

Etude de la stabilisation du chrome hexavalent dans les matrices cimentaires de bétons de démolition anciens

Oumeima BEN MAAOUIA^{1,2,*}, Rabah HAMZAOUI^{1,**}, Abdelkrim BENNABI¹, Johan COLIN¹, Horacio COLINA³

¹ Université Paris-Est, Ecole Spéciale des Travaux Publics et de l'Industrie, Institut de Recherche en Constructibilité (IRC), 28 Avenue du Président Wilson 94234 Cachan,

² Ecole Française du Béton, 7 Place de la Défense 92400 Paris- La défense

³ Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques, 7 Place de la Défense 92400 Paris- La défense

* obenmaaouia@estp-paris.eu

** rhamzaoui@estp-paris.eu

RESUME.

Les bétons de déconstruction dédiés au recyclage, qui peuvent avoir 60 ou 45 ans d'âge sont étudiés de plus près car, malgré l'intérêt économique et environnemental qu'ils représentent, ils peuvent contenir des teneurs en métaux lourds importantes. Le chrome est un élément toxique quand il est sous la forme hexavalente, forme stable dans les milieux alcalins, c'est-à-dire dans les matrices cimentaires pour les bétons à recycler. Dans le cadre de cette étude, qui rentre dans les thématiques de la constructibilité, on s'intéresse à la présence du chrome dans les matrices cimentaires, et la caractérisation environnementale de ces matériaux sous forme granulaire. Cette caractérisation se fait en réalisant des essais de lixiviation de matériaux granulaires utilisant la norme NEN 7347 :2006. Il a été démontré que ces matériaux ne représentent pas de danger quant à leurs futures utilisations malgré la présence du chrome sous ses deux formes stables : la trivalente et l'hexavalente, contenues dans la matrice cimentaire, plus précisément dans l'ettringite.

MOTS-CLÉS : bétons de démolition, recyclage, caractérisation environnementale, lixiviation, ettringite

ABSTRACT.

Due to the high environmental risk and health related concerns, the content of chromium and especially the hexavalent chromium in the cementitious matrix of deconstruction concrete are under increasing scrutiny. Wastes leaching study is a crucial step in the environmental assessment for recycling or disposal scenarios. In this work, we are interested in the evaluation of the release potential of this element, which represents very important solubility and diffusivity characteristics in the cement matrix. This evaluation is based on leaching experiments carried out on granular compacted materials, using the standard NEN 7347:2006. The first results prove that the samples used can be considered as inert wastes and in hazardous material, as well as they can be recycled properly. The chromium is present and immobilized, in the cement, in its two stable forms; the trivalent and hexavalent one, in a very precise crystallite form which is the ettringite.

KEYS WORDS: deconstruction concrete, recycling, environmental assessment, leaching, ettringite

Dans le cadre de l'économie circulaire, et avec un intérêt social et économique accru sur la réutilisation de matériaux, se trouve l'intérêt de travailler avec les bétons de déconstruction et de les orienter vers leur recyclage. Cependant, ces matériaux doivent être soumis à plusieurs analyses et expérimentations afin de s'assurer qu'ils ne représentent pas de danger pour l'environnement ainsi que pour l'être humain. En effet, il s'avère qu'ils peuvent contenir des teneurs en métaux lourds importantes. Notre intérêt s'est dirigé vers la teneur en chrome hexavalent, élément toxique qui était présent dans le ciment sans exigence réglementaire de teneur limite avant la directive de 2003 [DIR 2003].

Le chrome hexavalent est naturellement présent dans les différents gisements de calcaire et d'argile, matières premières principales pour la production du ciment, ainsi que dans les fours réfractaires utilisés dans la phase de clinkérisation. Le chrome peut se trouver sous différentes formes d'oxydation allant de zéro à six mais seuls les états III et VI sont stables naturellement [BAR 97, BUS 95, FRI 94].

L'immobilisation du chrome hexavalent dans la matrice cimentaire a été peu étudiée, et les résultats sont principalement tournés vers des structures cristallines importantes dans la chimie des ciments : l'ettringite. En effet, il a été démontré que l'ettringite peut se trouver sous différentes formes contenant du chrome (sous la forme trivalente ou hexavalente), et donc représente un hôte de substitution propice pour le chrome [HAL 004, KIN 94, ZAK 2015].

Dans cette étude, on s'intéresse alors à la présence du chrome (trivalent et hexavalent) dans les matrices cimentaires des bétons de déconstruction de 45 et 43 ans d'âge et démolis récemment (en 2015) présentant des teneurs importantes en chrome (et ceci pour trois sites d'études différents). Les résultats présentés concernent le protocole de préparation des échantillons ainsi que les essais de lixiviation en TANK TEST.

2. Matériaux & Méthodes

2.1. Matériaux

Dans la présente communication, on présente les résultats obtenus pour un seul lot d'échantillons. Il s'agit de bétons de déconstruction d'un site datant de 1972 (échantillons de 45 ans d'âge). La composition chimique du site d'étude a été déterminée par fluorescence X (Bruker S2 Ranger) et est donnée dans le Tableau I.

Tableau I: Composition minéralogique échantillon d'un site de béton de démolition de 1972 (porte d'Italie)

Composant	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
% massique	45,03	29,61	4,49	11,8	2,9	2,01	0,02

2.2. Méthodes

2.2.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sont conservés dans des sacs en plastique afin de les préserver de toute autre attaque environnementale (notamment la carbonatation). Ces échantillons sont cassés manuellement (à l'aide d'un marteau) (après une étape de quartage selon la norme EN 15002), et au concasseur à mâchoires (Figure I (a)) jusqu'à obtention d'échantillons de granulométrie 95% inférieure à 4 mm. La séparation des parties carbonatées et non carbonatées se fait en utilisant le test à la phénolphtaléine (voir Figure I (b)). La couleur rose-mauve indique une zone non carbonatée, dont le pH alcalin est supérieur à 9.

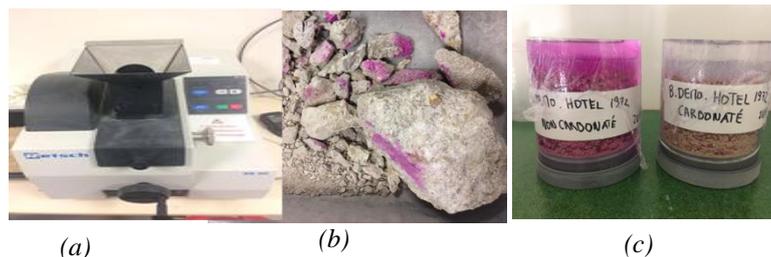


Figure I: (a) : Concasseur à mâchoires (Retsch B500), (b) Échantillons de bétons de déconstruction concassés et pulvérisés avec phénolphtaléine, (c) Essais de lixiviation sur des échantillons granulaires/bétons de démolition site 1972

Le comportement environnemental des matériaux de construction est étudié par le biais de tests de lixiviation. Un travail de recherche concernant le relargage des métaux lourds présents en faibles teneurs a été réalisé par [MOU 00] en développant le dispositif expérimental CTG-LEACHCRETE ce qui a donné principalement une idée sur la cinétique de relargage de ces derniers principalement le chrome. Notre choix d'essai s'est basé sur les résultats obtenus. Le relargage du chrome présent en faible teneur se fait par le phénomène de diffusion. La norme NEN 7345 : 1995 concerne un essai de lixiviation en diffusion pour les matériaux monolithiques et la norme NEN 7347 :2006 pour les matériaux granulaires compactés.

Dans cette communication, on présente les résultats de lixiviation des échantillons non carbonatés. Le protocole expérimental est comme suit : l'échantillon, disposé dans un récipient où il a été compacté moyennant une dame de 200 g avec hauteur de chute de 20 cm, est immergé dans un volume d'eau qui ne doit pas dépasser les 750 ml (Figure Ic). Les lixiviats récoltés sont analysés par Fluorescence X (S2 Ranger Bruker) ainsi qu'en spectroscopie UV Visible (ShimadzuUV-VIS 2600).

3. Résultats

3.1. Présence du chrome dans la matrice cimentaire

Les résultats ont démontré la présence de l'ettringite sous trois formes différentes : l'ettringite, la bentonite et la Cr-ettringite (Figure II). On arrive donc à distinguer la phase ettringite ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) mais aussi deux phases de même caractéristiques que l'ettringite, de formules respectives ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCrO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) et ($3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) contenant du Chrome. La différence entre ces deux phases est la position des pics [HIL 99, LAF 005, GOU 96, TRE 003, ZAK 015, WAN 00].

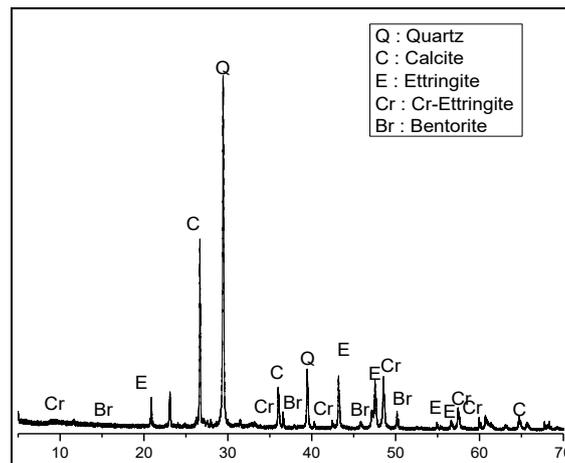


Figure II : Diagramme de diffraction de l'échantillon de béton de démolition / site 1972

3.2. Essais de lixiviation

Les résultats des essais de lixiviation en TANK TEST ont démontré que le chrome hexavalent est fixé dans la matrice cimentaire. A 64 jours de renouvellement de lixiviats, aucune trace de chrome n'a été détectée en analyse de lixiviats, ce qui prouve que les éléments traces sont immobilisés dans matrice cimentaire. Ces résultats renforcent des résultats trouvés dans la recherche bibliographique, stipulant la capacité des matériaux cimentaires pour fixer le chrome hexavalent [BER 97, HAL 004, CHA 009, LAF 005].

4. Conclusion

Ce travail consiste à étudier la fixation du chrome total, le chrome trivalent et le chrome hexavalent dans une matrice cimentaire de bétons de démolition ancien dédié au recyclage. Les analyses expérimentales ont été réalisées sur des échantillons d'un site de bétons de démolition datant de 1972, à la Porte d'Italie à Paris.

Les résultats ont démontré l'immobilisation du chrome sous sa forme trivalente et hexavalente dans une structure très importante dans la matrice cimentaire : l'ettringite. Ces résultats sont fortement appuyés par la recherche bibliographique.

En perspectives, ruge Combustibles - analyses et diffusion des rayons X (Orlen) résultats obtenus en infrarouge pourrait confirmer la présence du chrome dans l'ettringite, mais aussi dans les structures des gels CSH non cristallines.

5. Bibliographie

- [BAR 97] BARNHARTJ., "Occurrences, Uses, and Properties of Chromium", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1997. - 26.
- [BER 97] BERARDI R., CIOFFY R. ET SANTORO L. "Matrix Stability and leaching behaviour in ettringite-based stabilization systems doped with heavy metals", *Waste Management*, Vol 17. - 1997. - pp. 535-540.
- [BUS 95] BUSHELL A.J., ET WILLIAMSON J., "Trace elements distributions and associations in UK coals", *Coal Science*. - 1995. - pp. 167-170.
- [DIR 003] DIRECTIVE EUROPEENNE N°2003-53 DU 18 JUIN 2003 DU PARLEMENT EUROPEEN ET DU CONSEIL PORTANT VINGT-SIXIEME MODIFICATION DE LA DIRECTIVE 76/769/CEE DU CONSEIL CONCERNANT LA LIMITATION DE LA MISE SUR LE MARCHE ET DE L'EMPLOI DE CERTAINES SUBSTANCES ET PREPARATIONS DANGEREUSES (NONYLPHENOL, ETHOXYLATE DE NONYLPHENOL ET CIMENT)
- [FRI 94] FRIAS M., [ET AL.] "Contribution of Toxic Elements: Hexavalent Chromium in Materials used in the manufacture of cement", *Cement and Concrete Research*, 1994. - 3 : Vol. 24. - pp. 533-541.
- [HAL 2004] HALIM C.E. [ET AL.] "Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals", *Cement and concrete Research*. - 2004. - pp. 1093-1102.
- [HIL 99] HILLIER S.R. [ET AL.] "Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete", *Cement and Concrete Research*. - 1999. - pp. 515-251.
- [KIN 94] KINDNESS A., MACIAS A. ET GLASSER F.P., "Immobilization of chromium in cement matrices", *Waste Management*, Vol. 14. - 1994. - 1 : Vol. 14. - pp. 3-11.
- [LAF 2005] LAFOREST G. ET DUCHESNE J. "Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms fo ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement", *Cement and Concrete Research*. - 2005. - pp. 2322-2332.
- [GOU 96] GOUGARM.L.D.[ET AL.] "Ettringite and CSH Portland cement phases for waste ion immobilization: a review", *Waste Management*, Vol. 16, No. 4. - 1996. - pp. 295-303.
- [MOU 002] MOUDILOU E. [ET AL.] "A dynamic leaching method for the assessment of trace metals released from hydraulic binders", *Waste Management* 22. - 2002. - pp. 153-157.
- [NEN 006] NEN 7347:2006 NL:Leaching characteristics of solids earthy and stony building and waste materials - Leaching tests - Determination of the leaching of inorganic components from compacted granular materials
- [EN 006] NF EN 15002 : 2006 Caractérisation des déchets - Préparation de prises d'essai à partir de l'échantillon pour laboratoire
- [PO N 85] POON C.S. [ET AL.] "Mechanisms of metal fixation and leaching by cement based fixation processes", *Waste Management & Research* . - 1985. - pp. 127-142.
- [TRE 003] TREZZA M.A., FERRAIUELO M.F. "Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI)", *Cement and Concrete Research* 33. - 2003. - pp. 1039-1045.
- [WAN 00] WANG S. ET VIPULANANDAN C. "Solidification/Stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses", *Cement and Concrete Research* 30. - 2000. - pp. 385-389.
- [ZAK 015] ZAK R. " Spectroscopy study of Zn, Cd, Pb and Cr ions immobilization on C-S-H phase", *XIIth International Conference on Molecular spectroscopy*. - Krakow, Poland :, 2015. - pp. 614-620