



ESSAIS DE VIEILLISSEMENT DES MATÉRIAUX POUR SÉCURISER LEUR VALORISATION

A. Coftier

6 décembre 2023

Introduction



- Méthodologie de détermination des relargages vers les eaux d'un déchet, sur le long terme, dans des conditions spécifiées de stockage ou de valorisation
- Prise en compte les propriétés spécifiques du déchet et les conditions environnementales du scénario qui ont une influence directe sur le relargage des constituants du déchet
- Méthodologie générale dont la déclinaison en fonction du type de déchet et du scénario de valorisation peut être complexe
- Proposition d'essai pour les sédiments de dragage valorisés à terre en remblai non technique (ex : formation d'un sol pour l'aménagement paysager)

Le vieillissement des sédiments et ses conséquences



Scénario d'évolution de la mobilité des ETM dans les sédiments mis à terre

- En présence d'oxygène, les phases fixatrices de métaux du sédiment sont déstabilisées.
- Les formes des métaux évoluent selon un schéma classique :
 - ✓ Oxydation des sulfures et de la matière organique
 - ✓ Libération de métaux, de sulfates et de protons
 - ✓ Dissolution de la calcite et neutralisation du pH
 - ✓ Précipitation de gypse et d'oxyde de fer (piégeage potentiel des ETM)
 - ✓ Précipitation possible de carbonates, d'alumino-silicates, de phosphates, etc.



**Augmentation des relargages de sulfates.
Augmentation de la mobilité des ETM, tels que Zn et Cd, documentée dans la littérature¹.**

Le vieillissement des sédiments et ses conséquences



Comment prédire cette mobilité augmentée ?

- Les méthodes classiques, telles que les essais de lixiviation en batch (e.g. EN 12457-2) et les essais en colonne (e.g. EN 14405), ne sont pas adaptées pour évaluer les relargages à long terme des ETM et du sulfate depuis les sédiments.
- Plusieurs retours de terrain montrent par exemple une augmentation de la concentration en sulfate lixiviable des sédiments après quelques mois ou années de mise en dépôt.



Quel forçage au laboratoire en vue de mettre en évidence les conséquences éventuelles de cette évolution sur l'environnement ?

Vieillissement de sédiments en cellules humides : protocole



Adaptation de la norme ASTM D 5744 – 96

Principe : essai cinétique d'altération consistant à imposer une alternance de périodes d'humidification et de séchage à une masse connue d'échantillon pour accélérer les phénomènes naturels de vieillissement.

Répétition de 20 cycles de 7 jours, en 3 étapes :

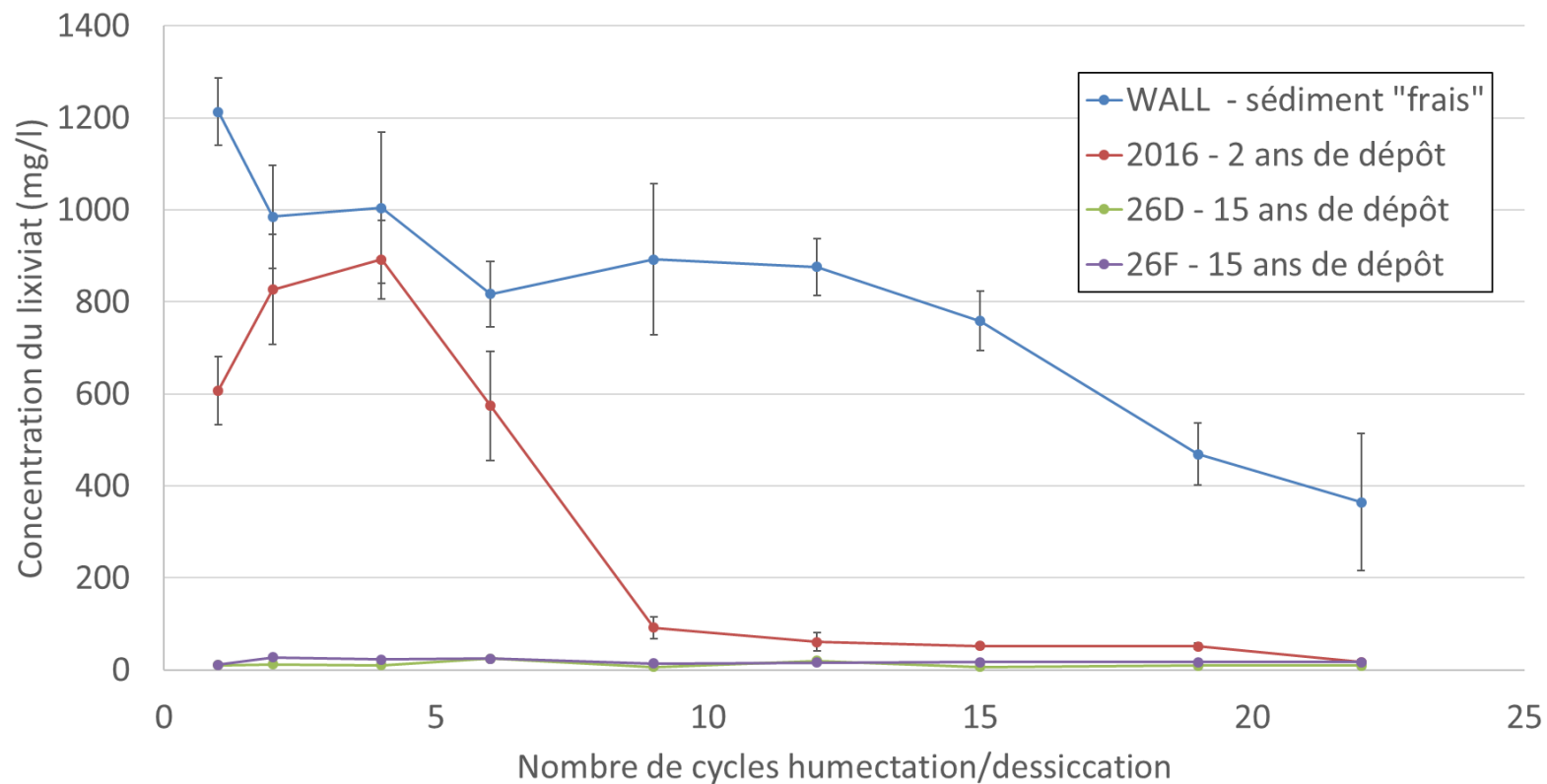
- circulation d'air sec à travers l'échantillon pendant 3 jours
- circulation d'air humide (100%) pendant 3 jours
- saturation en eau durant le 7^{ème} jour avant prélèvement des lixiviats pour analyse

Durée : 4 mois

Vieillessement de sédiments en cellules humides : quelques résultats

Projet INTERREG VALSE

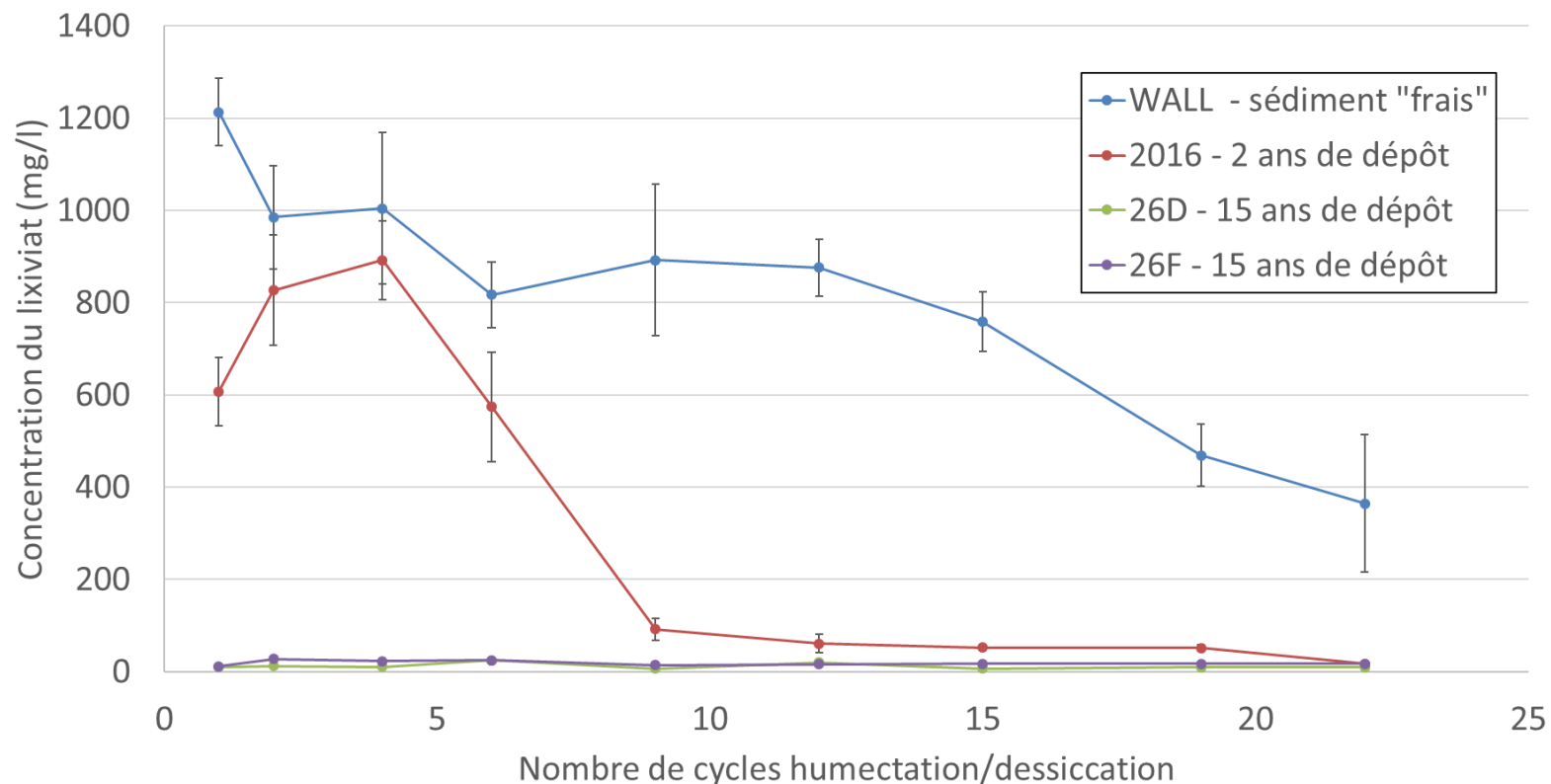
Evolution des concentrations en sulfate lixiviat au cours du vieillissement en fonction de l'âge du dépôt



Vieillessement de sédiments en cellules humides : quelques résultats

Projet INTERREG VALSE

Evolution des concentrations en sulfate lixiviable au cours du vieillissement en fonction de l'âge du dépôt



- Sédiments en dépôt depuis 15 ans : ne génèrent pas de lixiviats sulfatés
- Sédiment en dépôt depuis 2 ans : phase de production de sulfate lixiviable issu de l'oxydation des sulfures contenus dans le sédiment, puis ce pool étant consommé, déplétion progressive du sulfate lixiviable présent dans le sédiment
- Sédiment frais : production de sulfate lixiviable durable dans le temps

Vieillissement de sédiments en cellules humides : quelques résultats

Projet CASTOR

Essais de vieillissement en cellules humides sur une sélection de 7 sédiments différents



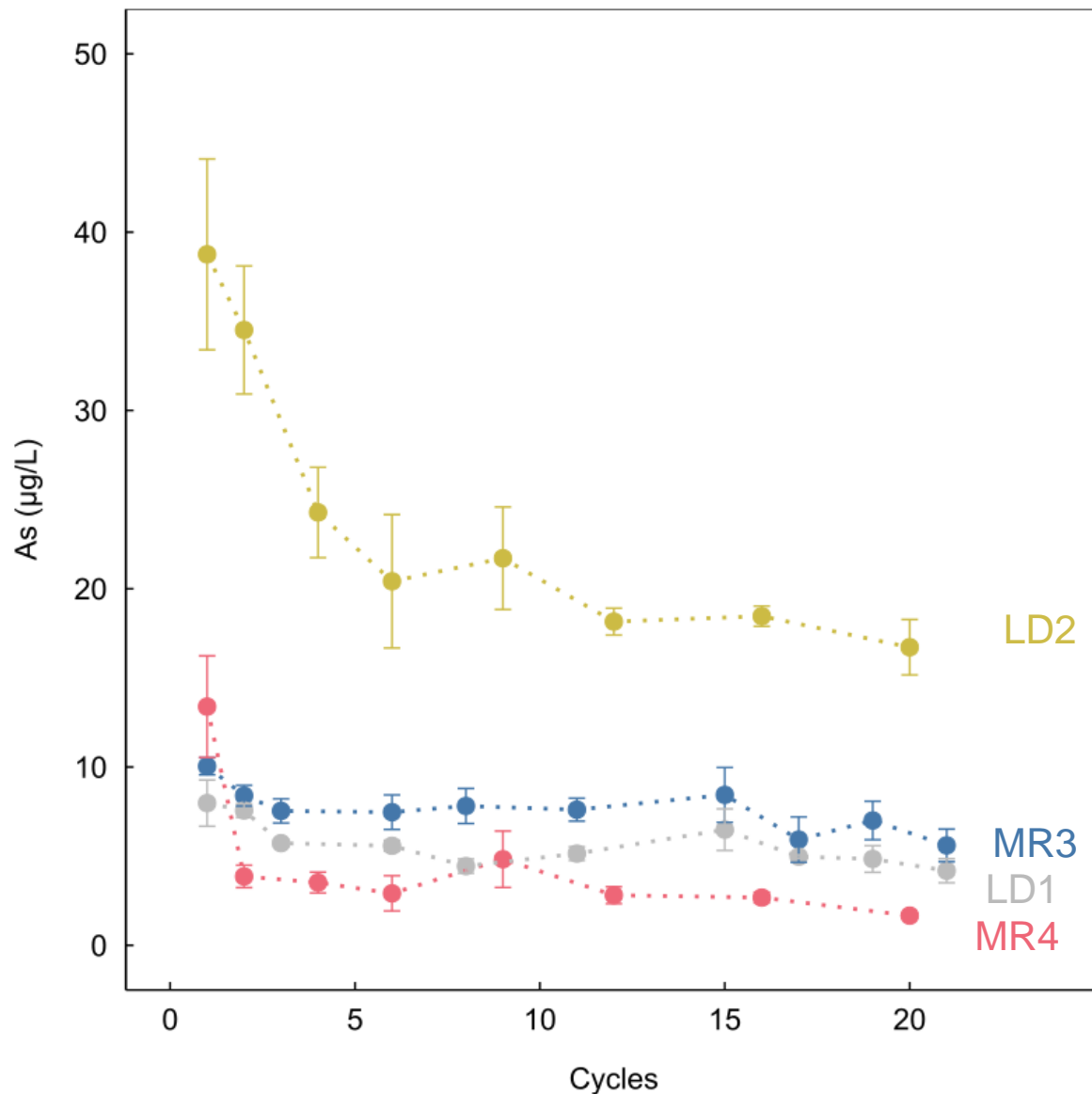
- (1) Candidats réalistes pour une valorisation à terre
- (2) Représentatifs de la diversité des sédiments dragués en France
- (3) Prélevés récemment dans le milieu aquatique, i.e. susceptibles de montrer des phénomènes de vieillissement et relargages associés

7 sédiments sélectionnés

- d'origines marine (MR1 à 4) et continentale (LD1 à 3)
- présentant des caractéristiques physico-chimiques variées (granulométrie, teneur en matière organique, minéralogie et teneurs en ETM) mais tous carbonates (CaCO_3 compris entre 6 et 58 %)



Vieillessement de sédiments en cellules humides : quelques résultats

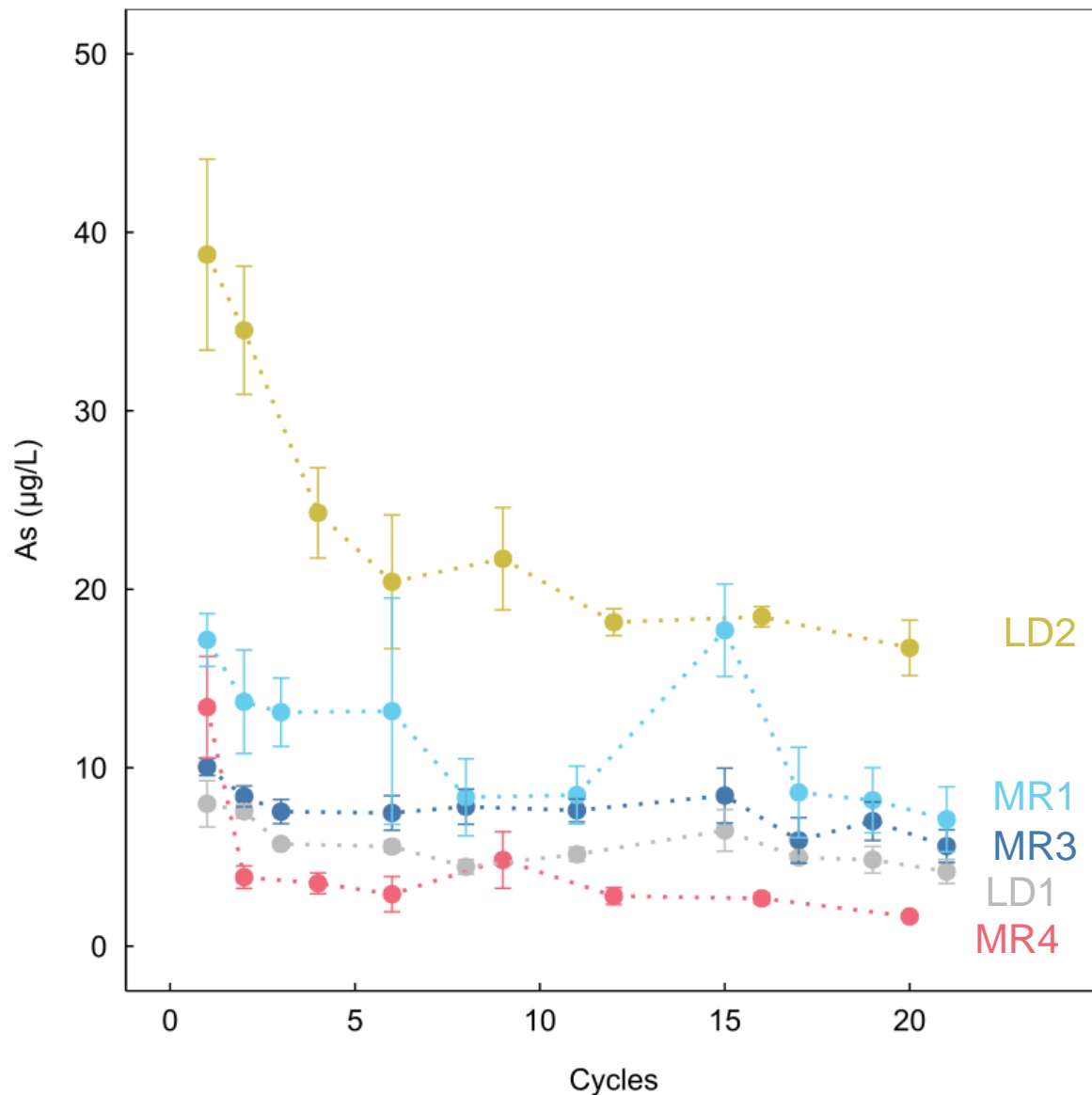


As : 3 groupes de sédiments

1^{er} groupe (MR3, MR4, LD1, LD2):

- Diminution rapide de la concentration en As durant les 3 à 5 premiers cycles
- Concentration stable entre les cycles 3 à 5 jusqu'à la fin de l'expérience

Vieillessement de sédiments en cellules humides : quelques résultats

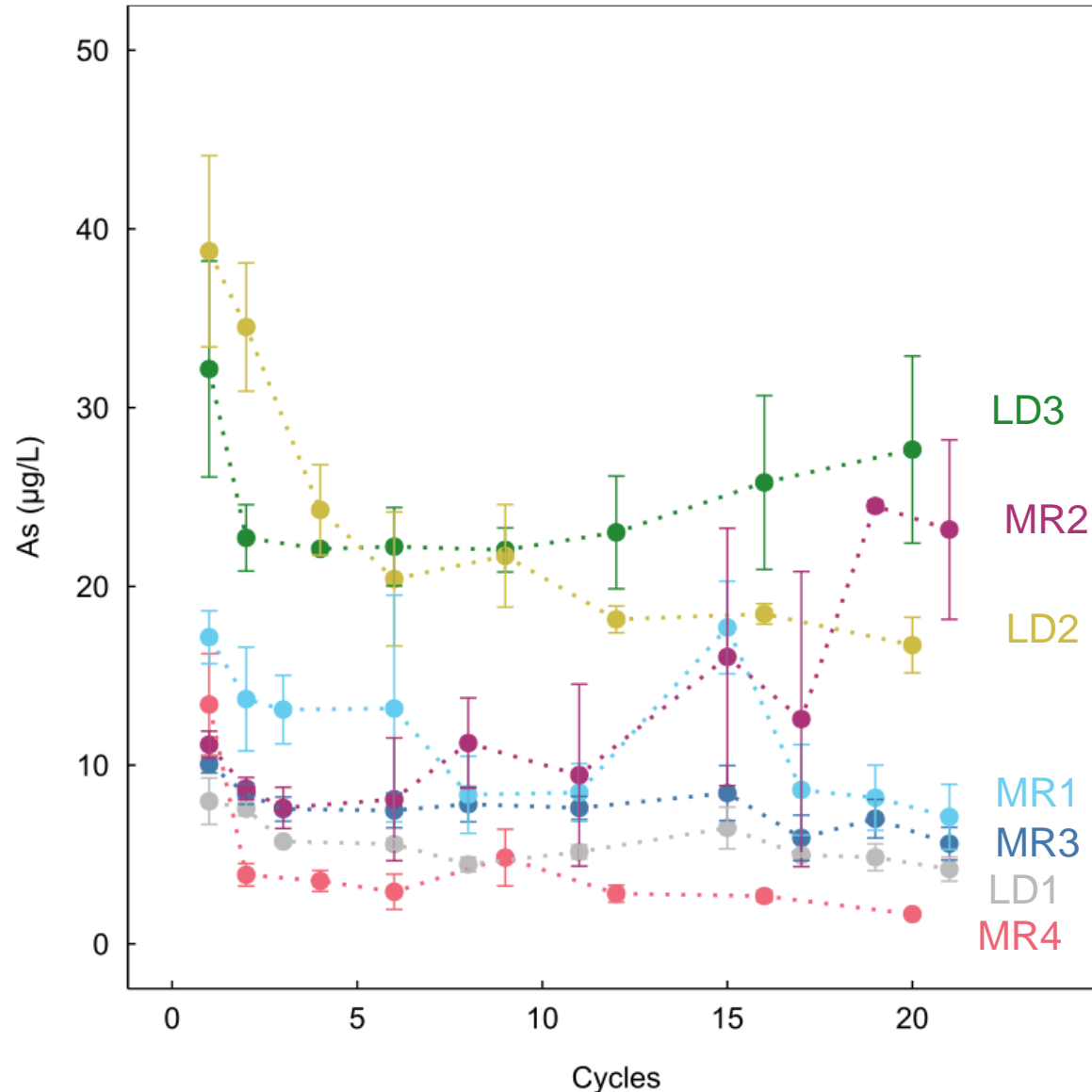


As : 3 groupes de sédiments

2^{ème} groupe (MR1):

- Diminution rapide de la concentration en As durant les 3 à 5 premiers cycles
- Concentration non stable après 3 à 5 cycles

Vieillessement de sédiments en cellules humides : quelques résultats

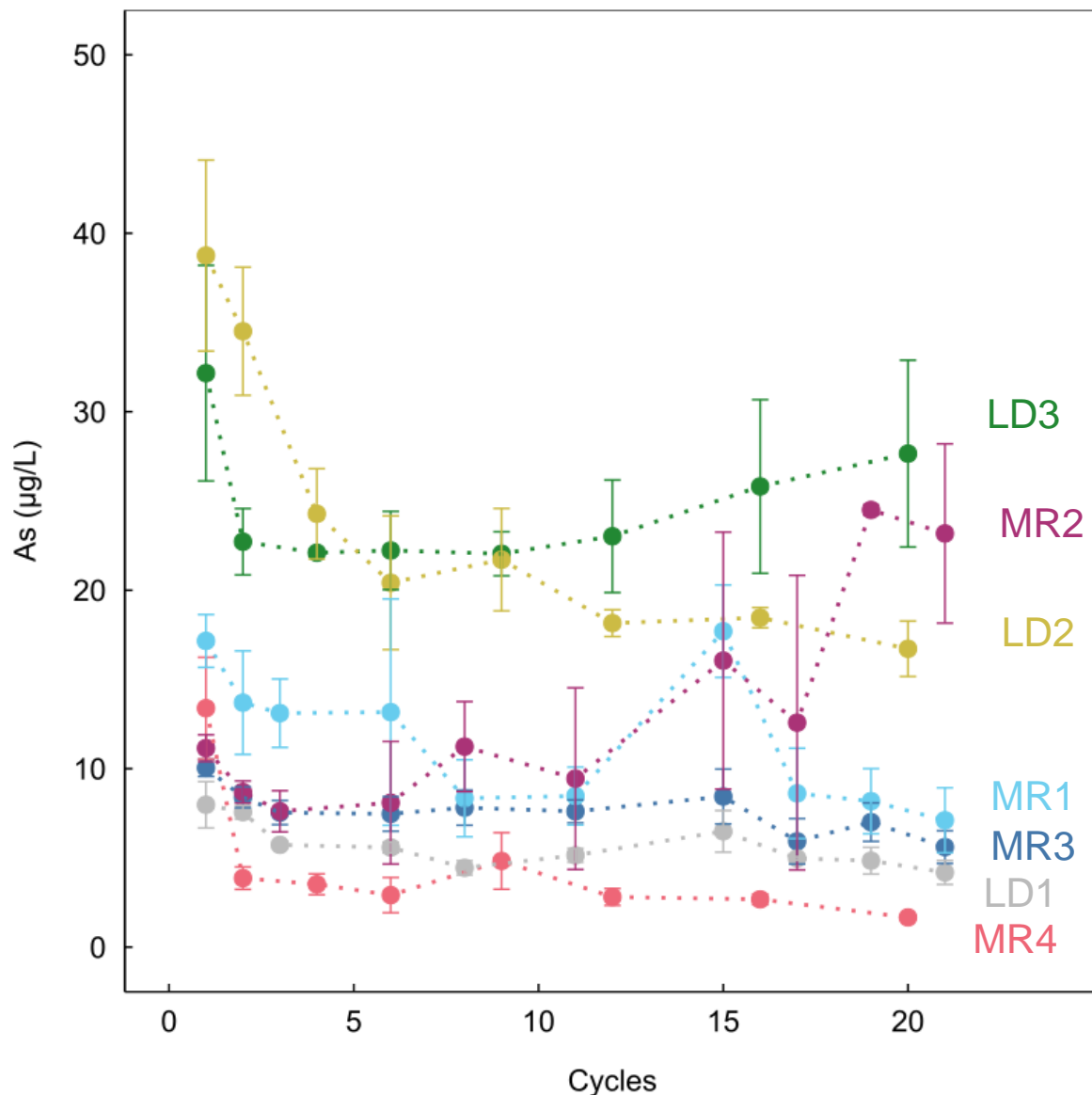


As : 3 groupes de sédiments

3^{ème} groupe (MR2, LD3):

- Diminution rapide de la concentration en As durant les 3 à 5 premiers cycles
- Augmentation de la concentration après 5 cycles, plus marquée pour MR2 que LD3

Vieillessement de sédiments en cellules humides : quelques résultats

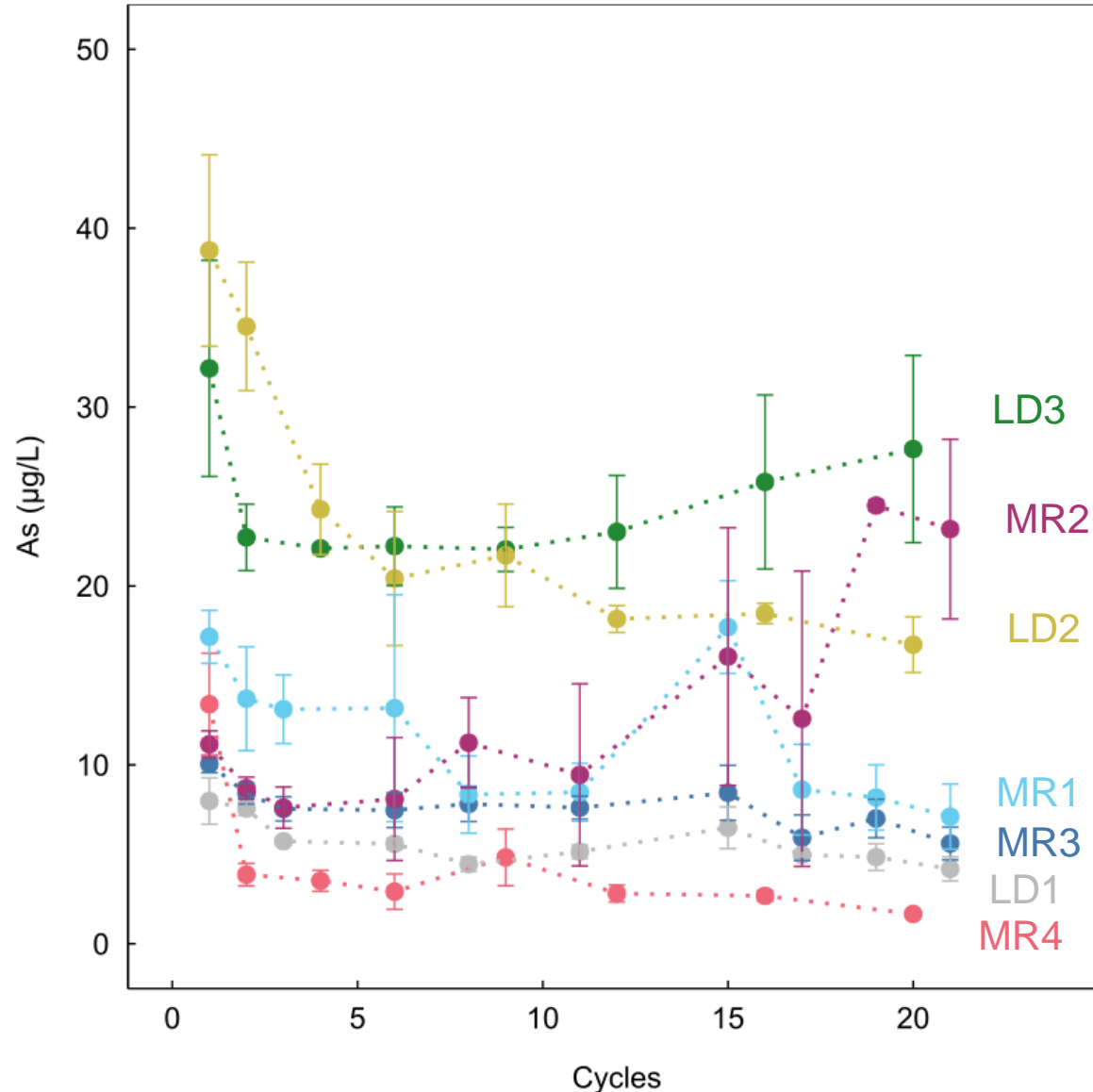


Un chemin réactionnel identique contrôle la concentration en As dans la solution porale des 7 sédiments:

- Dissolution des sulfures induite par les conditions aérobies
- Oxydation du Fe(II) et précipitation d'oxydes de fer
- As libéré par la dissolution des sulfures s'adsorbe sur les oxydes de fer précipités

➔ *Les concentrations en As dans la solution porale diminuent ou restent basses après plusieurs cycles*

Vieillessement de sédiments en cellules humides : quelques résultats



Variabilité des concentrations en As entre les sédiments du groupe 1 et les sédiments des groupes 2 et 3 attribuée à :

- Une augmentation du pH plus marquée pour MR2 conduisant à une désorption de l'As
- Une compétition plus importante du COD et de l'As dans les réactions de sorption pour LD3 et dans une moindre mesure MR1

Conclusion

- Les essais cinétiques de vieillissement en cellules humides permettent d'anticiper l'augmentation des relargages susceptibles de survenir une fois le sédiment placé à terre dans des conditions oxydantes
- Ils peuvent donc être utilisés pour sécuriser les projets de valorisation à terre de sédiments

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">• Permet une oxydation ménagée du sédiment• Permet de forcer l'apparition des phénomènes qu'on observe sur le terrain : production de sulfates, parfois libération d'ETM, tampon pH• Comparaison avec des sédiments homologues vieillis naturellement en dépôt suggère le réalisme des relargages prédits	<ul style="list-style-type: none">• Un essai long• Dispositif expérimental conséquent• Essai qui manque encore de références pour l'interprétation des résultats



Perspectives d'évolution :

- Développement d'un modèle thermo-statistique permettant de prédire l'évolution des concentrations en ETM dans les lixiviats pour des sédiments variés.
- Mais nécessitant l'acquisition de données expérimentales additionnelles pour être opérationnel sur une gamme plus large de sédiments.