A MN-RICH SLAG: USE OF “COMPLIANCE” AND
“CHARACTERIZATION” TESTS

Priscilla PAREUIL, François BORDAS*, Emmanuel JOUSSEIN, Jean-Claude BOLLINGER

Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau - Sol - Environnement (GRESE) EA 4330, Faculté des
Sciences & Techniques, 123 avenue Albert Thomas, 87 060 Limoges, France

* Corresponding author:

Tel: (+33) 555-457-485; fax: (+33) 555-457-203;

E-mail address: francois.bordas@unilim.fr (F. Bordas)

Submitted for publication to *Environmental Technology*

(September 2009)

Abstract

In the present study, different complementary leaching tests were applied on a Mn-rich slag sample in order to understand the potential mobility of the contained metallic elements (Mn, Si, Fe, Ca, K, Mg, Al). Compliance tests (EN 12457-1 and -2 and TCLP) were carried out in order to compare results to regulatory values. The results showed that the Mn-rich slag studied could be considered as an “inert” waste considering the release of main trace metallic elements (Cu, Ni and Zn). In order to better understand the environmental behavior of the Mn-rich slag constituents, characterization tests were performed. These experiments allowed to evidence the influence of pH (using a pH-dependent test) and liquid/solid ratio (using a column percolation test) on the metallic elements release. Results showed that the release of metallic elements from the Mn-rich slag was pH-dependent and solubility controlled. The reuse of this slag in acidic conditions ($\text{pH} < 6$) had to be rejected due to the dissolution of the main solid phase.

Keywords:

Slag; Manganese; Batch leaching tests; Column experiments; Metallic Elements

Les résultats présentés dans l'article précédent ont montré l'importance des conditions opératoires lors de l'étude du comportement à la lixiviation du laitier manganifère. Cependant, un paramètre n'a pas été pris en compte bien que son rôle dans la mobilité des EM soit reconnu : le potentiel d'oxydoréduction.

L'article qui suit présente l'influence du potentiel d'oxydoréduction sur le comportement à la lixiviation du laitier manganifère. Deux procédures de lixiviation ont été utilisées : la première utilisant l'ascorbate de sodium en tant qu'agent réducteur ; la seconde utilisant le bullage d'azote pour modifier les conditions d'oxydoréduction.

III.2.2. Article 2 : "Influence of reducing conditions on the dissolution of a Mn-rich slag: Comparison of two methods to impose reductive conditions"

Soumis à *Journal of Environmental Management* (Juin 2009)

Authors: Priscilla PAREUIL, Hakim HAMDOUN, François BORDAS, Emmanuel JOUSSEIN, Jean-Claude BOLLINGER

INFLUENCE OF REDUCING CONDITIONS ON THE DISSOLUTION OF A MN-RICH
SLAG: COMPARISON OF TWO METHODS TO IMPOSE REDUCTIVE CONDITIONS.

Priscilla PAREUIL, Hakim HAMDOUN, François BORDAS*, Emmanuel JOUSSEIN, Jean-Claude
BOLLINGER

*Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau - Sol - Environnement (GRESE) EA 4330, Faculté des
Sciences & Techniques, 123 avenue Albert Thomas, 87 060 Limoges, France*

* Corresponding author:

Tel: (+33) 555-457-485; fax: (+33) 555-457-203;

E-mail address: francois.bordas@unilim.fr (F. Bordas)

Submitted for publication to *Journal of Environmental Management*

(June 2009)

Abstract

The redox potential (Eh) is a key parameter for controlling the release of metallic elements (ME) from solid materials. Nevertheless, this parameter is seldom taken into account during risk assessment studies within any regulatory framework. In this study, we compared two batch procedures to set redox conditions modifications induced by the interactions of solid materials and their environment: i) a gradient of redox conditions obtained using sodium ascorbate solutions at various concentrations; ii) N₂ bubbling in water. These experiments were performed on two Mn-rich slag samples coming from a pyrometallurgical plant that recycles alkaline batteries. This slag contains three major crystallized silicate phases and Mn (oxy)hydroxide. The present study focused on the release of the main slag components (*i.e.* Mn and Si). Solid phases analyses (SEM-EDS and XRD) were associated to the monitoring of ME in leachates in order to understand their behaviour and the mechanisms involved. The results clearly showed that the solid composition plays an important role in the release mechanisms. The Mn-rich phase was more sensitive to the modifications of the redox conditions than the other solid phases: in the most reducing conditions (-320 ± 5 mV/SHE), 42 % of the total Mn was leached. According to the two methodologies tested, the use of sodium ascorbate solutions presented the easiest experimental conditions and more reducing conditions than with N₂ bubbling.

Keywords:

Slag; Reductive conditions; Sodium ascorbate; Nitrogen bubbling; Manganese

Au regard de la législation européenne (décision du Conseil 2003/33/CE) et considérant l'étude réalisée sur l'échantillon S1, le laitier manganifère peut être considéré comme un déchet « inerte ». D'autre part, la comparaison des résultats obtenus *via* l'utilisation des protocoles normalisés aux valeurs réglementaires relatives à la valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (Circulaire du 9 mai 1994) ont montré que le laitier manganifère pouvait être considéré comme valorisable.

Les tests de caractérisation réalisés ont montré que la mobilité des éléments constituant le laitier manganifère pouvait être contrôlée par :

- ✓ la dissolution acide des phases primaires ($\text{pH} < 6$), essentiellement les phases riches en Mn (téphroïte et bustamite)
- ✓ la solubilité des phases primaires et secondaires

L'étude de l'influence des conditions opératoires a conduit aux conclusions suivantes :

- ✓ La diminution de la taille des particules conduit à une plus forte mobilité des éléments métalliques. Outre l'avantage de diminuer les cinétiques de réaction et ainsi réduire le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre, cette diminution granulométrique peut engendrer la formation de surfaces plus réactives pouvant amener à la surestimation de la mobilité des espèces.
- ✓ Le temps de contact fixé dans les protocoles normalisés ne permet pas toujours d'atteindre l'équilibre conduisant à une sous-estimation des quantités lixiviées. Ceci peut être compensé par le choix de la classe granulométrique utilisée.
- ✓ Le rapport L/S intervient également dans les processus de mobilisation *via* la solubilité des phases primaires et secondaires.
- ✓ Le potentiel d'oxydoréduction est un paramètre important intervenant dans les réactions de dissolution/précipitation. De plus, celui-ci est susceptible de varier au cours du temps dans le milieu naturel. Son étude au moyen d'un test de lixiviation, tel que celui utilisant l'ascorbate de sodium, pourrait être généralisée.

CHAPITRE IV

MODELISATION

Chapitre IV. Modélisation

Les résultats obtenus lors des tests de lixiviation (Chapitre III) ont souligné l'importance de l'étude des phases solides avant et après lixiviation. La caractérisation initiale du laitier manganifère est indispensable à la démarche d'évaluation du risque environnemental lié à son enfouissement en CSDU ou à sa réutilisation. L'analyse minéralogique des résidus de lixiviation permet de déterminer la provenance des éléments lixiviés, la nature des phases altérées et l'avancement de leur dissolution. Cependant, les tests de lixiviation réalisés en laboratoire sont généralement conduits sur des échantillons broyés de manière à diminuer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La taille des particules ne permet pas d'étudier précisément l'altération des phases solides. Ainsi, les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés sur des sections parallélépipédiques préparées à partir de l'échantillon S1. Le laitier a été soumis à différentes conditions de lixiviation (EUP, pH 4 et pH 12) durant 6 mois.

Lors de l'étude du comportement à la lixiviation, l'étape de modélisation permet d'établir un modèle de prévision et de simulation selon le scénario considéré (cf. Figure III-1). De manière à comprendre les mécanismes d'altération des phases constitutives du laitier manganifère et d'évaluer leur comportement à moyen et long-terme, les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de lixiviation réalisés sur les sections parallélépipédiques ont été comparés aux simulations effectuées à partir des mêmes conditions. La modélisation a été réalisée au moyen du programme KINDIS(P) (KINetic of DISSolution and Precipitation). La première partie de ce chapitre présente quelques généralités sur le programme de simulation et sur les lois thermodynamiques et cinétiques qui y sont utilisées.

IV.1. Généralités

IV.1.1. Principe de la modélisation

La modélisation des interactions entre le solide et le lixiviat permet d'évaluer les phénomènes physico-chimiques qui contrôlent le relargage des espèces en solution. La validation du modèle est basée sur la cohérence entre les résultats issus de la simulation et ceux obtenus expérimentalement.

La modélisation peut être réalisée au moyen de différents logiciels de calculs géochimiques tels qu'ORCHESTRA, MINTEQA2, PHREEQC, etc... Dans cette étude, le programme de calculs utilisé est KINDIS(P). Il permet la simulation des interactions minéraux/solutions en considérant la dissolution irréversible des minéraux primaires ainsi que la précipitation

réversible ou irréversible des phases secondaires (Madé *et al.*, 1994). Le code géochimique KINDIS(P) (Madé, 1991; Madé *et al.*, 1994) est basé sur le programme de calcul thermodynamique DISSOL (Fritz, 1981). Les lois de dissolution et précipitation des minéraux ont été introduites dans le programme et sont issues de différents travaux traitant des interactions solide/liquide (Madé *et al.*, 1994) ainsi que de la « Thermodynamique des Processus Irréversibles » (Prigogine, 1968). Dans le modèle KINDIS(P), l'aspect cinétique réactionnelle est pris en compte. Les vitesses de réaction des minéraux sont soit contrôlées par la diffusion moléculaire des espèces aqueuses, soit par des mécanismes d'adsorption/désorption en surface des réactifs et/ou produits durant la dissolution/précipitation des minéraux.

Le programme KINDIS(P) est couplé à une base de données thermodynamiques regroupant les constantes relatives aux minéraux et aux espèces aqueuses. Les valeurs sont en partie issues des travaux réalisés par Fritz (1981). La base de données peut également être complétée par des valeurs issues de la littérature lorsque celles-ci n'apparaissent pas dans la base de données déjà existante, ou être estimées par des relations thermodynamiques (Vieillard, 2000, 2002).

IV.1.2. Fondements thermodynamiques

IV.1.2.1. Potentiel chimique

Le potentiel chimique est défini comme l'enthalpie libre partielle de l'espèce chimique considérée. Il peut ainsi être décrit comme l'énergie potentielle spécifique à chacune des espèces chimiques présentes dans une phase, traduisant ainsi l'effet global des interactions microscopiques entre l'espèce chimique et son environnement. Dans un système donné, le potentiel chimique μ_i (J/mol) d'une espèce chimique i est relié à l'activité par l'expression suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \times T \times \ln a_i$$

où

- ✓ μ_i^0 : le potentiel chimique de référence de l'espèce chimique i (J/mol) ;
- ✓ R : la constante des gaz parfaits (8.314 J /mol/K) ;
- ✓ T : la température absolue (K) ;
- ✓ a_i : l'activité de l'espèce chimique i (mol/kg d'eau).

L'activité est déterminée par :

$$a_i = n_i \times \gamma_i$$

où

- ✓ n_i : la concentration molale de l'espèce chimique i (mol/kg d'eau) ;
- ✓ γ_i : le coefficient d'activité de l'espèce chimique i , il peut être estimé par la formule de Debye-Hückel (force ionique $I < 0,2$) ou à l'aide des modèles de Pitzer (1973) lorsque $I > 0,2$.

Le force ionique de la solution est reliée à la molalité n_i des espèces en solution par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_i$$

où

- ✓ z_i : la charge de l'ion.

IV.1.2.2. Variation d'enthalpie libre

Soit la réaction réversible suivante :



La variation d'enthalpie libre par unité d'avancement de la réaction $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ (J/mol), à P et T constantes, s'exprime :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = c \times \mu_C + d \times \mu_D - a \times \mu_A - b \times \mu_B$$

où

- ✓ ξ : variable relative au degré d'avancement de la réaction (mol) ;
- ✓ a, b, c et d : les coefficients stœchiométriques.

En utilisant l'expression du potentiel chimique de chaque constituant, on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}^0 + R \times T \times \ln \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b}$$

La variation d'enthalpie libre ΔG_T est donnée pour une unité d'avancement de la réaction se produisant à concentration constante des réactifs et des produits dans un système ouvert à l'état stationnaire. La variation d'enthalpie libre standard correspond aux conditions suivantes : température $T = 298,15$ K, $P = 1$ bar et $a_i = 1$ mol/kg.

En représentant $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ par ΔG_T et $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}^0$ par ΔG_T^0 , on obtient :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \times T \times \ln \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b}$$

Le signe de la variation de l'enthalpie libre donne le sens possible de la réaction dans le système considéré :

- ✓ $\Delta G_T < 0$: la réaction évolue dans le sens direct ($A + B \rightarrow C + D$) ;
- ✓ $\Delta G_T > 0$: la réaction évolue dans le sens indirect ($A + B \leftarrow C + D$) ;
- ✓ $\Delta G_T = 0$: la réaction n'évolue plus, l'état d'équilibre est atteint.

IV.1.2.3. Etats stationnaires

Lorsque la composition du système demeure constante dans le temps alors l'état stationnaire est atteint. Ces états stationnaires peuvent être atteints soit dans un système fermé, alors le système se trouve à l'équilibre chimique ($\Delta G_T = 0$), soit dans un système ouvert lorsque le transport de masse compense les variations de concentrations induites par les réactions chimiques (dissolution/précipitation).

La loi d'action de masse permet la quantification des transferts de masse qui s'opèrent lors d'une réaction réversible.

Si l'on considère une réaction à l'équilibre ($\Delta G_T = 0$) dans un système fermé, à température et pression constantes, on peut écrire :

$$\Delta G_T^0 = -R \times T \times \ln \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b}$$

A l'équilibre, ΔG_T^0 est une constante à la température caractéristique de la réaction, soit :

$$-\frac{\Delta G_T^0}{R \times T} = \ln \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b} = \text{cste}$$

La constante d'équilibre de la réaction (dans le sens direct) peut alors être définie : elle est fonction de la température et de l'activité des différentes espèces intervenant dans la réaction.

$$K_T = \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

Ceci amène à l'expression suivante :

$$\Delta G_T^0 = -R \times T \times \ln K_T$$

D'où :

$$\Delta G_T = R \times T \times \left(-\ln K_T + \ln \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b} \right)$$

Le quotient d'activité de la réaction Q_T défini par :

$$Q_T = \frac{(a_C)^c \times (a_D)^d}{(a_A)^a \times (a_B)^b}$$

Ainsi :

$$\Delta G_T = R \times T \times \ln \left(\frac{Q_T}{K_T} \right)$$

IV.1.2.4. Cas des équilibres précipitation/dissolution

Dans le cas des équilibres solides/solutions, l'indice de saturation d'un minéral est représenté par : $\log \frac{Q}{K_s}$; où K_s représente le produit de solubilité du minéral considéré (à une température donnée). Lorsqu'une réaction se produit dans le sens direct :

- ✓ $Q = K_s$: la réaction n'évolue plus, l'équilibre est atteint ;
- ✓ $Q > K_s$: la solution est sursaturée vis-à-vis des espèces A et B, la solution n'est pas à l'équilibre, elle tend à y revenir en précipitant ces phases ;
- ✓ $Q < K_s$: la solution est sous-saturée, elle tend à atteindre l'équilibre *via* la dissolution totale ou partielle des espèces A et B pour former les espèces C et D.

Dans le cas d'un système ouvert, certaines espèces voient leur concentration stable au cours du temps. En effet, les phénomènes de précipitation/dissolution qui entraîne la variation des concentrations se trouvent compensés par les échanges de matière avec l'extérieur. Dans ces

conditions, l'équilibre chimique ne peut être atteint ($\Delta G_T \neq 0$), la variation d'enthalpie demeure constante au cours du temps.

Lorsque le minéral considéré est une solution solide idéale entre plusieurs pôles purs, la constante de réaction K_T^1 peut être déterminée grâce à l'expression suivante :

$$\text{Ln } K_T = \sum_i^n x_i \text{Ln } K_{T_i} + \sum_i^n x_i \text{Ln } x_i$$

où

- ✓ K_{T_i} : la constante de réaction du pôle i considéré ;
- ✓ x_i : la fraction molaire du pôle i considéré.

Le premier terme de cette expression représente un terme de mélange mécanique, le second celui d'un mélange entropique.

IV.1.3. Fondements cinétiques

La modélisation de la lixiviation du laitier manganifère n'a fait intervenir l'aspect cinétique que sur la dissolution des phases. La cinétique de précipitation n'a pas été étudiée.

Le programme KINDIS(P) permet le calcul de deux vitesses de réactions, la première contrôlée par les réactions de surface et la seconde par la diffusion moléculaire. Ainsi, il retient la vitesse la plus lente pour représenter la dissolution d'un minéral. Or, de manière générale, aux températures ordinaires, les vitesses de dissolution contrôlées par diffusion moléculaire sont plus rapides que celles contrôlées par les réactions de surface (Madé *et al.*, 1994). Donc, lors de la modélisation appliquée au laitier manganifère, l'hypothèse de réactions contrôlées par des réactions de surface a été admise.

La vitesse de dissolution d'un minéral (v_{dm}^S) est fonction de la température du système, du pH de la solution et de l'affinité chimique de la réaction. Elle peut s'exprimer, à une température donnée, comme suit (Madé *et al.*, 1994) :

$$v_{dm}^S = k_{dm}^S \times S_{dm}^{pH} \times \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right)$$

Où:

- ✓ k_{dm}^S : la constante de vitesse de dissolution intrinsèque au minéral m (mol/m²/an), celle-ci est dépendante du pH (cf. § IV.1.3.1).
- ✓ S_{dm}^{pH} : la surface effective ou réactive à l'interface minéral/solution (m²/kg H₂O)

IV.1.3.1. Influence du pH

Le pH influence la vitesse de dissolution du minéral considéré. En effet, la constante de vitesse de dissolution k_{dm}^S dépend de celui-ci, ainsi elle peut s'écrire :

$$k_{dm}^S = k_{dm}^{pH} \times (a_{H^+})^n$$

Où :

- ✓ a_{H^+} : l'activité des ions H⁺ en solution
- ✓ n : un exposant déterminé expérimentalement (n > 0 en solution acide, n = 0 en solution neutre et n < 0 en solution basique).

La Figure IV-1 présente l'évolution de la constante de dissolution du minéral m considéré en fonction du domaine de pH.

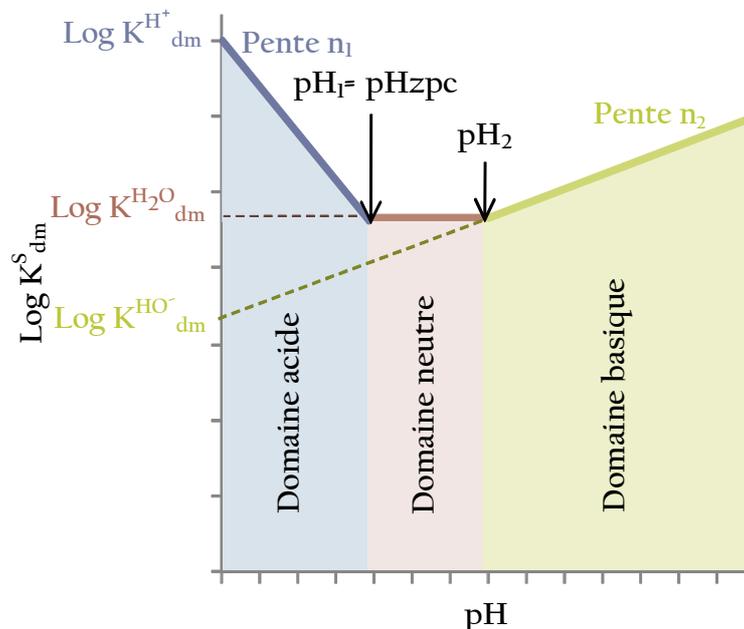


Figure IV-1. Valeur de la constante de dissolution k_{dm}^S du minéral m en fonction du pH de la solution aqueuse (d'après Madé *et al.*, 1994).

Chaque minéral considéré dans le programme KINDIS(P) sera caractérisé par trois constantes de dissolution (k_{dm}^S), deux valeurs de pH (pH_1 et pH_2) correspondant aux limites du domaine neutre et deux valeurs de pente (n_1 et n_2 des réels respectivement positif et négatif). Généralement ces valeurs sont déterminées expérimentalement.

IV.1.3.2. Influence de la température

Comme évoqué précédemment la constante de dissolution du minéral dépend de la température. Cette évolution suit la loi d'Arrhénius :

$$k_{dm}^{pH} = k_0^{pH} \times e^{\left(-\frac{E_A^{pH}}{R \times T}\right)}$$

Où:

- ✓ k_0^{pH} : un facteur de fréquence, noté k_0^H , $k_0^{H_2O}$ ou k_0^{HO} selon le domaine de pH concerné
- ✓ E_A^{pH} : l'énergie d'activation de la réaction, notée E_A^H , $E_A^{H_2O}$ ou E_A^{HO} selon le domaine de pH considéré (J/mol)

IV.1.3.3. Influence de l'indice de saturation

Le produit des activités ioniques (Q) d'un minéral peut être modifié suite à sa dissolution. Ainsi, il se rapproche de la constante d'équilibre. Ainsi, à pH constant et pour des conditions de température et de pression données, la vitesse de dissolution devient :

$$v_{dm}^S = k' \times \left(1 - \frac{Q_m^1}{K_m^1}\right) \text{ avec } k' = k_{dm}^{pH} \times S_{dm}^{pH} \times (a_{H^+})^n = \text{cste}$$

Le rapport $\frac{Q_m^1}{K_m^1}$ influence la vitesse de dissolution lorsque celui-ci est supérieur à 0,01. Pour des valeurs inférieures, la vitesse de dissolution d'un minéral dépendra uniquement du pH, de la surface réactive (S_{dm}^{pH}) et de la constante de vitesse de dissolution (k_{dm}^{pH}).

IV.2. Article 3 : Leaching experiments from a Mn-rich slag – Solid phases studies and geochemical modeling

Soumis à *Applied Geochemistry* (Septembre 2009)

Authors: Priscilla PAREUIL, François BORDAS, Emmanuel JOUSSEIN, Philippe VIEILLARD, Jean-Claude BOLLINGER

LEACHING EXPERIMENTS FROM A MN-RICH SLAG – SOLID PHASES STUDIES AND
GEOCHEMICAL MODELING.

Priscilla PAREUIL¹, François BORDAS^{1*}, Emmanuel JOUSSEIN¹, Philippe VIEILLARD² and Jean-
Claude BOLLINGER¹

¹Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau - Sol - Environnement (GRESE), Faculté des Sciences
& Techniques, 123 avenue Albert Thomas, 87 060 Limoges, France

²Université de Poitiers, FRE CNRS INSU 3114 HYDRASA, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers,
France

* Corresponding author:

Tel: (+33) 555-457-485; fax: (+33) 555-457-203;

E-mail address: francois.bordas@unilim.fr (F. Bordas)

Submitted for publication to *Applied Geochemistry*

(September 2009)

Abstract

Mn-rich slag sections from alkaline batteries recycling plant were submitted to 6-months batch leaching procedures. High-Purity Water (HPW), acidic (pH 4) and alkaline (pH 12) conditions were considered in order to observe the behavior of primary solid phases. The experiments were coupled with both KINDIS(P) modeling and mineralogical study (SEM-EDS). Experimental results showed that the Mn-rich slag was sensitive to acidic conditions which induced the dissolution of primary phases. Moreover, pH 4 conditions did not result in the formation of newly formed solid products, leading to the greatest mobilization of metallic elements (especially Mn). Alkaline conditions favored the precipitation of secondary phases, especially rhodochrosite, calcite and Mg-saponite, inducing a low mobilization of the contained elements. The KINDIS(P) modeling allowed to distinguish the newly formed products and to extrapolate the HPW-results over a 25 years period. Although the modeled results have to be considered with caution, they allow to assess and to understand the future environmental behavior of the solid material in given conditions. In this case, the Mn-rich slag reuse in acidic conditions has to be avoided because of the acidic dissolution of the primary phases.

Keywords

Slag; leaching experiments; geochemical modeling; KINDIS(P); Manganese

L'association de la modélisation géochimique et du suivi de l'évolution des phases solides au cours des tests de lixiviation représente un outil complémentaire à l'étude des éléments mobilisés au cours des tests de lixiviation.

Cette étude a mis en évidence les points suivants :

- ✓ Les conditions acides (pH 4) impliquent la dissolution acide de la téphroïte et de la bustamite. L'altération des phases minérales conduit à la mobilisation de Mn principalement, mais aussi de Ca et Mg. Ces conditions de lixiviation ne permettent pas la précipitation de phases secondaires, les éléments solubilisés restant mobiles.
- ✓ Les conditions alcalines (pH 12) conduisent également à la dissolution des phases solides. Dans ce cas, la leucite est la phase la plus altérée. Les concentrations en Mn, Ca et Mg retrouvées dans les lixiviats sont plus faibles qu'en conditions acides. L'apparition de phases solides secondaires justifie cette observation (rhodochrosite, saponite et calcite). La concentration en Al est plus importante du fait de sa spéciation en solution (complexes hydroxydes).
- ✓ Lors de la lixiviation dans l'EUP, les conditions de pH sont proches de la neutralité. Ainsi, les quantités d'EM lixiviées sont intermédiaires entre celles observées à pH 4 et celles à pH 12 (excepté pour Al qui présente un minimum à pH 7). La faible dissolution de la leucite associée à la précipitation quasi instantanée de gibbsite explique cette observation.

L'extrapolation dans le temps des résultats modélisés montre que le processus d'altération n'est pas interrompu après 25 ans. Dans cette hypothèse, la mobilité de Mn se trouve contrôlée par la dissolution de la téphroïte et la précipitation de la rhodochrosite. Ce résultat doit être interprété avec précaution dans la mesure où la modélisation considère, dans ses hypothèses, qu'aucune modification des conditions, externe au système, n'aura lieu. Cependant, dans l'environnement, des phénomènes extérieurs peuvent conduire à la modification des conditions (renouvellement de la solution, alternance pluie/sécheresse, variations de température, apport de matière organique, ...).

CHAPITRE V

ALTERATION IN-SITU

Chapitre V. Altération *in-situ*

La méthodologie d'évaluation du comportement à la lixiviation proposée dans la norme européenne EN 12920 préconise la vérification des résultats expérimentaux issus des tests de lixiviation au moyen d'une étude *in-situ*. Une exposition aux conditions environnementales peut permettre de vérifier les résultats obtenus lors des essais de lixiviation en laboratoire et de valider les résultats issus de la modélisation.

Cette dernière partie présente les résultats obtenus lors de l'expérimentation réalisée en conditions naturelles. Le laitier manganifère a été mis en contact avec un échantillon de sol et exposé aux conditions climatiques locales durant une année. Le choix des conditions de ce test d'altération *in-situ* a été effectué de manière à simuler des conditions de stockage entraînant un contact avec du sol acide. La composition du lixiviat a été suivie régulièrement de manière à étudier son évolution. A l'issue de l'expérimentation, le solide résiduel a été analysé par microscopie afin d'observer l'éventuelle altération.

V.1. Généralités

Les tests simulant les conditions environnementales sont variables tant d'un point de vue de l'échelle à laquelle ils sont réalisés (pilote, sur site, lysimètre...) que des conditions dans lesquelles ils sont menés (ouvrage routier, CSDU, stockage en milieu ouvert, ...). Le choix dépend du scénario envisagé concernant le devenir du matériau considéré.

La valorisation des laitiers, ou autres co-produits issus de techniques pyrométallurgiques, en techniques routières est relativement courante. Or, la prédiction du devenir des constituants des laitiers dans l'environnement lorsque celui-ci est soumis aux conditions d'une structure routière ne peut être approché par des tests de lixiviation réalisés en laboratoire (batch ou colonne). Différentes études ont été menées à l'échelle du pilote ou sur des chaussées existantes de manière à évaluer la contamination environnementale liée à l'utilisation de mâchefers ou des laitiers en techniques routières (Tableau V-1). Ces travaux montrent l'importance de telles études pour comprendre et évaluer le comportement de ces co-produits lors de leur valorisation. En effet, les tests de laboratoires ne permettent pas une telle approche qui pourtant amène des informations complémentaires, telles que l'accumulation des éléments par les plantes proches du site (Lind *et al.*, 2001) ou l'évolution des phases solides. Il apparaît que le relargage des éléments contenus dans les co-produits étudiés soit le plus souvent contrôlé par la solubilité de leur phase porteuse.

De la même manière, la mise en décharge des laitiers peut présenter un risque pour l'environnement. L'étude en conditions « réelles » permet d'évaluer ce risque et de le quantifier. En effet, certains paramètres tels que la pluviométrie et le temps de résidence de l'eau de percolation, dépendent de la taille de l'ouvrage, de son infrastructure (présence d'une couverture étanche ou stockage en extérieur) et de sa localisation. Les conditions environnementales font entrer en jeu une multitude de mécanismes difficilement simulables en laboratoire (ex. matière organique, activité bactérienne, ...) pourtant ils influencent la mobilité des éléments constituant les matériaux généralement étudiés (laitiers, mâchefers, cendres volantes...) en favorisant parfois leur mobilisation (Bozkurt *et al.*, 2000). Le suivi de la composition des lixiviats issus d'une décharge permet de déterminer l'influence de ces paramètres sur le relargage des éléments potentiellement toxiques ainsi que d'approcher les mécanismes contrôlant leur mobilisation. Par exemple, les travaux réalisés par Johnson *et al.* (1998 et 1999) ont montré que dans le cas de la décharge étudiée, le temps de résidence de l'eau de percolation dans l'ouvrage pouvait être évalué à trois ans ; tout en notant, qu'après une année 50 % des précipitations relevées ont été récupérées en sortie de l'ouvrage. L'étude en lysimètre (décharge-pilote) permet de maîtriser les conditions opératoires tout en approchant les conditions réelles, ainsi le suivi de la composition des lixiviats permet de modéliser les résultats et ainsi comprendre les facteurs influençant le relargage (Ludwig *et al.*, 2000). De manière générale, le stockage en décharge couverte semble ne pas engendrer de contamination environnementale significative. En revanche, dans le cas d'un stockage en milieu ouvert, le risque environnemental existe (ex. Parsons *et al.*, 2001 ; Navarro *et al.*, 2008). Les analyses réalisées *in-situ* dans les différents compartiments potentiellement concernés (sols, eaux souterraines, rivières, ...) associées à la modélisation permettent de quantifier cette pollution anthropique et de comprendre les mécanismes de relargage.

Le choix des conditions opératoires dans lesquelles s'est déroulé le test *in-situ* présenté dans nos travaux a été effectué de manière à observer le comportement du laitier manganifère lorsqu'il se retrouve en contact avec un sol. Ce type de scénario peut être envisagé en cas de perte d'efficacité des systèmes assurant l'étanchéité des ouvrages routiers (Bröns-Laot *et al.*, 2007) ou des CSDU, ou bien lors de son stockage avant valorisation. En effet, les protocoles de lixiviation étudiés jusqu'ici n'ont pas permis de prendre en compte l'influence de la matière organique ou de l'activité bactérienne pouvant être engendrées par la présence de sol.

Tableau V-1. Présentation de différents travaux menés en conditions in-situ (mise en œuvre de lysimètres ou analyses autour d'infrastructures routière déjà existantes) lors de la valorisation de résidus de procédés pyrométallurgiques en techniques routières.

Matériau	Mise en œuvre	Résultats	Références bibliographiques
Laitier (Four à Arc Electrique)	Tests en Laboratoire (colonne et pH-stat)	La comparaison des résultats entre les différents tests de lixiviation a montré des différences tant au niveau du pH des lixiviats qu'au niveau des concentrations en Cr & Ba relarguées.	Fällman, 2000
	Lysimètre (3.0x3.0x1.2 m ³)	Le pH est influencé par la granulométrie utilisée ainsi que par la méthode utilisée : pH alcalin lors des tests en laboratoire, pH neutre dans le cas du lysimètre et pH intermédiaire dans le cas du pilote.	
	Pilote : route (50x2x5 m ³)	La concentration en Cr mobilisé était plus importante dans le lysimètre et dans le pilote que dans les tests en laboratoire (fraction 11-300 mm) et la concentration en Ba était plus importante dans le pilote et dans les tests en laboratoire (fraction 0-300 mm). Le relargage des éléments semblait être contrôlé par la solubilité des phases.	
Laitier issu de la production de ferrochrome	Route, Suède	Les analyses réalisées sur les échantillons de sol environnant et sur l'eau souterraine ont montré une faible migration des particules de laitier dans le sol. Les concentrations retrouvées dans l'eau souterraine étaient relativement faibles (< 100 µg/L). La comparaison entre échantillons filtrés et non filtrés a montré que le Cr semblait être contenu dans les particules fines. La principale problématique liée à la réutilisation de ce type de laitier en techniques routières semble être l'accumulation du Cr dans les plantes environnantes.	Lind <i>et al.</i> , 2001
Cendres volantes (après traitement par le procédé <i>Novosol</i> , d'après Jacquinet & Depelsenair, 2003)	Route-test, France (1 an)	La comparaison entre l'utilisation d'un matériau classique et de cendres volantes traitées a montré que la composition des lixiviats différait au niveau des teneurs en Cr total, chromates et sulfates.	François & Criado, 2007
Poussières issues de l'incinération des ordures ménagères	Route-test, Suède (suivi sur 3 années)	Diminution du relargage des espèces avec le temps. La concentration en éléments lixiviés est plus faible lorsque la route est couverte. Les protocoles normalisés ne permettent pas de prédire l'évolution des quantités d'éléments lixiviés.	Lidelöw & Lagerkvist, 2007
Laitier d'aciérie (Four à Arc Electrique)	Essai de vieillissement accéléré en laboratoire	La comparaison entre le laitier utilisé durant 10 ans en sous-couche routière (au centre de la structure) et un échantillon de laitier récemment prélevé n'a pas montré de différences significatives : peu d'altération et de lixiviation des éléments constitutifs. En revanche, le laitier prélevé en bordure de chaussée a montré des signes d'altération. L'essai de laboratoire proposé (carbonatation en batch) permet de simuler le vieillissement du laitier observé en bordures de chaussée après 10 ans d'exposition aux conditions naturelles.	Suer <i>et al.</i> , 2009

V.2. Article 4 : One year in-situ alteration of a Mn-rich slag in soil

Soumis à *Environmental Pollution* (Septembre 2009)

Authors: Priscilla PAREUIL, François BORDAS, Emmanuel JOUSSEIN, Jean-Claude BOLLINGER

ALTERATION OF A MN-RICH SLAG IN SOIL: IN-SITU EXPERIMENT DURING ONE
YEAR

Priscilla PAREUIL, François BORDAS*, Emmanuel JOUSSEIN and Jean-Claude BOLLINGER

Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau - Sol - Environnement (GRESE), Faculté des Sciences
& Techniques, 123 avenue Albert Thomas, 87 060 Limoges, France

* Corresponding author:

Tel: (+33) 555-457-485; fax: (+33) 555-457-203;

E-mail address: francois.bordas@unilim.fr (F. Bordas)

Submitted for publication to *Environmental Pollution*

(September 2009)

Abstract

A Mn-rich slag sample coming from a pyrometallurgical plant recycling alkaline batteries was submitted to environmental conditions during one year. After crushing, the slag was buried in topsoil and the leachate was periodically collected in order to monitor the leached amounts of metallic elements (ME). Results evidenced a low release of the slag constituents (Mn: < 0.01 %). The SEM/EDS investigations did not show alteration features supposing a weak dissolution of the primary phases (tephroite, bustamite and leucite). The modification of the pH induced by the slag enhanced the mobility of soil components and of the organic matter, particularly in the vicinity of the soil/slag contact zone. This suggested that the slag indirectly influenced the ME mobility through the organic matter and colloidal transports. The comparison with a classical laboratory column test evidenced the underestimation of the leached amounts due to the differences of operational conditions.

Keywords

Slag; manganese; weathering; soil; percolation test

La réalisation d'une expérimentation *in-situ* peut permettre de prendre en compte les conditions environnementales. Cela permet une approche réaliste permettant de quantifier la mobilité des EM, ce qui n'est pas envisageable à l'aide des procédures normalisées. Néanmoins, les paramètres opératoires n'étant pas contrôlés, les résultats peuvent être difficiles à interpréter. La difficulté réside dans la détermination de :

- ✓ l'origine des éléments mobilisés : laitier ou sol,
- ✓ les mécanismes impliqués dans la lixiviation des EM : elle peut provenir de l'infiltration des eaux météoriques, de l'interaction entre le sol et le laitier (présence d'une zone de contact intime entre ces deux matériaux), de l'activité microbologique, de la présence de racines, ...

L'étude des phases solides après exposition apparaît indispensable afin d'étudier et de comprendre leur évolution. Bien que la mobilisation du Mn ait été observée et puisse être attribuée à la présence du laitier manganifère, l'altération des phases primaires le contenant n'a pu être mise en évidence en raison du temps de contact trop court dans les conditions choisies. De plus, la présence du laitier entraîne la modification des conditions du milieu, notamment d'une unité de pH de la solution de percolation. Ceci entraîne une mobilisation plus importante de la matière organique, ce qui peut affecter la mobilité des EM (complexation ou adsorption et migration sous forme colloïdale). En effet, la présence d'une phase riche en Mn a été ponctuellement observée dans la fraction colloïdale.

Ces résultats couplés à une simulation géochimique complexe (ex. code KINDIS(P)) permettraient de mieux appréhender les mécanismes réactionnels mis en jeu et distinguer l'origine des EM mobilisés.

CHAPITRE VI

DISCUSSION & CONCLUSION GENERALE

Chapitre VI. Discussion & Conclusion générale

L'évaluation du risque environnemental nécessite l'utilisation d'une méthodologie hiérarchisée. L'étude du comportement à la lixiviation du laitier manganifère a été réalisée en suivant ce type de procédure. La Figure VI-1 synthétise les résultats de ce travail.

Dans un premier temps, l'utilisation de tests normalisés européens (EN 12457-1 & 2), dits de « conformité », a permis de comparer les résultats à la législation. Le laitier manganifère a pu ainsi être classé dans la catégorie des déchets « inertes » dans le cas où sa mise en décharge serait envisagée. Ceci signifie que d'un point de vue réglementaire, l'enfouissement du laitier ne portera pas atteinte à l'environnement.

Comme évoqué précédemment, il n'existe pas de texte réglementaire européen relatif à la valorisation des laitiers issus de la métallurgie. Au regard de la Circulaire du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains, le laitier manganifère peut être considéré comme « valorisable ». En effet, les teneurs totales des éléments pris en compte dans la Circulaire sont conformes à la classe « V » qui considère les quantités lixiviées à l'issue de la norme EN 12457-2. Seule la teneur totale en Cr présente dans le laitier dépasse la valeur de référence. Par conséquent, la quantité lixiviée a été analysée, celle-ci s'élève à 23 µg/kg, ce qui est inférieur à la valeur de référence (1,5 mg Cr^{VI} /kg) de la classe « V » de la Circulaire.

Les éléments composant le laitier ne sont pas tous pris en compte dans la réglementation. Il est à noter que le Mn, élément majoritaire du laitier manganifère, qui présente la quantité lixiviée la plus importante quelles que soient les conditions considérées, n'apparaît pas dans la réglementation européenne. En revanche, il est intégré à la réglementation danoise relative à la valorisation des matières résiduelles valorisables en tant que matériau de construction (cf. Tableau III-3). Le Mn est pourtant un élément potentiellement toxique pour l'Homme. En effet, bien qu'essentiel pour l'organisme, lors d'une exposition chronique, les composés manganifères peuvent agir sur le système nerveux, donnant lieu à des symptômes proche de ceux de la maladie de Parkinson (Pearson & Greenway, 2005). L'OMS préconise une dose journalière admissible de 0,05 mg/kg (voie orale) et une valeur de référence de 0,15 µg/m³ en cas d'inhalation chronique (fiche disponible sur le site de l'INERIS, www.ineris.fr). Concernant sa toxicité vis-à-vis de l'environnement, l'INERIS propose une PNEC¹ pour le

¹ PNEC : Concentration sans effet prévisible pour l'environnement

milieu aquatique de 15 µg/L en eau douce et de 1,5 µg/L en eau marine. Pour les compartiments sédimentaires et terrestres, aucune PNEC n'a été calculée du fait de l'absence de résultat de toxicité vis-à-vis des organismes concernés.

De manière générale, l'utilisation des tests de conformité normalisés permet la comparaison des résultats entre eux ou avec des valeurs réglementaires mais n'a pas pour objectif de prédire les futures quantités mobilisées lors de l'exposition du matériau à l'environnement. Ils se révèlent utiles lors d'un suivi journalier mais insuffisants lorsqu'il s'agit, comme dans le cas présent, d'un matériau pour lequel les données sont insuffisantes pour orienter le choix de la voie de valorisation.

Les tests dits de « caractérisation » (ex. XP CEN/TS 14997) permettent d'évaluer la réaction d'un matériau soumis à des conditions spécifiées et d'aboutir à des informations plus complètes que dans le cas des tests de conformité. De manière générale, les conditions opératoires fixées dans chaque test normalisé ne peuvent pas refléter la multitude de conditions potentiellement rencontrées dans l'environnement. Pour cela, il faudrait autant de tests qu'il existe de conditions environnementales et de matériau. Ainsi, l'étude approfondie de l'influence des conditions opératoires permet d'étudier un ensemble de conditions plus large.

L'étude de la mobilité des éléments constituant le laitier manganifère a permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires. En effet, la valeur réglementaire des tests de conformité ne permet pas de modifier les conditions opératoires dans lesquelles ils sont réalisés.

L'étude de la taille des particules a montré que plus celle-ci était réduite plus la mobilisation des composants du laitier était favorisée. En effet, cette réduction permet d'accélérer les cinétiques réactionnelles *via* l'augmentation de la surface de contact. Par contre, le broyage du laitier peut modifier sa réactivité. Lors de son refroidissement et de son stockage, le laitier manganifère subit une maturation qui lui permet de se stabiliser et de limiter la lixiviation des éléments contenus. Lorsque celui-ci est broyé, de nouvelles surfaces apparaissent, potentiellement moins stables que la couche protectrice. Le second aspect de la réduction de la taille des particules est la répartition granulométrique utilisée. Par exemple, les normes européennes préconisent une granulométrie inférieure à 4 mm, sans préciser la répartition des particules. Or la présence ou l'absence d'une fraction fine peut modifier de manière non négligeable le résultat obtenu.

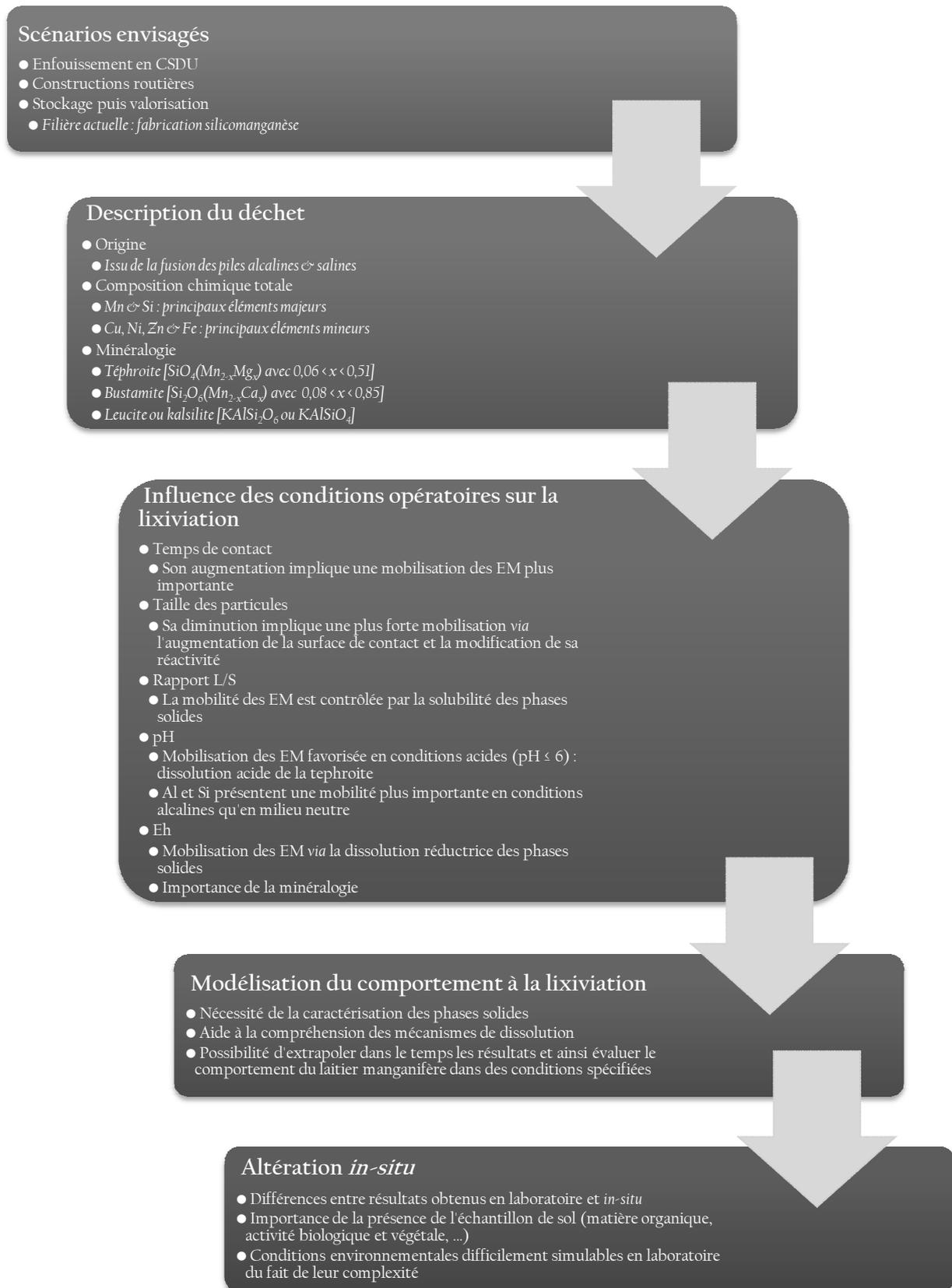


Figure VI-1. Synthèse des résultats obtenus lors de l'étude du comportement à la lixiviation réalisée sur le laitier manganifère.

De manière similaire, le rapport liquide/solide utilisé peut influencer le résultat obtenu lorsque la lixiviation des éléments est contrôlée par la solubilité des phases solides, ce qui est le cas du laitier manganifère. L'étude de ce paramètre est indispensable et peut être réalisée au moyen de plusieurs expérimentations en batch ou par un test de percolation en colonne. Ce dernier permet une étude globale du paramètre sur une large gamme de valeurs au moyen d'un seul test en permettant son évolution au cours du temps. Cette procédure permet le renouvellement de la solution, ce qui est intéressant du point de vue de la représentation des conditions environnementales (ex. percolation de l'eau de pluie).

Le temps de contact associé à ces expérimentations est variable d'un test à l'autre. Il est généralement choisi de manière à permettre d'atteindre l'équilibre entre la solution et le matériau. Cependant, seule une étude cinétique permet de s'en assurer. Dans le cas du laitier manganifère, les tests de conformité (EN 12457-1 & 2) proposent un temps de contact suffisant. En revanche, dès que les conditions opératoires impliquent des modifications de pH ou d'Eh, éloignées de celles imposées par le laitier lui-même ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 10,9$), l'équilibre est plus long à atteindre, 24 ou 48 h ne suffisent plus.

Ces trois paramètres (taille des particules, rapport L/S et temps de contact) agissent ensemble. Augmenter le temps de contact permet de limiter la réduction de la taille des particules et conserver une granulométrie proche de celle d'origine ou celle utilisée dans le futur. De même, augmenter le rapport L/S et diminuer la taille des particules permet d'accélérer les vitesses de réaction et de limiter les phénomènes de saturation de la solution, donc de retarder l'apparition de phases secondaires.

Ce travail a également pris en compte l'influence du pH et du Eh, deux paramètres importants qui contrôlent la mobilité des éléments dans l'environnement. L'étude du Eh a été réalisée au moyen de deux méthodes : l'utilisation d'ascorbate de sodium (agent réducteur) ou l'insufflation d'azote. La comparaison des deux procédures a montré l'avantage de l'ascorbate de sodium qui permet d'imposer le Eh sur une large gamme de valeurs en simplifiant les conditions opératoires. Bien que la dissolution réductrice soit favorisée dans ce cas, ceci permet de maximaliser le risque environnemental. De la même manière que dans le cas des procédures normalisées, l'objectif n'est pas de prédire les quantités mobilisées mais d'observer le comportement du laitier manganifère lorsqu'il se trouve soumis à de telles conditions. Ce type de test s'apparente au TCLP qui utilise également un agent de lixiviation autre que l'EUP (acide acétique). Bien que critiqué dans la littérature du fait de son aspect éloigné de la

réalité, il permet de maximaliser le risque. La procédure mise en œuvre ici pourrait être utilisée comme test de caractérisation pour prendre en compte le paramètre Eh qui se trouve être souvent négligé malgré son importance. En effet, celui-ci peut varier de manière notable dans l'environnement en raison de l'alternance d'épisodes pluvieux et de sécheresse, d'inondations, de l'activité bactérienne, présence de matière organique, etc ...

Le test XP CEN/TS 14997 permet d'étudier l'influence du pH sur toute sa gamme de valeurs, ce qui n'est pas permis avec un test tel que le NEN 7371. Celui-ci a effectivement permis de montrer la sensibilité du laitier manganifère aux conditions acides mais la zone de pH « critique » ne peut en être déduite. Nous avons pu constater la différence de comportement des éléments en fonction du pH mais également entre eux. Ainsi, la mobilisation des éléments semble être contrôlée par la dissolution acide des phases solides pour des valeurs de $\text{pH} \leq 6$. L'association de la modélisation, de l'étude des phases solides (avant, pendant et après la lixiviation) et de l'analyse des EM mobilisés en solution ont permis de confirmer cette hypothèse. L'étude réalisée sur les sections parallélépipédiques a également permis de mettre en évidence la différence d'altération des phases solides les unes par rapport aux autres. D'après les observations réalisées au MEB, la téphroïte est la seule phase présentant des figures d'altération significatives de sa dissolution. La modélisation à l'aide du code KINDIS(P) nécessite la connaissance des phases minérales constituant le laitier et des données thermodynamiques et cinétiques correspondantes. Il en est de même pour les phases secondaires, il ne prend en compte que les phases solides intégrées à la base de données. Etant donné la nature de l'échantillon de laitier manganifère, les données thermodynamiques ont dû être estimées. Les résultats présentés dans l'article 3 (cf. §IV.2) ont été obtenus après plusieurs essais faisant varier les données estimées de manière à vérifier la bonne corrélation entre les résultats issus de la modélisation et ceux obtenus expérimentalement. L'Annexe 1 présente la comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées pour les paramètres pH et Eh dans les trois conditions étudiées. La modélisation de l'expérimentation réalisée à pH 4 a montré que les quantités altérées après 6 mois d'exposition étaient respectivement de $5,8 \cdot 10^{-5}$, $2,3 \cdot 10^{-5}$ et $6,5 \cdot 10^{-8}$ moles de téphroïte, bustamite et leucite (soit 0,50 ; 0,45 et 0,003 % respectivement). Ainsi l'ordre croissant de sensibilité à l'altération en condition acide est le suivant : leucite < bustamite \leq téphroïte. Ce résultat est en accord avec les observations réalisées au MEB et avec la littérature qui souligne l'altération plus rapide des olivines parmi les silicates étudiés.

En conditions alcalines, les résultats de la norme XP CEN/TS 14997 ont montré une faible mobilisation des éléments. En l'absence d'analyses sur les solides résiduels, ces résultats auraient pu conduire à l'hypothèse selon laquelle les phases solides, excepté la leucite, n'étaient pas altérées. D'après les données thermodynamiques, la téphroïte et la bustamite présentent un minimum de solubilité aux environs de pH 11, ce qui conforte l'hypothèse d'une faible dissolution de ces phases solides. En revanche, l'allure en forme de « V » de la courbe représentant la concentration en Al libéré en fonction du pH met en évidence une mobilité plus importante de cet EM en conditions alcalines. Les résultats obtenus à pH 12 sur les sections parallélépipédiques ont confirmé que la mobilité des EM était plus faible en conditions alcalines et contrôlée par la précipitation des phases secondaires. Bien que la lixiviation ait duré 6 mois, la quantité de solide néoformé n'a pas permis leur identification par MEB-EDS. L'association de la modélisation KINDIS(P) aux résultats de la lixiviation a permis de souligner la présence de rhodochrosite, calcite et saponite. La simulation réalisée par Visual MINTEQ (article n°2) a montré la possibilité de précipitation de phases secondaires. Cependant, celles-ci diffèrent de celles obtenues selon KINDIS(P). En effet, Visual MINTEQ suggère la précipitation d'haussmanite (Mn_3O_4), de diaspore ($AlOOH$) et de chrysotile ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$). Cette différence souligne l'importance de la base de données sur laquelle s'appuie la modélisation. De plus, Visual MINTEQ ne permet pas la prise en compte de l'altération des phases primaires, qui jouent un rôle essentiel dans la mobilité des EM. Bien que permettant d'évaluer le fractionnement des espèces aqueuses ainsi que l'indice de saturation des phases solides prises en compte, Visual MINTEQ ne permet pas de simuler le comportement des phases solides au cours de la lixiviation, ni d'estimer la mobilité des éléments lixiviés.

De manière réaliste, ce type d'étude ne peut pas être utilisé de manière routinière, les tests tels que le XP CEN/TS 14997 permettent de tirer des tendances mais pas d'expliquer les phénomènes. L'analyse des phases solides est primordiale lorsque la compréhension des mécanismes est recherchée, avec l'appui d'un logiciel de modélisation tel que KINDIS(P). Il a permis de modéliser le comportement au moyen terme du laitier manganifère. Après 25 ans, l'équilibre entre le laitier et la solution de lixiviation n'est pas atteint : bien que moindre, le relargage des éléments se poursuit. Celui-ci est contrôlé par la précipitation de phases secondaires, principalement la rhodochrosite, la gibbsite et une saponite magnésienne. Ce résultat est intéressant mais doit être interprété avec précautions. En effet, dans le cas exposé, le laitier demeure dans un système fermé, les conditions étant contrôlées par la dissolution et la précipitation des phases solides. Ceci semble peu probable car en réalité, le pH, la quantité

de CO₂, le Eh peuvent varier par le biais des conditions météorologiques, de l'activité bactérienne et végétale, et du renouvellement de la solution.

Lors de l'essai en conditions *in-situ*, l'influence de la présence du sol sur la mobilité des EM a été mise en évidence. Bien qu'ils ne soient pas contrôlés dans l'environnement et parfois difficilement en laboratoire, l'activité microbiologique et végétale, la quantité de CO₂ et la présence de matière organique ont un rôle non négligeable sur l'altération des phases primaires du laitier et la précipitation des phases secondaires. De plus, la présence de matière organique et d'une fraction colloïdale peut modifier la disponibilité des éléments. Comme observé pour le Mn, la fraction colloïdale permet la migration des EM *via* des mécanismes d'adsorption ou de complexation. Cet aspect n'a pas été étudié au laboratoire, ceci pourrait être envisagé par la simulation de ces conditions en utilisant des colonnes. De plus, la zone de mélange sol/laitier observée à l'issue de l'expérimentation *in-situ* semble présenter un rôle important car elle crée une zone de contact intime entre les deux matériaux. La présence de laitier manganifère dans le sol modifie les conditions de lixiviation, particulièrement en conduisant à une alcalinisation du milieu. Ceci implique une augmentation de la mobilité de la matière organique qui peut entraîner les EM (complexation) et favoriser ainsi leur mobilité sous forme colloïdale. Les observations réalisées au MEB n'ont pas permis d'observer l'altération des phases solides constitutives du laitier manganifère, ce qui empêche de conclure sur l'origine des EM mobilisés (sol ou laitier). La simulation de l'expérimentation *via* l'utilisation du code géochimique KINDIS(P) permettrait d'approfondir les recherches. Cette vision pourrait être envisagée comme suite au travail déjà réalisé.

L'analyse minéralogique du laitier a permis de vérifier l'origine des éléments traces (Fe, Ni, Cu et Zn), présents dans les billes métalliques de ferromanganèse, donc de comprendre l'hétérogénéité au sein des échantillons et des quantités lixiviées. D'un point de vue réglementaire, ces éléments présentent un intérêt car ils sont en partie pris en compte dans la législation. Bien que les travaux présentés tout au long de ce mémoire ne fassent pas toujours état des résultats les concernant, ils ont été étudiés dans chacune des expérimentations réalisées. D'après les résultats obtenus lors de l'étude sur les sections parallélépipédiques (cf. Annexe 2), le pH ne semble pas influencer leur mobilité (jusqu'à 4 mois de lixiviation). Ensuite, leur mobilité semble favorisée en conditions acides. Ces observations peuvent être corrélées à la dissolution acide des phases primaires du laitier manganifère qui rend accessibles les inclusions métalliques, de ce fait elles se trouvent altérées. D'un point de vue environnemental, les quantités lixiviées ne sont pas négligeables (ex. après 6 mois dans

l'EUP : $5,4 \pm 0,6$ mg Cu/kg et $28,6 \pm 0,3$ mg Ni/kg) et peuvent éventuellement présenter un risque de pollution. La modélisation n'a pu répondre à cette hypothèse *via* l'extrapolation des données modélisées. En effet, ces éléments n'ont pas été pris en compte du fait de leur présence hétérogène impliquant une quantification difficile alors que nécessaire dans le code KINDIS(P). Les Annexes 3 et 4 présentent respectivement le suivi *in-situ* des quantités mobilisées au cours du temps et la comparaison entre les résultats issus du test *in-situ* et ceux obtenus à l'aide des tests de percolation en colonnes. Concernant Ni et Zn, leur comportement observé en laboratoire est proche de celui observé *in-situ*. En revanche, la quantité de Cu mobilisé est beaucoup plus importante en conditions réelles (> 5 fois). La présence de matière organique peut expliquer cette plus forte mobilisation du fait de l'affinité de cet élément pour cette dernière (phénomène de complexation).

Les tests de conformité ont permis de conclure sur le devenir du laitier manganifère au sens réglementaire, tandis que les tests de caractérisation ont permis de mettre en évidence les tendances du comportement à la lixiviation du laitier en fonction du pH et du rapport L/S. L'étude du Eh, paramètre trop souvent négligé, devrait se généraliser afin de mieux appréhender son influence sur la dissolution et la précipitation des phases solides. Une étude simultanée du pH et du Eh pourrait être envisagée de manière à discriminer l'origine de la mobilisation des éléments (rôle du pH ou du Eh). L'association de ces résultats avec la modélisation KINDIS(P) et l'étude des phases solides permet de mieux comprendre les résultats observés en solution.

L'étude réalisée *in-situ* a mis en évidence la limitation des protocoles normalisés pour évaluer les quantités mobilisées dans l'environnement. Par exemple, la présence de matière organique semble nettement influencer la mobilité des EM (ex. Cu). L'extrapolation des résultats obtenus en laboratoire à l'échelle environnementale est difficile compte tenu des différences de conditions. Par exemple, la Figure VI-2 présente les concentrations en Mn retrouvées dans les lixiviats au cours de différentes expérimentations, le Tableau VI-1 rappelle les principales conditions opératoires. Les quantités de Mn mobilisées varient en fonction de l'expérimentation considérée (allant de 0,04 mg/L à près de 10 000 fois plus, en conditions acides). Pour un rapport L/S proche de 10 L/kg et un pH compris entre 7 et 8, le résultat obtenu en batch (XP CEN/TS 14997 – pH 8,2) surestime largement la concentration observée au cours du test *in-situ* (près de 100 fois moins). En revanche, le résultat obtenu en colonne, bien qu'inférieur, s'en approche.

Si l'on compare ces résultats à la réglementation relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Conseil Européen, Directive 98/83/CE), celles-ci dépassent les 50 µg/L préconisés, excepté dans le cas du test EN 12457-1. D'autre part, considérant la réglementation danoise relative aux matières valorisables en tant que matériau de construction (Danish Ministry of Energy and Environment Statutory Order n°655 du 27/06/2000) qui est basée sur les résultats de l'EN 12457-3 (2 batchs en série, L/S cumulé de 10), la concentration en Mn dépasse 150 µg/L. De plus, au regard de la classification qui est associée à cette réglementation (cf. Tableau III-3), la valeur seuil de la Classe 3, à savoir 1 mg/L, est également dépassée lors des essais en batch (pH non fixé et L/S = 10 L/kg).

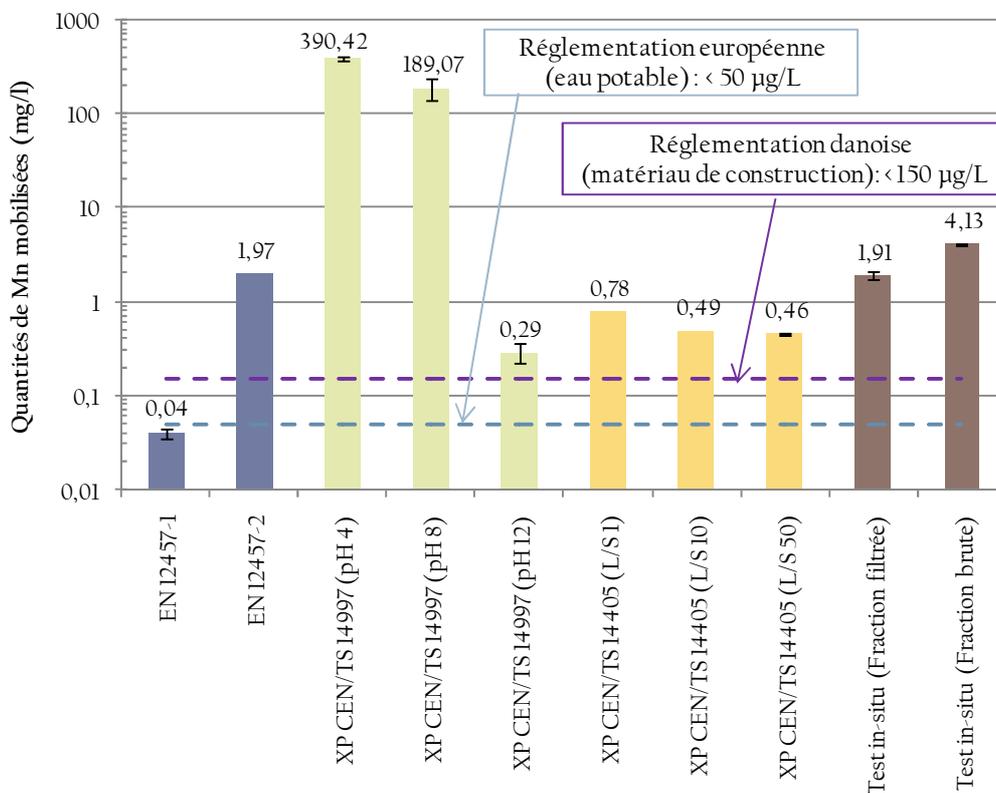


Figure VI-2. Comparaison des quantités de Mn mobilisées (obtenues dans différentes conditions de lixiviation) avec la valeur réglementaire de la Directive européenne relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (Directive 98/83/CE) et à la réglementation danoise relative aux matières valorisables en tant que matériau de construction (Danish Ministry of Energy and Environment Statutory Order n°655 du 27/06/2000).

Tableau VI-1. Rappel des conditions opératoires de différentes expérimentations réalisées sur le laitier manganifère.

Protocole	Réacteurs	Durée	pH	Rapport liquide/solide (L/kg)	Granulométrie	
EN 12457-1 (2002)	Batch	24 h	10,8	2	< 1 mm	
EN 12457-2 (2002)			9,1	10		
XP CEN/TS 14997 (2006)	Colonne	48 h	4,2	10	< 1 mm	
XP CEN/TS 14405 (2005)			6,7 h			8,2
			3 j			12,1
XP CEN/TS 14405 (2005)	Colonne	14 j	7,1	1,3	3,15 - 4 mm	
			6,7	9,7		
Test <i>in-situ</i>	/	1 an	7,4	47,9		
			7,7	8,1	0,5 - 5 cm	

L'étude présentée dans ce mémoire montre l'intérêt d'une méthodologie hiérarchisée telle que celle proposée par la procédure normalisée EN 12920. Chaque étape permettant l'obtention d'informations complémentaires les unes des autres et nécessaires à l'évaluation du risque environnemental lié à la réutilisation de matériau tel que le laitier manganifère. Ayant conscience qu'une telle étude peut paraître fastidieuse, elle semble pourtant nécessaire lors de l'étude du comportement à la lixiviation d'un matériau qui n'a peu ou pas été caractérisé au préalable et pour lequel aucune donnée bibliographique n'est disponible.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

A

ADEME, <http://www.ademe.fr> (consulté en Juillet 2009)

AFNOR, XP X30-410, avril 2000, Déchets - Essai de lixiviation d'un déchet solide massif granulaire

Al-Abed S.R., Jegadeesan G., Purandare J. & Allen D., 2008, Leaching behavior of mineral processing waste: Comparison of batch and column investigations, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1088-1092

Allaby M., 2008, A Dictionary of Earth Sciences, Oxford Paperback Reference, 3^{ème} édition, 672p.

Arrêté du 16 juillet 1991 relatif à l'élimination des sables de fonderie contenant des liants organiques de synthèse, *Journal Officiel de la République Française*, 230 (2 octobre 1991), 12850

Arrêté du 26 juin 2001 relatif à la communication des informations concernant la mise sur le marché, la collecte, la valorisation et l'élimination des piles et accumulateurs, *Journal Officiel de la République Française*, 160, 11163

ASTM (American Society for Testing and Materials), 2001, Annual Book of ASTM standards, 11.04, D 3987-85

Atta S.Kh, Mohammed S.A., van Cleemput O. & Zayed A., 1996, Transformations of iron and manganese under controlled E_h , E_h -pH conditions and addition of organic matter, *Soil Technology*, 9, 223-237

B

Bernardes A.M., Espinosa D.C.R. & Tenório J.A.S., 2004, Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, *Journal of Power Sources*, 130, 291-298

Bialucha R., Nicoll R. & Wetzel T., 2008, Des laitiers sur les routes de champagne. Rien d'étonnant... et pourtant ! *Laitiers Sidérurgiques*, CTPL, 93, 16-23

Blazy P. & Jdid E-A., 1997, Introduction à la métallurgie extractive, *Techniques de l'Ingénieur*, M2 230, 20p.

Blazy P. & Jdid E-A., 1998, Métallurgie extractive : Pyrométallurgie, *Techniques de l'Ingénieur*, M2 231, 25p.

Bourke B., 2005, Quand les laitiers purifient l'eau, *Laitiers Sidérurgiques*, CTPL, 86-87, 8-26

Bourke B., 2006, Du laitier pour les produits laitiers, *Laitiers Sidérurgiques*, CTPL, 89-90, 28-29

Bourke B., 2007, De l'efficacité des laitiers pour purifier l'eau, *Laitiers Sidérurgiques*, CTPL, 91, 8-13

Bozkurt S., Moreno L. & Neretnieks I., 2000, Long-term processes in waste deposits, *The Science of the Total Environment*, 250, 101-121

Briffaerts K., Spirinckx C., van der Linden A. & Vrancken K., 2009, Waste battery treatment options: Comparing their environmental performance, *Waste Management*, 29, 2321-2331

Bröns-Laot G., Vernus E. & Méhu J., 2007, Évaluation environnementale de l'utilisation de déchets, *Techniques de l'Ingénieur*, G2 150, 14p.

Burteaux M., 1995, Laitiers de Haut-Fourneau, *Techniques de l'Ingénieur*, M7 425, 10p.

C

California Code of Regulations, 1985, California Waste Extraction Test, Title 22, Division 30, California Register 85, n° 2: 1800, 78-1800.82

Cao X., Chen Y., Wang X. & Deng X., 2001, Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soils, *Chemosphere*, 44, 655-661

Cappuyens V. & Swennen R., 2008a, The Use of Leaching Tests to Study the Potential Mobilization of Heavy Metals from Soils and Sediments: A Comparison, *Water, Air, and Soil Pollution*, 191, 95-111

Cappuyens V. & Swennen R., 2008b, The application of pHstat leaching tests to assess the pH dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 185-195

Centre Technique de Promotion des Laitiers sidérurgiques (CTPL), <http://www.ctpl.info> (*consulté en Avril 2009*)

Chatain V., Sanchez F., Bayard R., Moszkowicz P. & Gourdon R., 2005, Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil, *Journal of Hazardous Materials*, B122, p. 119-128

Chaurand P., 2006, Apport de la cristallographie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous produits d'aciérie), *Thèse de Doctorat*, Géosciences de l'Environnement, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 370p.

Chuan M.C., Shu G.Y. & Liu J.C., 1996, Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effect of redox potential and pH, *Water, Air, and Soil Pollution*, 90, 543-556

Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains

Cohen B. & Petrie J.G., 2005, The application of batch extraction tests for the characterisation of solidified ferro alloy waste products, *Journal of Environmental Management*, 76, 221-229

Comité Européen de Normalisation, EN 12457-1, décembre 2002, Caractérisation des déchets - Essais de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 1: essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité)

Comité Européen de Normalisation, EN 12457-2, décembre 2002, Caractérisation des déchets - Essais de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2: essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité)

Comité Européen de Normalisation, EN 12457-3, décembre 2002, Caractérisation des déchets - Essais de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 3: essai en bâchée double avec un rapport liquide-solide de 2 l/kg et de 8 l/kg pour des matériaux à forte teneur en solides et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité)

Comité Européen de Normalisation, EN 12457-4, décembre 2002, Caractérisation des déchets - Essais de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bâchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction de la granularité)

Comité Européen de Normalisation, CEN/TS 14405, juillet 2005, Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées)

Comité Européen de Normalisation, EN 12920, mai 2006, Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées

Comité Européen de Normalisation, XP CEN/TS 14429, mai 2006, Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base

Comité Européen de Normalisation, XP CEN/TS 14997, décembre 2006, Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH

Communication de la Commission Européenne COM(2005)666 du 21 décembre 2005, Mise en œuvre de l'utilisation durable des ressources : une stratégie thématique pour la prévention et le recyclage des déchets, *Non publié au Journal Officiel des Communautés européennes*

D

Davranche M., 2000, Evaluation du potentiel de remobilisation de la charge en métaux lourds de solides pollués en milieu réducteur, *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges, 207p.

Davranche M. & Bollinger J.C., 2000a, Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: Effect of reductive conditions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 531-539

Davranche M. & Bollinger J.C., 2000b, Release of metals from Iron Oxyhydroxides under reductive conditions: Effect of metal/solid interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232, p. 165-173

Davranche M., Bollinger J.C. & Bril H., 2003, Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from Mortagne-du-Nord site (France), *Applied Geochemistry*, 18, p. 383-394

Décision du Conseil Européen 2003/33/CE du 19 décembre 2002 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE, *Journal Officiel des Communautés européennes*, L 11 (16 janvier 2003), 27-49

Décret 2009-1139 du 22 septembre 2009 relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à l'élimination des piles et accumulateurs usagés et modifiant le code de l'environnement, *Journal Officiel de la République Française*, JORF n°0221 (24 septembre 2009)

Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J., 1982, Rock forming minerals (Vol. 1A) - Orthosilicates, The Geological Society, 2nd edition, 932p.

Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J., 1997, Rock forming minerals (Vol. 2A) - Single chain silicates, The Geological Society, 2nd edition, 649p.

Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J., 2004, Rock forming minerals (Vol. 4B) – Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the zeolites, The Geological Society, 2nd edition, 962p.

Desjardin V., Bayard R., Huck N., Manceau A. & Gourdon R., 2002, Effect of microbial activity on the mobility of chromium in soils, *Waste management*, 22, 195-200

Devic S. & Marčeta L., 2007, Differences in morphological properties between the olivine group minerals formed in natural and industrial processes, *Journal of Mining and Metallurgy*, 43 B, 99-105.

Dimitrova S.V., 1996, Metal sorption on blast-furnace slag, *Water Research*, 30, 228-232

Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, *Journal Officiel des Communautés européennes*, L330 (5 décembre 1998), 32-54.

Directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets, *Journal Officiel de la République Française*, L 182 (16 juillet 1999), 1-19

Directive 2006/66/CE du Parlement Européen et du Conseil du 6 septembre 2006 relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs et abrogeant la directive 91/157/CEE, *Journal Officiel des Communautés européennes*, L 266 (26 septembre 2006), 1-14

Directive 2008/98/CE du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives, *Journal Officiel des Communautés européennes*, L 312 (22 novembre 2008), 3-30

Draft NVN 7348, Determination of reducing properties of materials, 1993.

Drizo A., Forget C., Chapuis R.P. & Comeau Y., 2006, Phosphorus removal by electric arc furnace steel slag and serpentinite, *Water Research*, 40, 1547-1554

E

Environment Agency, EA NEN 7371, 2005, Determination of the leaching characteristics of granular building and wastes materials - leaching tests - determination of the availability of inorganic components for leaching - "The maximum availability leaching test", based on a translation of the Netherlands normalization institute standard

Environment Agency, EA NEN 7375, 2005, Determination of the leaching characteristics of moulded or monolithic building and wastes materials - leaching tests - determination of the availability of inorganic components with the diffusion test - "The tank test", based on a translation of the Netherlands normalization institute standard

Ettler V., Mihaljevič M., Touray J.C. & Piantone P., 2002, Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead-zinc metallurgical slags, *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173, 161-169

Ettler V., Piantone P. & Touray J.C., 2003, Mineralogical control on inorganic contaminant mobility in leachate from lead-zinc metallurgical slag: experimental approach and long-term-assessment, *Mineralogical Magazine*, 67, 1269-1283

Euroslag, 2006, Legal Status of Slags - Position Paper, 12p.

F

Fällman A.M. & Aurell, B., 1996 Leaching tests for environmental assessment of inorganic substances in wastes, Sweden, *Science of the Total Environment*, 178, 71-84

Fällman, A.M., 1997. Performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts of waste materials. *Environmental Science & Technology*, 31, 735-744

Fällman, A.M., 2000, Leaching of chromium and barium from steel slag in laboratory and field tests – a solubility controlled process? *Waste Management*, 20, 149-154

Fialin M., Rémy H., Richard C. & Wagner C., 1999, Trace element analysis with the electron microprobe: New data and perspectives, *American Mineralogist*, 84, 70-77

Fiore S., Zanetti M.C. & Ruffino B., 2008, Waste Characterization in Steel Casting and Recycling Opportunities in Europe, *American Journal of Applied Sciences*, 5, 512-518

Francis C.A., 1985, New data on the forsterite-tephroite series, *American Mineralogist*, 70, 568-575

François D. & Criado C., 2007, Monitoring of leachate at a test road using treated fly ash from municipal solid waste incinerator, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 543-549

Frías M., Sanchez de Rojas M.I. & Rodríguez C., 2009, The influence of SiMn slag on chemical resistance of blended cement pastes, *Construction and Building Materials*, 23, 1472-1475

Fritz B., 1981, Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques, *Mémoires Sciences Géologiques*, 65, Strasbourg, 197p.

G

Ganne P., Cappuyns V., Vervoort A., Buvé L. & Swennen, R., 2006, Leachability of heavy metals and arsenic from slags of metal extraction industry at Angleur (eastern Belgium), *Science of the Total Environment*, 356, 69-85

Ghosh A., Mukiibi M. & Wendell E., 2004, TCLP Underestimates Leaching of Arsenic from Solid Residuals under Landfill Conditions, *Environmental Science & Technology*, 38, 4677-4682

Glasser F.P. & Osborn E.F., 1960, The ternary system MgO-MnO-SiO₂, *Journal of American Ceramic Society*, 43, 132-140

Gorai B., Jana R.K., & Premchand, 2003, Characteristics and utilisation of copper slag - A review, *Resources, Conservation and Recycling*, 39, 299-313

Gotoh S. & Patrick W.H.Jr., 1972, Transformation of Manganese in a Waterlogged Soil as Affected by Redox Potential and pH, *Soil Science Society of America Journal*, 36, 738-742

Grybos M., Davranche M., Gruau G. & Petitjean P., 2007, Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 490-501

Guyonnet D., Bodéan F., Brons-Laot G., Burnol A., Chateau L., Crest M., Méhu J., Moszkowicz P. & Piantone P., 2008, Multiple-scale dynamic leaching of a municipal solid waste incineration ash, *Waste Management*, 28, 1963-1976

H

Halim C.E., Amal R., Beydoun D., Scott J.A. & Low G., 2003, Evaluating the applicability of a modified toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) for the classification of the cementitious wastes containing lead and cadmium, *Journal of Hazardous Materials*, B103, 125-140

Haudrechy P., Thiry M., Madé B., 2006, Lixiviation des laitiers "inox" : Oui, mais laquelle ? *Laitiers Sidérurgiques*, CTPL, 89/90, 20-27

Hjelmar O., 1990, Leachate from land disposal of coal fly ash. *Waste Management & Research*, 8, 429-449

Hjelmar O., van der Sloot H.A., Guyonnet D., Rietra R., Brun A. & Hall D., 2001, Development of acceptance criteria for landfilling of waste: an approach based on impact modelling and scenario calculations, *In: Christensen Th., Cossu R., Stegmann R. (Eds.), Proceedings SARDINIA-2001, S. Margherita di Pula (Cagliari, Italy)*, 3, 711-721.

Hooper K., Iskander M., Sivia G., Hussein F., Hsu J., DeGuzman M., Odion Z., Ilejay Z., Sy F., Petreas M. & Simmons B., 1998, Toxicity characteristic leaching procedure fails to extract oxoanion-forming elements that are extracted by municipal solid wastes leachates, *Environmental Science and Technology*, 32, 3825-3830

I

INERIS, <http://www.ineris.fr> (consulté en Août 2009)

J

Jacquinet B. & Depelsenaire G., Revasol Project: Valorisation of the Residues (Fly Ash and Sodium Salts) Produced by the Neutrec Process for Air Pollution Control, Phase 2, Final Report, 2003

Janusa M.A., Bourgeois J.C., Heard G.E., Kliebert N.M. & Landry, A.A., 1998, Effects of particle size and contact time on the reliability of toxicity characteristic leaching procedure for solidified/stabilized waste, *Microchemical Journal*, 59, 326-332

Jha V.K., Kameshima Y., Nakajima A. & Okada K., 2008, Utilization of steel-making slag for the uptake of ammonium and phosphate ions from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 156-162

Johansson L. & Gustafsson J.P., 2000, Phosphate removal using blast-furnace slags and opoka-mechanisms, *Water Research*, 34, 259-265

Johnson C.A., Richner G.A., Vitvar T., Schittli N. & Eberhard M., 1998, Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash – Part I: The hydrology of Landfill Lostorf, Switzerland, *Journal of Contaminant Hydrology*, 33, 361-376

Johnson C.A., Kaeppli M., Brandenberger S., Ulrich A. & Baumann W., 1999, Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash – Part II. The geochemistry of leachate from Landfill Lostorf, Switzerland, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 239-259

K

Kalbe U., Berger W., Eckardt J. & Simon F.G., 2008, Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste, *Waste Management*, 28, 1027-1038

Kambham K., Sangameswaran S., Datar S.R. & Kura B., 2007, Copper slag: optimization of productivity and consumption for cleaner production in dry abrasive blasting, *Journal of Cleaner Production*, 15, 465-473

Kelderman P. & Osman A.A., 2007, Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands), *Water Research*, 41, 4251-4261

Kosson D.S., van der Sloot H.A. & Eighmy T.T., 1996, An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues, *Journal of Hazardous Materials*, 47, 43-75

Kosson D.S., van der Sloot H.A., Sanchez F. & Garrabrants A.C., 2002, An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials, *Environmental Engineering Science*, 19, 159-204

Kostura B., Kulveitova H. & Leško J.L., 2005, Blast furnace slags as sorbents of phosphate from water solutions, *Water Research*, 39, 1795-1802

Kumar S., Kumar R. & Bandopadhyay A., 2006, Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries, *Resources, Conservation and Recycling*, 48, 301-314

L

Lager T., Delay M., Karius V., Hamer K., Frimmel F. H. & Schulz H. D., 2006, Determination and quantification of the release of inorganic contaminants from municipal waste incineration ash, *Acta Hydrochimica & Hydrobiologica*, 34, 73-85

Lassin A., Piantone P., Burnol A., Bodéan F., Chateau L., Lerouge C., Crouzet C., Guyonnet D. & Bailly L., 2007, Reactivity of waste generated during lead recycling: An integrated study, *Journal of Hazardous Materials*, A139, 430-437

Les Echos, <http://www.bourse.lesechos.fr> (consulté en Août 2009).

Lidelöw S. & Lagerkvist A., 2007, Evaluation of leachate emissions from crushed rock and municipal solid waste incineration bottom ash used in road construction, *Waste Management*, 27, 1356-1365

Lind B.B., Fällman A.M. & Larsson L.B., 2001, Environmental impact of ferrochrome slag in road construction, *Waste Management*, 21, 255-264

Ludwig C., Johnson C.A., Käppeli M., Ulrich A. & Riediker S., 2000, Hydrological and geochemical factors controlling the leaching of cemented MSWI air pollution control residues: A lysimeter field study, *Journal of Contaminant Hydrology*, 42, 253-272

M

Madé, B., 1991, Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions géochimiques dans les interactions eau – roche, *Thèse de Doctorat*, Université de Strasbourg.

Madé B., Clément A. & Fritz B., 1994, Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagénétiques dans les bassins sédimentaires – Présentation du modèle géochimique KINDISP, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 49, 569-601

Mahmoudkhani M., Wilewska-Bien M., Steenari B.M. & Theliander H., 2008, Evaluating two test methods used for characterizing leaching properties, *Waste Management*, 28, 133-141

Manso J.M., Polanco J.A., Losañez M. & Gonzalez J.J., 2006, Durability of concrete made with EAF slag as aggregate, *Cement & Concrete Composites*, 28, 528-534

Maslehuddin M., Sharif A.M., Shameem M., Ibrahim M. & Barry M.S. & 2003, Comparison of properties of steel slag and crushed limestone aggregate concretes, *Construction and Building Materials*, 17, 105-112

Masson J-M., 2005, Elaboration de l'acier moulé : Fours de fusion, *Techniques de l'Ingénieur*, M3 623, 20p.

Meza S.L., Garrabrants A.C., van der Sloot H. & Kosson D.S., 2008, Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing, *Waste Management*, 28, 1853-1867

Ministère de l'Environnement québécois, 2002, Guide de valorisation des matières résiduelles inorganiques non dangereuses de source industrielle comme matériau de construction, 47p.

Morrison C., Hooper R. & Lardner K., 2003, The use of ferro-silicate slag from ISF zinc production as sand replacement in concrete, *Cement and Concrete Research*, 33, 2085-2089

N

Navarro A., Cardellach E., Mendoza J.L., Corbella M. & Domènech L.M., 2008, Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrera (Almería, Spain), *Applied Geochemistry*, 23, 895-913

Niinae M., Komatsu N., Nakahiro Y., Wakamatsu T. & Shibata J., 1996, Preferential leaching of cobalt, nickel and copper from cobalt-rich ferromanganese crusts with ammoniacal solutions using ammonium thiosulfate and ammonium sulfite as reducing agents, *Hydrometallurgy*, 40, 111-121

Nordtest, NT ENVIR 002, 1995, Solid Waste, Granular Inorganic Material: Column test, Finlande

Nordtest, NT ENVIR 003, 1995, Granular Inorganic Material: Availability Test, Finlande

Nordtest, NT ENVIR 005, 1998, Granular Inorganic Material: Compliance Batch Leaching Test, Finlande

Nordtest, NT ENVIR 006, 1999, Granular Inorganic Material: Oxidised Availability Test, Finlande

P

Pareuil P., Pénilla S., Ozkan N., Bordas F. & Bollinger J.C., 2008, Influence of Reducing Conditions on Metallic Elements Released from Various Contaminated Soil Samples, *Environmental Science and Technology*, 42, 7615-7621

Parsons M.B., Bird D.K., Einaudi M.T. & Alpers C.N., 2001, Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California, *Applied Geochemistry*, 16, 1567-1593

Paschke A., Wennrich R. & Morgenstern P., 1999, Comparison of 24 h and long-term pH_{stat} leaching tests for heavy metals mobilization from solid matrices, *Acta Hydrochimica & Hydrobiologica*, 27, 223-229

Patrick W.H.Jr. & Jugsujinda A., 1992, Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese, and iron in flooded soil, *Soil Science Society America Journal*, 56, 1071-1073

Pearson G.F. & Greenway G.M., 2005, Recent developments in manganese speciation, *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 803-809

Pénilla S., 2005, Evaluation des risques liés aux émissions d'industries métallurgiques – Impact sur les sols - Influence d'un milieu réducteur, *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges, 265p.

Philibert J., Vignes A., Brechet Y. & Combrade P., 2002, *Métallurgie : du Minerai au Matériau*, Dunod 2^{ème} édition, Paris, 1177 p.

Piantone P., Blanc Ph. & Bodéan F., 2000, Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Un état de l'art. BRGMKP-50589-FR, 113 p.

Piantone P., Bodéan F., Derie R. & Depelsenaire G., 2003, Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical and balance approach, *Waste Management*, 23, 225-243

Pitzer K. S., 1973, Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations, *Journal of Chemical Physics*, 77, 268- 277

Pratt Q., Shilton A., Pratt S., Haverkamp R.G. & Elmetri I., 2007, Effects of Redox Potential and pH Changes on Phosphorus Retention by Melter Slag Filters Treating Wastewater, *Environmental Science and Technology*, 41, 6585-6590

Prigogine I., 1968, Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles, Monographie Dunod, n°69, 160 p.

Q

Quantin C., Becquer T., Rouiller J.H. & Berthelin J., 2001, Oxide weathering and trace metal release by bacterial reduction in a New Caledonia Ferralsol, *Biogeochemistry*, 53, 323-340

R

Rai A., Prabakar J., Raju C.B. & Morchalle R.K., 2002, Metallurgical slag as a component in blended cement, *Construction and Building Materials*, 16, 489-494

Rizet L. & Charpentier P.E., 2000, Métallurgie extractive : Hydrométallurgie, *Techniques de l'Ingénieur*, M2 235, 14p.

S

Sarrazin C., 2002, Piles électriques : Piles au zinc, *Techniques de l'Ingénieur*, D3 321, 10p.

Sánchez-Alvarado R. & Friedrich B., 2007, Optimization of the Ferromanganese Production from Spent Primary Batteries - Design of the Process Slag, *World of Metallurgy - Erzmetall*, 60, 7-14

Sánchez-Alvarado R. & Friedrich B., 2008, Optimization of the FeMn and ZnO Production from Spent Pyrolised Primary Batteries - Feasibility of a DC-Submerged Arc Furnace Process, *World of Metallurgy - Erzmetall*, 61, 220-234

Shen H. & Forssberg E., 2003, An overview of recovery metals from slags, *Waste Management*, 23, 933-949

Sigg L., Behra P. & Stumm W., 2000, Chimie des milieux aquatiques - Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Dunod, 3ème édition, Paris, 567p.

Stumm W., 1997, Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 1143-1166

Suer P., Lindqvist J.E., Arm M. & Frogner-Kockum P., 2009, Reproducing ten years of road ageing – Accelerated carbonation and leaching of EAF steel slag, *Science of the Total Environment*, 407, 5110-5118

T

Torres Corrêa M.L., Vargas de Mello J.W. & Silva J., 2002, France - Brésil : 1 partout pour les laitiers dans l'agriculture !, *Laitiers Sidérurgiques*, CTPL, 83, 22-30

Townsend T., Jang Y.C. & Tolaymat T., 2003, A guide to the use of leaching tests in solid waste management decision making. Report: The Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management (March 2003)

Tsiridis V., Samaras P., Kungolos A. & Sakellaropoulos G.P., 2003, Application of Leaching Tests for Toxicity Evaluation of Coal Fly Ash, *Environmental Toxicology*, 21, 409-416

U

US-EPA (United States Environmental Protection Agency) Method 1311, 1992, Toxicity Characteristic Leaching Procedure

US-EPA (United States Environmental Protection Agency) Method 1312, 1994, Synthetic Precipitation Leaching Procedure

US-EPA (United States Environmental Protection Agency) Method 1320, 1990, Multiple Extraction Procedure

V

van der Sloot H.A., 1996, Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert waste using laboratory leaching tests and field verification, *Waste Management*, 16, 65-81

van der Sloot H.A., Comans R.N.J. & Hjelmar O., 1996, Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils, *Science of the Total Environment*, 178, 111-126

van der Sloot H.A., Hoede D., Cresswell D.J.F. & Barton J.R., 2001a, Leaching behaviour of synthetic aggregates, *Waste Management*, 21, 221-228

van der Sloot H.A., Kosson D.S. & Hjelmar O., 2001b, Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration, *Waste Management*, 21, 753-765

van der Sloot H.A., Seignette P., Comans R.N.J., van Zomeren A., Dijkstra J.J., Meeussen H., Kosson D.S. & Hjelmar O., 2003 Evaluation of environmental aspects of alternative materials using an integrated approach assisted by a database/expert system, *Advances in Waste Management and Recycling* (Conference proceedings, September 2003, Dundee), 769-790

van der Sloot H.A., van Zomeren A., Meeussen J.C.L., Seignette P. & Bleijerveld R., 2007, Test method selection, validation against field data, and predictive modelling for impact evaluation of stabilised waste disposal, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 354-369

Vieillard P., 2000, A new method for the prediction of Gibbs free energies of formation of hydrated clay minerals based on the electronegativity scale, *Clays and Clay Minerals*, 48, 459-473

Vieillard P., 2002, A new method for the prediction of gibbs free energies of formation of phyllosilicates (10Å a 14Å) based on the electronegativity scale, *Clays and Clay Minerals*, 50, 352-363

Viez F., 2009, Laitiers d'aciérie électrique: la route est ouverte! *Laitiers Sidérurgiques*, CTPL, 94, 8-17

Vítková M., Ettler V., Sebek O., Mihaljevič M., Grygar T. & Rohovec J., 2009, The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 427-433

W

Wahlström M., 1996 Nordic recommendation for leaching tests for granular waste materials. *Science of the Total Environment*, 178, 95-102

Worldsteel association, <http://www.worldsteel.org> (consulté en Avril 2009)

Y

Yan J., Bäverman C., Moreno L. & Neretnieks I., 1998, Evaluation of the time-dependent neutralising behaviours of MSWI bottom ash and steel slag, *Science of the Total Environment*, 216, 41-54

Yan J., Moreno L. & Neretnieks I., 2000, The long-term acid neutralizing capacity of steel slag, *Waste Management*, 20, 217-223

Yu K., Böhme F., Rinklebe J., Neue H.U. & DeLaune R.D., 2007, Major Biogeochemical Processes in Soils - A Microcosm Incubation from Reducing to Oxidizing Conditions, *Soil Science Society of America Journal*, 71, 1406-1417

Z

Zandi M. & Russell N.V., 2007, Design of a leaching test framework for coal fly ash accounting for environmental conditions, *Environmental Monitoring & Assessment*, 131, 509-526

Zandi M., Russell N.V., Edyvean R.G.J., Hand R.J. & Ward, P., 2007, Interpretation of standard leaching test BS EN 12457-2: is your sample hazardous or inert? *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1426-1429

Zhang F-S. & Itoh H., 2005, Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system, *Chemosphere*, 60, 319-325

Zhang W. & Cheng C.Y., 2007, Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy*, 89, 137-159



ANNEXES

ANNEXES

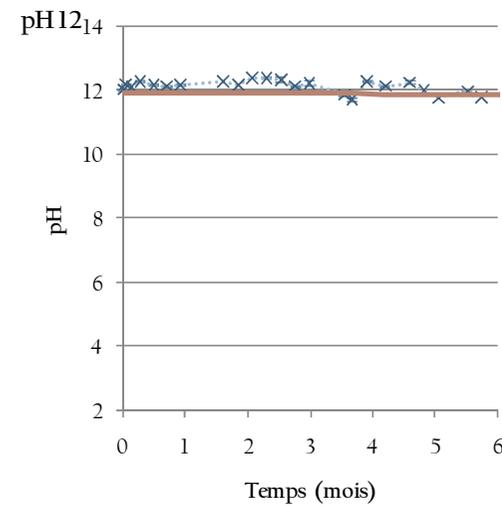
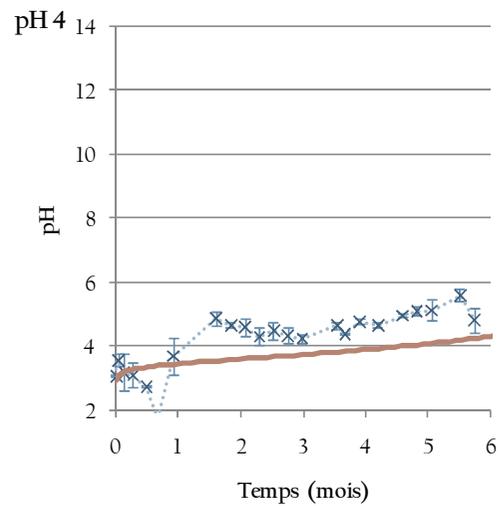
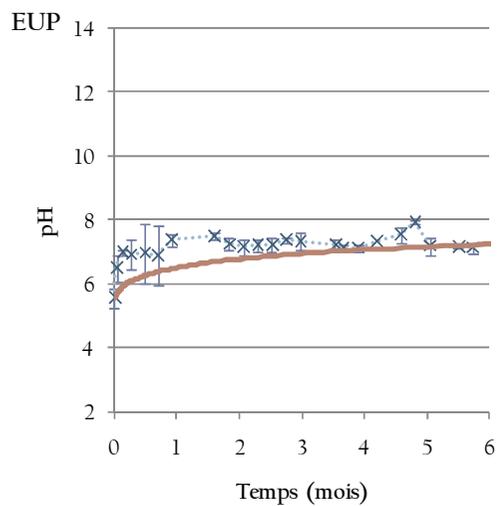
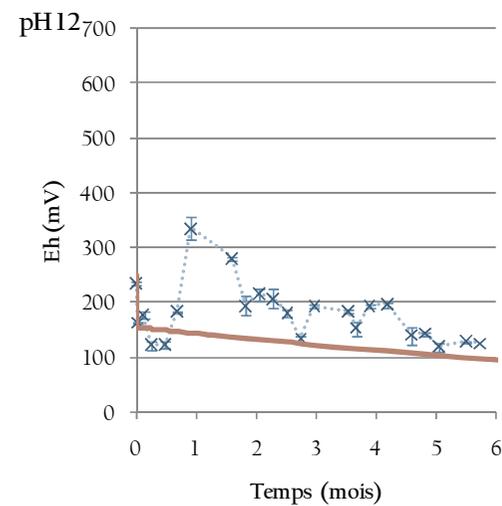
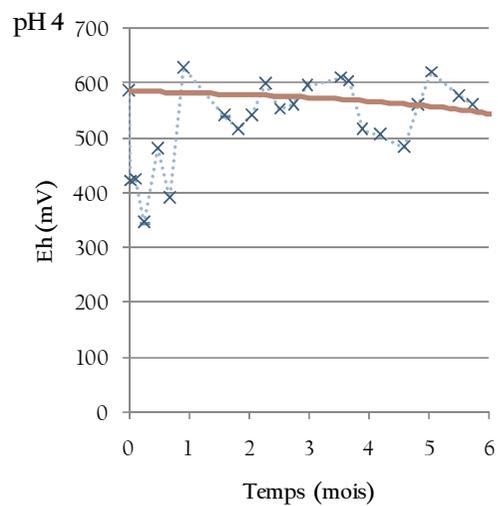
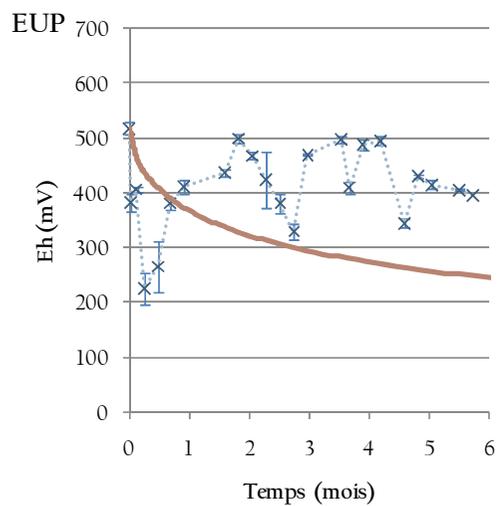
Annexe 1. Comparaison des valeurs de pH et Eh expérimentales et calculées à l'aide du modèle KINDIS(P) lors des expérimentations sur les sections parallélépipédiques (EUP, pH 4 et pH 12). ... 279

Annexe 2. Concentrations en Fe, Cu, Ni et Zn dans les lixiviats (mol/L) en fonction du pH et du temps de contact (mois) obtenues lors des tests de lixiviation réalisés sur les sections parallélépipédiques (cf. Chapitre IV). 280

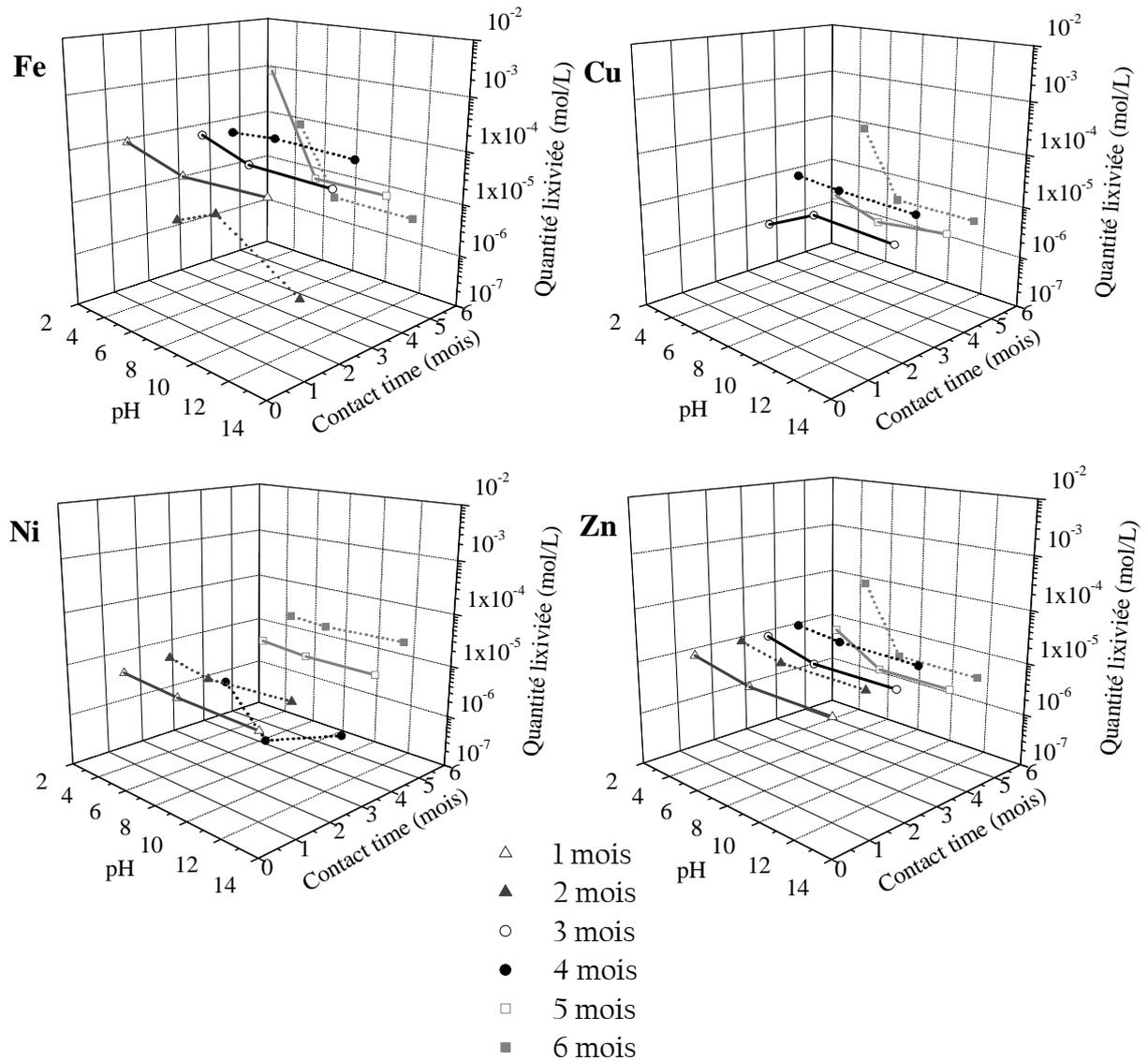
Annexe 3. Evolution des quantités lixiviées de Ni, Zn et Cu (mg) en fonction du temps de contact obtenues lors de l'étude *in-situ* (cf. Chapitre V). 281

Annexe 4. Evolution du relargage de Ni, Cu et Zn (mg/kg) en fonction du rapport liquide/solide cumulé (échelle logarithmique, L/kg) obtenus durant les expérimentations *in-situ* et de percolation en colonnes (cf. Chapitre V). 282

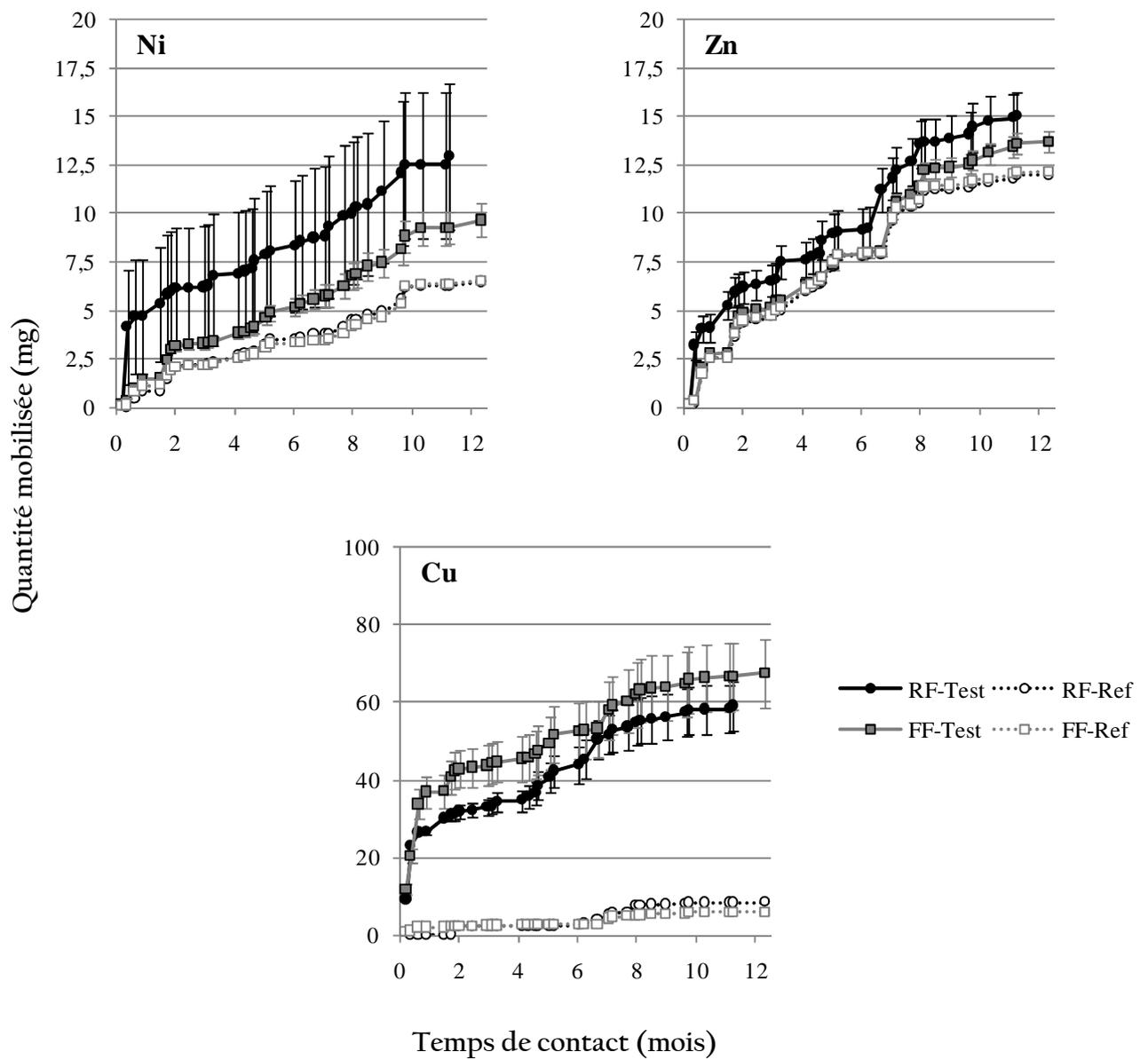
Annexel. Comparaison des valeurs de pH et Eh expérimentales et calculées à l'aide du modèle KINDIS(P) lors des expérimentations sur les sections parallélépipédiques (EUP, pH 4 et pH 12).



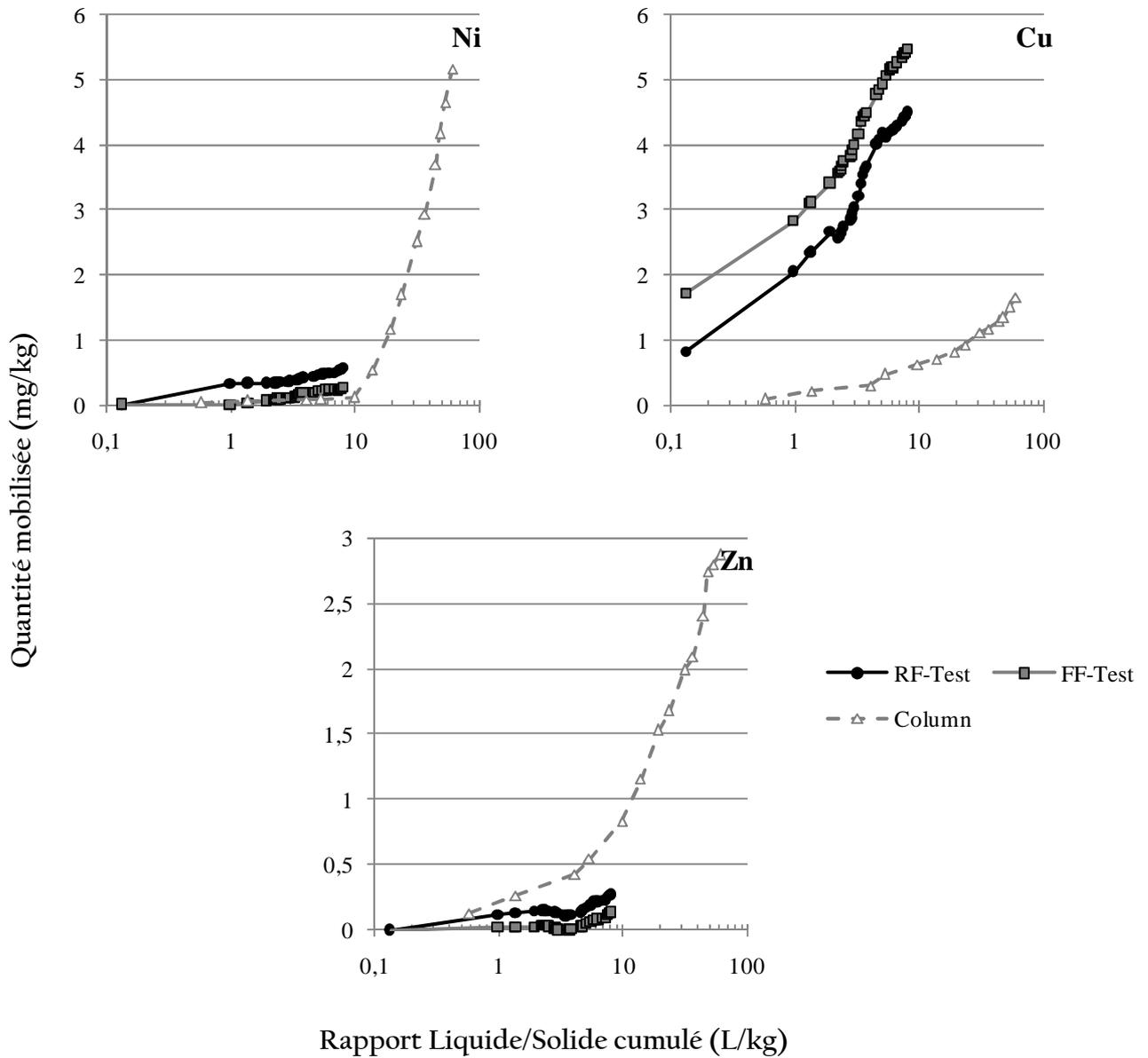
Annexe2. Concentrations en Fe, Cu, Ni et Zn dans les lixiviats (mol/L) en fonction du pH et du temps de contact (mois) obtenues lors des tests de lixiviation réalisés sur les sections parallélépipédiques (cf. Chapitre IV).



Annexe 3. Evolution des quantités lixiviées de Ni, Zn et Cu (mg) en fonction du temps de contact obtenues lors de l'étude *in-situ* (cf. Chapitre V).



Annexe 4. Evolution du relargage de Ni, Cu et Zn (mg/kg) en fonction du rapport liquide/solide cumulé (échelle logarithmique, L/kg) obtenus durant les expérimentations *in-situ* et de percolation en colonnes (cf. Chapitre V).



Résumé

La production de ferromanganèse issue de la valorisation des piles alcalines & salines par traitement pyrométallurgique génère la formation de co-produits, dont le laitier manganifère. Ce laitier peut être soit considéré comme un déchet (décharge), soit en tant que matière première secondaire (construction routière, minerai de Mn, ...). Quel que soit le devenir envisagé, son éventuelle dangerosité vis-à-vis de l'environnement doit être évaluée en raison de sa teneur en éléments métalliques (EM). L'objectif de cette étude a donc été d'évaluer son comportement lorsqu'il se trouve soumis à différentes conditions de lixiviation.

La méthodologie de ces travaux est basée sur l'approche hiérarchique proposée par la procédure normalisée européenne EN 12920. Les tests de lixiviation normalisés et référencés dans la législation ont permis de situer le laitier manganifère dans un cadre réglementaire. Cependant, la compréhension des mécanismes de mobilisation nécessite une étude plus approfondie. Ainsi, ces travaux ont pris en compte l'influence des conditions opératoires (ex. pH, Eh et rapport liquide/solide) sur la mobilité des EM. L'association de ces résultats à la caractérisation des phases solides et à la modélisation géochimique (code KINDIS(P)) a permis de mettre en évidence que la mobilité des EM était gouvernée par des phénomènes de dissolution/précipitation, plus ou moins favorisés selon les conditions opératoires. La simulation des conditions environnementales en laboratoire étant difficile, une étude *in-situ* du comportement du laitier manganifère a été réalisée permettant de mettre en exergue l'influence de la présence d'un sol sur la mobilité des EM *via* la présence de la matière organique et des phases colloïdales.

Mots clés :

Laitier ; Manganèse ; EN 12920 ; Tests de lixiviation ; Modélisation géochimique ; Altération *in-situ*.

Abstract

Ferromanganese alloy production from alkaline batteries recycling by pyrometallurgical processes generates co-product formation including Mn-rich slag. This one can be considered either as a waste (landfill) or as a secondary raw material (road construction, Mn ore ...). In both cases, environmental safety has to be investigated because of the potential mobility of their metallic elements (ME) constituents. The aim of this study is to evaluate its behavior when it is submitted to different leaching conditions.

The methodology used in this work is based on the hierarchical approach proposed by the European standard procedure EN 12920. Standard leaching tests which present a legal value allowed to place the Mn-rich slag from a regulatory point of view. Nevertheless, understanding leaching mechanisms requires further investigations. Thus, this study considered the influence of operational conditions (*i.e.* pH, Eh and liquid/solid ratio) on the ME mobility. The combination of these results to solid phases characterization and geochemical modeling (KINDIS(P) code) allowed to evidence that ME mobility was governed by dissolution/precipitation phenomenon, more or less favored by operational conditions. The simulation of environmental conditions in laboratory is difficult, the study of *in-situ* alteration of the Mn-rich slag was performed and highlighted the influence of the presence of the soil on the ME mobility through the presence of organic matter and colloidal fraction.

Keywords:

Slag; Manganese; EN 12920; Leaching tests; Geochemical modeling; *In-situ* alteration.