

R  
/

Rp - 50589



DOCUMENT PUBLIC

*Les Mâchefers d'Incinération  
d'Ordures Ménagères (MIOM)  
État de l'Art*

*Convention d'étude avec le MATE/DPPR/SEI13/99  
"Définition des conditions d'usage des déchets ultimes"*

Étude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 99-F-298

décembre 2000  
BRGM/RP-50589-FR



Mots clés : Mâchefer d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM), Synthèse bibliographique, Etat de l'art, Techniques d'incinération, Chimie, Minéralogie, Matière organique, Caractéristiques mécaniques, Maturation, Impact dans le milieu naturel, Valorisation, Dispositions réglementaires.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Piantone P., Blanc Ph., Bodénan F. (2000) - Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Un état de l'art. BRGM/RP-50589-FR, 113 p., 34 fig., 16 tabl.

© BRGM, 2000, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Basé sur le constat qu'il n'existait pas encore un état de l'art sur les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM), ce document apporte une première réponse. Bien que déjà bien avancé, ce dernier demeure incomplet pour diverses raisons : la large palette des métiers intervenant autour du sujet qui nécessiterait la mise en chantier d'un ouvrage à collaborations multiples, un volume non négligeable de données non accessibles et, enfin, le facteur temps qui limite la portée du tour d'horizon accompli. Ainsi, une des vocations de ce document serait de servir de trame pour une synthèse plus ambitieuse, détaillée en différents chapitres auxquels participeraient divers experts du métier.

Malgré ces quelques réserves le travail déjà accompli est suffisamment avancé pour faire un point et mettre en exergue des problèmes fournissant la trame d'orientations permettant, dans le respect d'un développement durable, de progresser dans la connaissance et la gestion des MIOM.

Dans cet état de l'art sont tour à tour abordés :

- L'origine et la production des MIOM avec une recherche toute particulière sur la répartition des éléments dans les différents constituants des déchets ménagers.
- La nature physico-chimique des MIOM avec un point très détaillé sur les minéraux de haute température et de basse température présents dans ces résidus avant et après maturation. Quelques données sont aussi présentées sur les dioxines et les furanes.
- L'évolution des MIOM soumis à l'altération météorique avec une synthèse sur les mécanismes physico-chimiques recensés pour divers scénarios.
- La maturation des MIOM avec l'identification des processus physico-chimiques majeurs contrôlant les évolutions de pH, la fixation des certains métaux lourds, la montée en température.
- L'identification des codes numériques utilisés pour identifier les mécanismes physico-chimiques, modéliser l'évolution des mâchefers et les transferts de pollution vers le milieu naturel.
- Les différents scénarios de mise en œuvre géotechnique des MIOM et les retours d'expérience.
- L'amélioration de la qualité technique et la stabilisation des MIOM avec une réflexion importante sur l'emploi des liants hydrauliques, avantages et inconvénients.
- La gestion des MIOM et les dispositions réglementaires avec une présentation simplifiée des textes et une discussion autour de leur application.
- Les essais nécessaires à la classification des MIOM avec leur critique à travers l'acquis rassemblé par la synthèse.

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	11
<b>1. Origine et production des MIOM</b> .....	15
1.1. Le gisement .....	15
1.2. Les différents types de fours .....	19
1.2.1. Les fours rotatifs et oscillants .....	19
1.2.2. Les fours à grille .....	20
1.2.3. Les fours à lit fluidisé (LF) .....	22
1.3. Alimentation des fours .....	25
1.4. Extraction des produits après incinération .....	25
<b>2. Nature physico-chimique des MIOM</b> .....	27
2.1. Chimie du solide .....	27
2.2. Minéralogie .....	29
2.2.1. La constitution des MIOM .....	29
2.2.2. Les phases minérales reliques .....	30
2.2.3. Les phases minérales et les verres de haute température (tabl. 4) .....	30
2.2.4. Les phases minérales de basse température (tabl. 5) .....	38
2.2.5. La distribution des phases minérales .....	43
2.2.6. Localisation des métaux lourds .....	43
2.3. La matière organique .....	44
2.3.1. Sa composition globale et son évolution temporelle .....	45
2.3.2. Les méthodes analytiques en usage .....	45
2.3.3. Quelques chiffres .....	46
2.3.4. Les dioxines et les furanes .....	47
2.4. Chimie des eaux en contact avec des MIOM .....	50
2.5. Caractéristiques physiques et mécaniques des MIOM .....	50

<b>3. Evolution de MIOM soumis à l'altération météorique</b> .....	53
3.1. Cas des stocks .....	53
3.2. Cas des plates-formes .....	56
3.3. Cas de la mise en sous-couche routière .....	56
<b>4. Maturation des MIOM : processus physico-chimiques majeurs</b> .....	57
4.1. Définition des processus majeurs .....	57
4.2. Analyse isotopique des processus .....	60
<b>5. Modèles numériques et comportement des MIOM</b> .....	63
5.1. Spéciations et analyse des équilibres .....	63
5.2. Simulation de dégradation de matériaux .....	64
5.3. Réacteurs élémentaires en réseau (RER) .....	64
5.4. Approche dynamique .....	65
<b>6. Différents scénarios de mise en œuvre géotechnique des MIOM</b> .....	67
6.1. Technique routière .....	69
6.2. Remblais .....	70
6.3. Stabilisation de carrières .....	71
6.4. Charge de bétons .....	72
6.5. Les retours d'expériences .....	72
<b>7. Amélioration de la qualité technique et stabilisation des MIOM</b> .....	77
7.1. Principes de la stabilisation .....	77

7.2. Solidification - Stabilisation par les liants hydrauliques .....	77
7.2.1. Les phases minérales majeures impliquées .....	78
7.2.2. Mécanismes classiques impliqués par l'hydratation d'un ciment .....	80
7.2.3. Interaction entre les MIOM et les liants hydrauliques .....	81
7.2.4. Nature des liants utilisés et additifs .....	83
7.2.5. Pathologies rencontrées lors de l'ajout de liants hydrauliques .....	85
7.3. Stabilisation des métaux lourds par ajout d'argile .....	89
7.4. Stabilisation des métaux par ajout de phosphates .....	89
7.5. Stabilisation par ajout d'alumine réactive .....	89
7.6. Autres procédés .....	90
<b>8. Gestion des MIOM - les dispositions réglementaires .....</b>	<b>93</b>
8.1. MIOM issus d'unités classiques .....	93
8.2. MIOM issus d'unités équipées de lits fluidisés .....	95
8.3. Gestion des MIOM et valorisation .....	97
<b>9. Les essais nécessaires à la classification des MIOM .....</b>	<b>99</b>
9.1. Norme NF X31-210 .....	99
9.2. Norme NF X31-211 .....	99
9.3. Protocole de vieillissement accéléré des MIOM .....	100
<b>Conclusion .....</b>	<b>101</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>105</b>

## Liste des figures

Fig. 1 - Exemple de four à déchet (1901) .....	13
Fig. 2 - Schéma de principe d'un four tournant .....	19
Fig. 3 - Grille Martin, effet de brassage et d'avancée des produits en cours de combustion : mouvement de recul et de retournement de la couche de combustible .....	20
Fig. 4 - Schéma de principe d'un four à grille .....	21
Fig. 5 - Incinérateurs à lits fluidisés dense (A) et rotatif (B). Schémas de principe .....	23
Fig. 6 - Principe du lit fluidisé dense (LFD) de type L4F .....	24
Fig. 7 - Incinérateur à lit fluidisé circulant. Schéma de principe .....	24
Fig. 8 - Exemples de variations impliquées par la variabilité saisonnière du gisement OM .....	28
Fig. 9 - (A) Diagramme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mettant en évidence la variabilité chimique des scories (Slag) vis-à-vis des verres provenant de la fusion des minéraux présents dans les ordures ménagères (Melt) ; (B) Microphotographie d'une lame mince d'un MIOM présentant la coexistence des deux phases, scories et vitrifiat ; (C) Distribution du Mg dans la zone encadrée de blanc ; (D) Pyroxènes (Opx) dendritiques dans un fond vitreux ; (Glass) contenant des gouttelettes de sulfures (Sul) .....	36
Fig. 10 - (A) Cristaux de méllilite zincifère zonée ; (B) Associations minérales dans l'environnement des alliages d'aluminium .....	37
Fig. 11 - Minéraux secondaires identifiés dans un MIOM après deux années de maturation : (A) Calcite microcristalline de concretion (front de carbonatation) ; (B) fibres d'ettringite ; (C) « phase subcolloïdale » de composition gibbsitique ; (D) « touffes » de calcite (Carb.) sur cristaux de sulfates (Anhy, anhydrite) .....	39
Fig. 12 - Exemple d'estimation de distribution des phases minérales dans un MIOM (d'après Piantone et Bodéan, 1999) .....	43
Fig. 13 - Exemples de répartition de Ca, Pb et Zn dans un échantillon mûré : (A) carte de répartition du calcium ; (B) distribution du plomb et du zinc .....	44
Fig. 14 - Estimation grossière de la composition de la matière organique dans les MIOM (d'après Pavasars, 2000) .....	45

Fig. 15 - Structure des a) dioxines (PCDD) et b) furanes (PCDF) avec numérotation des possibilités de fixation des atomes de chlore .....	47
Fig. 16 - Fuseau de distribution granulométrique dans des mâchefers provenant de deux UIOM .....	51
Fig. 17 - MIOM essais de compactage Proctor normal .....	51
Fig. 18 - Bilan de la lixiviation à l'exhaure du tas : courbes cumulées des flux d'éléments .....	55
Fig. 19 - Bilan des matières en solution exportées en 16 mois par rapport à la teneur initiale dans le mâchefer .....	55
Fig. 20 - Comparaison entre l'apport en régime normal et l'apport assuré par les périodes de crues .....	56
Fig. 21 - Exemple d'évolution physico-chimique des MIOM avec la maturation : sensibilité à la lixiviation (norme NF X31-210) .....	57
Fig. 22 - Parallèle entre l'altération des verres naturels et l'altération des verres de MIOM (d'après Zevenbergen, 1994) .....	59
Fig. 23 - (A) Distribution du $\delta^{13}C$ ‰ des mâchefers et relations avec les différentes sources de carbone. (B) Compositions isotopiques des calcites de mâchefers en fonction de la durée de maturation .....	60
Fig. 24 - Exemple de simulation de la propagation du plomb dans un aquifère sous des MIOM utilisés en remblais sous couvert végétal .....	64
Fig. 25 - Production annuelle de MIOM comparés aux autres sources de granulats à usage routier (d'après LAC, 1996) .....	67
Fig. 26 - Utilisation possible des mâchefers « Valorisables » en technique routière ou assimilée .....	69
Fig. 27 - Utilisation possible des mâchefers « Valorisables » en remblais : différents scénarios (d'après LAC, 1996) .....	70
Fig. 28 - Confortement de carrières avec des MIOM stabilisés : schéma de principe de l'installation de traitement .....	71
Fig. 29 - Equipement d'une plate-forme d'essai : coupe transversale d'une chaussée construite avec des mâchefers .....	73
Fig. 30 - Courbes de cumul par élément et cumul des percolats dans le temps .....	73
Fig. 31 - Exemple de variation temporelle dans le bilan chimique global d'un ouvrage contenant des MIOM, cas d'une couche de forme sous un parking .....	75
Fig. 32 - Schéma de principe gestion des MIOM tel qu'il est fixé par la circulaire DDPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 .....	94

Fig. 33 - Procédure de classification et d'élimination des cendres sous chaudière et sous cyclone d'après la circulaire DPPR/SDPD/BTGD/FB n° 96-040 (d'après François, 1996) .....	96
Fig. 34 - Synoptique d'un centre de traitement de MIOM (YPREMA) .....	98

## Liste des tableaux

Tabl. 1 - Nature et répartition des principales phases solides dans les OM .....	15
Tabl. 2 - Sources possibles d'éléments majeurs et traces dans les OM .....	16
Tabl. 3 - MIOM : paramètres statistiques élémentaires .....	28
Tabl. 4 - MIOM : Phases minérales reliques et phases minérales néoformées pendant la phase d'incinération et d'extinction .....	32
Tabl. 5 - MIOM : Phases minérales néoformées pendant les phases de maturation et de stockage après la phase d'extinction .....	40
Tabl. 6 - Récapitulatif des mesures de perte au feu, de dosage du carbone organique sur deux études françaises .....	46
Tabl. 7 - Mesures de dioxines dans les MIOM et MIDI en ng-TEQ /kg MS .....	49
Tabl. 8 - Analyses d'eaux à « l'équilibre » avec des MIOM sortis d'usine .....	50
Tabl. 9 - Calcul de l'enthalpie de carbonatation et d'hydratation pour quelques phases réactives présentes dans les MIOM .....	58
Tabl. 10 - Liste des équilibres identifiés dans les diverses études .....	64
Tabl. 11.- Principales familles de minéraux intervenant dans la stabilisation des MIOM par liant hydraulique, mécanismes de piégeage des polluants et moment de formation .....	79
Tabl. 12 - Statut des éléments fixés au cours de la stabilisation .....	82
Tabl. 13 - Autres liants hydrauliques susceptibles d'être employés au cours de la stabilisation .....	84
Tabl. 14 - Additifs et traitements complémentaires ou alternatifs à la stabilisation par liant hydraulique .....	85
Tabl. 15 - Estimations de taux de gonflement .....	85
Tabl. 16 - Catégories des mâchefers en fonction de leur potentiel polluant selon la circulaire du 9 mai 1994 .....	95

## Introduction

L'origine de l'incinération est à rechercher dans une combinaison de l'idéologie pasteurienne qui impliquait que l'on éloigne du lieu de vie, eaux usées et déchets, et des vertus aseptisantes du feu. Son progressif développement tient au passage d'une Europe rurale, où tous les déchets ménagers étaient revalorisés, à une Europe urbaine où la collecte est le seul exutoire possible ; mais aussi, à la mutation de la politique de distribution qui, avec la croissance, a fait de notre société la championne de l'emballage. Et enfin dans l'intérêt de la méthode qui apporte le moyen de passer d'un grand volume de déchets, dont une part est fermentescible, avec les nuisances bactériologiques et olfactives que cela entraîne, à un plus faible volume (environ 25 % de la masse initiale) de matière apparemment inerte.

Toutefois, cette logique simple se double d'une approche économique et environnementale. Si les premiers incinérateurs pouvaient tout brûler sans se soucier du PCI<sup>1</sup> du déchet, ni de l'incidence toxico-écologique de leur industrie, actuellement, dans un contexte socio-économique où le déchet a un coût en relation avec sa nuisance environnementale potentielle, cette démarche a une importance primordiale dans l'économie d'une commune. Ainsi, les Elus doivent se poser les bonnes questions et faire des choix primordiaux qui auront un poids financier important sur le budget des communes et cela pour longtemps.

Après avoir favorisé une solution de passivité face au problème, les pays occidentaux et particulièrement la France avec l'échéance de 2002 (disparition de la filière de stockage des déchets ménagers en l'état), doivent rapidement optimiser la gestion de la filière déchets ménagers et prendre des décisions qui figeront son économie pour les vingt années à venir. Même si l'incinération est un mal nécessaire, elle doit, dans l'esprit d'un développement durable et économiquement viable, trouver sa place dans un schéma global de gestion des ordures ménagères : tout ne doit pas être incinéré et tout ne peut pas être recyclé.

La démarche d'optimisation nécessaire à la bonne gestion de la filière déchets urbains est complexe puisqu'elle doit répondre à toutes les contraintes induites par la règle des trois « E » : Energie, Economie et Environnement (Le Goux et Le Douce, 1994). Malheureusement, cette filière est encore mal appréhendée parce que mal analysée (une approche uniquement économique amènera à des échecs). Ainsi, l'absence d'une approche globalisée de la filière déchets urbains, rend délicate l'appréhension des effets des opérations unitaires (*i.e.* tris sélectifs, préparations spécifiques des ordures ménagères pour tel ou tel type de four) sur le PCI des produits à incinérer et surtout sur la qualité géotechnique et la réactivité des produits finaux comme les mâchefers<sup>2</sup>.

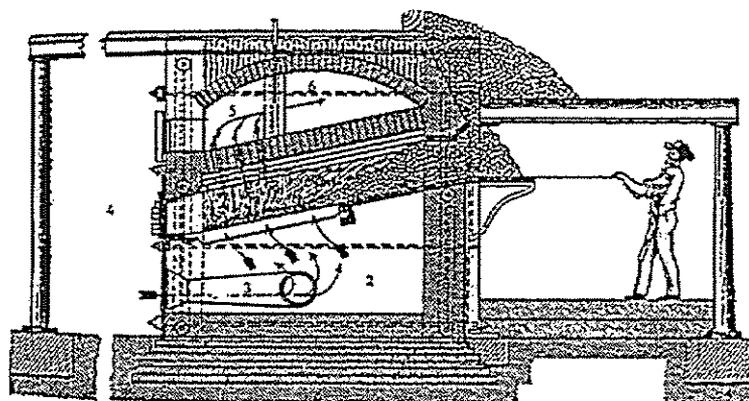
<sup>1</sup>PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur PCI = PCS(1-Hu)-Cv(Hu+9H), avec Cv la chaleur latente de vaporisation de l'eau ; H le taux d'humidité, 9 H la masse d'eau formée par la combinaison des atomes d'hydrogènes du déchet lors de la combustion.

<sup>2</sup> Mâchefer : scorie provenant de la combustion du charbon produisant des cendres à demi-fusibles, par extension, produit résiduel après incinération des ordures ménagères.

Essayer de situer à quel moment l'homme a sciemment brûlé les résidus de son activité domestique est une gageure. On peut simplement noter que les vertus purificatrices du feu sont connues depuis la plus haute antiquité : les peuples anciens immolaient par le feu les offrandes aux Dieux et éloignaient par le feu les épidémies.

Les premières installations industrielles connues pour cette activité se situent en Angleterre, il y a plus d'un siècle (Buekens et Schoeters, 1984). Leur taille était réduite, elles comprenaient une grille plate et fonctionnaient au tirage naturel. Le chargement des déchets, l'activation du feu (opération de ringardage) et l'évacuation des cendres (opération de décendrage) s'effectuaient manuellement. La première installation comprenant des chambres de combustions séparées date de 1876. Le tirage forcé fut mis en œuvre en 1880, date à laquelle les prémices de la valorisation énergétique de l'incinération furent envisagées sous forme de vapeur, en Angleterre et aux Etats-Unis d'Amérique.

Cependant, ces fours rudimentaires souffraient de nombreux inconvénients (fig. 1) : le chargement des déchets par-dessus le feu engendrait des fumées noires ; n'ayant pas de chambre de postcombustion, les gaz distillés par l'incinération partaient directement dans l'atmosphère ; les opérations étant essentiellement manuelles, les ouvriers étaient constamment exposés à la chaleur du foyer, aux poussières, aux fumées et aux nuisances biologiques, pendant les opérations de chargement, de ringardage et de décendrage (Le Goux et Le Douce, 1994).



- 1 Chargement des déchets
- 2 Chambre de récupération des cendres
- 3 Tube arrivée air primaire
- 4 Porte du four
- 5 Chambre de combustion
- 6 Fumées vers chaudière

Source : "Buch der Erfindungen". Verlag von Otto Spamer in Leipzig, 1901.

**Fig. 1 - Exemple de four à déchet (1901).**

Progressivement, les fours commencèrent à se diversifier en cherchant sans cesse à pallier aux insuffisances des équipements précédents avec : l'apparition de fours à cellules permettant de commander à distance par des moyens mécaniques le chargement et le décendrage ; les fours à puits avec chaudière pour la récupération d'énergie motrice ; fours à grille rotative Venien refroidie par eau ; et enfin, le premier four à

grille mécanique Martin (breveté le 30 janvier 1926) dont le principe, sans cesse amélioré, subsiste encore à nos jours et constitue le mécanisme de base de la grande majorité des fours dits classiques.

Concernant les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM), ces matériaux ont connu des utilisations diverses, avant que les réglementations des pays européens n'en précisent les conditions d'usage : dépôts sans aucun aménagement, remblais, matériaux de base pour construction, charge pour des pistes forestières et agricoles, sous-couche routière...

## 1. Origine et production des MIOM

### 1.1. LE GISEMENT

En France, les OM donnent un gisement annuel de l'ordre de 23 millions de tonnes dont l'exploitation se répartit de la manière suivante : 249,4 mille tonnes sont triées et recyclées, 1 786,3 mille tonnes passent par la filière compostage, 10 232,3 mille tonnes sont incinérées et 10 657,6 mille tonnes sont mises en décharge (Source : ADEME – Itoma 97).

Sources	$\frac{a}{x}$	$a$ Min.	$a$ Max.	$\frac{b}{x}$	$\frac{c}{x}$	$\frac{d1}{x}$	$\frac{d2}{x}$	$\frac{d3}{x}$	$\frac{e}{x}$
Papier et cartons	34,5	27,6	41,4	32	50	27,4	22	23,3	46,7
Textile	5	2,85	7,15	3	2	5,2	5,9	5,5	1,1
Plastique	13,8	8,7	18,9	7	5	11,2	10,5	11,3	2,8
Verres	12,5	8,5	16,5	10		13,3	13,4	12,3	5,11
Métaux	3	2,16	3,84	4		4,0	4,1	4,4	8,04
Fermentescible	26	22,6	29,4	24	17	26,8	31,5	32,2	5,6
Bois	2,6	2	3,2	3	5				5,4
Inerte	2,6	1,7	3,5	3					3,2
Fines				14					
Cuir et caoutchouc					3				
Déchets de voirie					18				
Combustibles divers						3,5	2,9	2,6	
Complexes						1,5	1,3	1,6	
Incombustibles divers						6,4	8,0	6,3	
Déchets spéciaux						0,7	0,4	0,5	

*Tabl. 1 - Nature et répartition des principales phases solides dans les OM*

*Clés :  $\bar{x}$ , moyenne ; Min. et Max., valeur maximale et valeur minimale (a : Pineau et al., 1995 ; b : U.E. ; c : Le Goux et Le Douce, 1995 ; d1- secteur urbain, d2-secteur semi-urbain, d3-secteur-rural : ADEME, 1998 ; e, Dron, 1996).*

Bien que présentant, des variations relatives dans la distribution des phases représentées en fonction des régions, des zones (urbaines ou rurales) et des saisons, les proportions relatives entre types de déchets sont globalement respectées (tabl. 1).

Concernant les matières combustibles, on peut estimer que dans les OM brutes (exemptes de tout tri sélectif), elles représentent entre 40 et 60 % du poids (humide). Ce sont ces dernières qui feront l'objet d'une valorisation énergétique au cours de l'incinération.

Les origines des produits réfractaires<sup>3</sup> et des métaux que l'on retrouve dans les MIOM, outre les déchets industriels banaux (DIB), les déchets de voirie, le verre alimentaire, le calcaire biologique (coquilles de mollusques) et certains « crypto-déchets industriels

<sup>3</sup> Réfractaires : produits minéraux non détruits par la combustion.

spéciaux » (composants des piles électriques, contacteurs, cartes électroniques, matériels électriques divers et batteries avec Ag, Cd, Li, Mn, Ni, Pb, Zn), se trouvent aussi dans nos poubelles sous forme de produits les plus usuels. Du fait de la réduction de volume impliquée par la combustion, ils se retrouvent concentrés en quantité non négligeable dans les scories alors qu'ils représentaient une faible quantité dans les produits de départ.

Element	Component in
<i>Lithophile elements</i>	
Li	Building materials, glasses, ceramics, alloys, steels, electronics, medicines, batteries, blood
Be	Alloys, fireproofs
Na	Building materials, organics, papers, glasses, foods, rubbers, leathers, inks, galvanizing, alloys, medicines, textiles, soaps, soap powders, photography, fuels, fertilizers, plant materials
Mg	Building materials, organics, papers, alloys, steels, fireproofs, galvanizing, textiles, medicines, pyrotechnics, fertilizers
Al	Building materials, papers, ceramics, films, devices, tins, fireproofs, alloys, steels, conductors, plastics, fatty acids, lubricating oils
K	Building materials, organics, papers, glasses, foods, textiles, leathers, batteries, soaps, inks, alloys, galvanizing, medicines, photography, fertilizers
Ca	Building materials, organics, fillers, papers, glasses, steels, alloys, textiles, leathers, plastics, medicines, fertilizers, pesticides, plant materials
Rb	Building materials, electronics, lamps, thermometers, lubricating oils, food remains
Sr	Clay materials, steels, alloys, rubbers, plastics, pyrotechnics, electronics, lamps, glasses, optics, ceramics, foods, lubricating oils
Y	Alloys, steels, electronics, fireproofs, glasses, ceramics
Zr	Building materials, abrasives, glasses, ceramics, fireproofs, electronics, steels, alloys, devices, pyrotechnics, textiles, pigments
Nb	Alloys, ceramics, electronics, lamps, superconductors, magnets, fireproofs, glasses, pipes
Mo	Alloys, steels, devices, solar batteries, electronics, lamps, papers
Tc	Superconductors, alloys
Cs	Building materials, electronics, optics
Ba	Building materials, papers, organometallics, glasses, textiles, ceramics, leathers, paints, plastics (PVC), steels, alloys, pigments, electronics, lamps, pyrotechnics, medicines, optics, lubricating oils
REE	Building materials, glasses, ceramics, electronics, superconductors, TV sets, magnets, optics, batteries, steels, alloys, devices, fuels, lamps, fireproofs, pigments, fertilizers
Hf	Alloys, electronics, lamps
Ta	Electronics, lamps, devices, alloys, thermometers
W	Alloys, steels, electronics, lamps
Re	Electronics, lamps, alloys, thermometers, fireproofs
<i>Chalcophile elements</i>	
Cu	Alloys, steels, electronics, organometallics, conductors, papers, printing materials, paints, plastics, galvanizing, building materials, fungicides, plant materials, chicken plasma
Zn	Organometallics, alloys, printing inks, papers, vulcanization, rubbers, plastics, batteries, surface metal coatings, galvanizing, pigments, semiconductors, pesticides, medicines, food remains, chicken plasma
Ga	Semiconductors, solar batteries, alloys, thermometers, solders, mirrors, lamps, glasses
Ge	Electronics, semiconductors, optics, alloys, fibres, medicines
As	Clay materials, organometallics, paints, medicines, pesticides, electronics, semiconductors, cosmetics, glasses, alloys, solar batteries, lamps, leathers, orchard leaves, sulphuric acid
Se	Electronics, semiconductors, cables, glasses, rubbers, steels, pigments, ceramics, lubricating oils, pesticides, pharmaceuticals, photography, medicines, soaps
Cd	Plastic stabilizers, papers, organometallics, paints, pigments, solar panels, batteries, printing inks, galvanizing, alloys, solders, surface metal coatings, textiles, semiconductors, glazed ceramics

Tabl. 2A - Sources possibles d'éléments majeurs et traces dans les OM.

Element	Component in
<i>Chalcophile elements</i>	
In	Alloys, solders, jewelry, amalgam, electronics, semiconductors
Sn	Organometallics, plastic stabilizers, tins, solders, surface metal coatings, alloys, semiconductors, devices, glasses, pesticides, pigments, lubricating oils
Sb	Plastics, alloys, electronics, semiconductors, batteries, rubbers, pigments, textiles, cables, surface metal coatings, glasses, pyrotechnics, medicines
Te	Steels, alloys, thermometers, glasses, electronics, semiconductors, devices
Hg	Batteries, thermometers, pyrotechnics, plastics (PVC), fungicides, medicines, lamps, herbicides, alloys, galvanizing, pigments, paints, electronics, fluorescent tubes, fish remains
Tl	Electronics, semiconductors, optics, glasses, fuels, lamps, alloys, thermometers, plant materials, biological tissues
Pb	Organometallics, plastics, pipes, paints, pigments, alloys, papers, cardboards, rubbers, batteries, printing inks, glazed ceramics, amalgam, electronics, cables, solders, surface metal coatings, galvanizing, glasses, fuels, food remains, blood
Bi	Alloys, steels, magnets, glasses, surface metal coatings, pharmaceuticals
Po	Alloys
<i>Siderophile elements</i>	
Sc	Electronics, alloys, glasses, ceramics
Ti	Building materials, papers, alloys, devices, fillers, paints, pigments, organometallics, plastics (PVC)
V	Steels, alloys, electronics, superconductors, textiles, varnishes, rubbers, ceramics, glasses, medicines
Cr	Cardboards, papers, glasses, paints, pigments, leathers, alloys, steels, electronics, surface metal coatings, galvanizing, fireproofs, plastics
Mn	Steels, alloys, batteries, glasses, resins, pigments, galvanizing, devices, fuels, textiles, pesticides, fungicides, fertilizers, laying meals, fatty acids
Fe	Steels, alloys, building materials, devices, magnets, electronics, batteries, pigments, conductors, papers, vegetable oils, fatty acids, lubricating oils
Co	Alloys, steels, organometallics, inks, magnets, fuels, pigments, ceramics, glasses, fertilizers
Ni	Alloys, steels, batteries, plastics, pigments, glasses, coins, electronics, devices, surface metal coatings, magnets, vegetable oils
<i>Non-metal elements</i>	
H	Organics, papers, plastics, rubbers, resins, organic paints, textiles, inorganic materials, galvanizing, medicines, pesticides, soaps, fertilizers
B	Organics, papers, inks, abrasives, glasses, textiles, soaps, steels, alloys, electronics, semiconductors, thermometers, lubricating oils
C	Organics, papers, plastics, rubbers, resins, food, building materials, steels, galvanizing, inks, abrasives, fireproofs, pencils, lubricating oils, electronics, lamps, batteries, medicines, fertilizers, pesticides
N	Organics, papers, plastics, rubbers, resins, galvanizing, inks, organic paints, steels, alloys, medicines, fertilizers, pesticides
O	Organics, inorganic materials
F	Organics, plastics, rubbers, resins, building materials, textiles, optics, fuels, glasses, electronics, foods, medicines
Si	Glasses, building materials, fillers, optics, electronics, semiconductors, fireproofs, abrasives, steels, rubbers, solar batteries, alloys, organometallics
P	Organics, plastics, pyrotechnics, rubbers, varnishes, glues, tooth pastes, soap powders, alloys, pesticides, fertilizers, steels, semiconductors, solders, textiles, medicines, pigments, lubricating oils

Tabl. 2B - Sources possibles d'éléments majeurs et traces dans les OM (suite).

Element	Component in
<i>Non-metal elements</i>	
S	Organics, papers, building materials, plastics, rubbers, textiles, leathers, glasses, alloys, batteries, photography, galvanizing, steels, pyrotechnics, pigments, pharmaceuticals, vulcanization, electronics, semiconductors, medicines, pesticides, fertilizers
Cl	Organics, plastics (PVC), resins, rubbers, papers, foods, textiles, leathers, varnishes, paints, building materials, medicines, pesticides, fungicides, herbicides, bactericides, galvanizing, fertilizers, pyrotechnics, oils
Br	Organics, plastics, medicines, pesticides, galvanizing, photography, pigments, fuels
I	Organics, medicines, photography, electronics
<i>Noble elements</i>	
Ag	Surface metal coatings, galvanizing, electronics, batteries, photography, jewelry, solders, alloys, medicines, food remains
Au	Alloys, electronics, coatings, jewelry, solders
Pt	Alloys, electronics, coatings, jewelry, solders, devices, thermometers, fireproofs
<i>Radioactive elements</i>	
Th	Building materials, lamps, fireproofs, alloys
U	Building materials, electronics

Tabl. 2C (fin) - Sources possibles d'éléments majeurs et traces dans les OM (in Vassilev et Braekman-Danheux, 1999).

Ainsi, on peut schématiquement conclure que des éléments comme Al, Ca et Ti proviennent des particules argileuses contenues dans les papiers (Greenberg *et al.* 1978) et que ces derniers constituent des sources notables en métaux, en alcalino-terreux et métaux lourds (Campbell, 1976) : Fe, Pb et Zn pour les magazines et Ba, Cr, Cu, Mg et Mo pour divers types de papier (emballages, cartons...). A ce panorama viennent s'ajouter les « matières plastiques » qui, outre la particularité d'être une des sources majeures de chlore (pour le PVC, Brunner et Ernst, 1986), contiennent aussi des éléments majeurs et des métaux lourds : le polyéthylène avec Al, Ca, Mg, Ti, Zn, le polypropylène avec Al, Ca, Mg, Na, Si, Ti, Zn, le chlorure de polyvinyle avec Ca, Cl, Pb, Sn, Zn, le polystyrène avec S et les plastiques mélangés avec Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Cl, Cr, Cu, F, Fe, Hg, K, Mn, Na, Ni, P, Pb, S (Brandrup, 1996 ; Mark, 1996).

Enfin, les particules de métaux contribuent également d'une manière significative à l'enrichissement de nos ordures ménagères en éléments métalliques tels que Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Nb, Ni et V.

Pour le mercure n'ayant pas assez de recul, les données possédées datent des années 1990, il n'est pas possible d'affirmer que plus de 50 % du total du mercure soit encore attribuable aux piles. D'autres sources peuvent, en effet, encore contribuer au bilan : les fongicides, les peintures, les thermomètres, les composants électroniques et les tubes fluorescents peuvent être, en partie, responsables des pollutions (Reimann, 1986).

Pour compléter cette revue synthétique, une compilation concernant les sources des éléments réfractaires et des métaux lourds présents dans les produits usuels est fournie dans le tableau 2 (Vassilev et Braekman-Danheux, 1999).

## 1.2. LES DIFFÉRENTS TYPES DE FOURS

Actuellement, en France, la plupart des Unités d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM) sont équipées de *fours classiques*, rotatifs ou à grille. De nouvelles technologies, issues de la combustion du charbon pour la production d'électricité, les *fours à lit fluidisé* montrent un timide développement (5 UIOM), alors qu'au Japon, dès 1991, plus de 43 % du tonnage des résidus urbains étaient déjà traités par cette technique (Le Goux et Le Douce, 1995).

### 1.2.1. Les fours rotatifs et oscillants

Les fours tournants sont constitués d'un cylindre légèrement incliné facilitant, d'une part, le contact entre l'air de combustion et le déchet, et d'autre part, l'extraction par gravité des mâchefers, grâce à la pente et la rotation imprimée au cylindre (fig. 2). En fonction d'adaptation technologique, on imprime au four une rotation complète (four rotatif) ou un mouvement oscillant (four oscillant). Le temps de résidence qui est un facteur très important pour une combustion complète des déchets sera, dans le cas des fours tournants, réglé par la vitesse de rotation du four et son inclinaison.

Des variantes peuvent être apportées au four cylindrique (four CYCLERGIE-LBI) en proposant un four à section conique. Cette dernière aura pour effet de diminuer le pas d'avancement des cendres en améliorant la combustion afin d'obtenir un mâchefer de meilleure qualité.

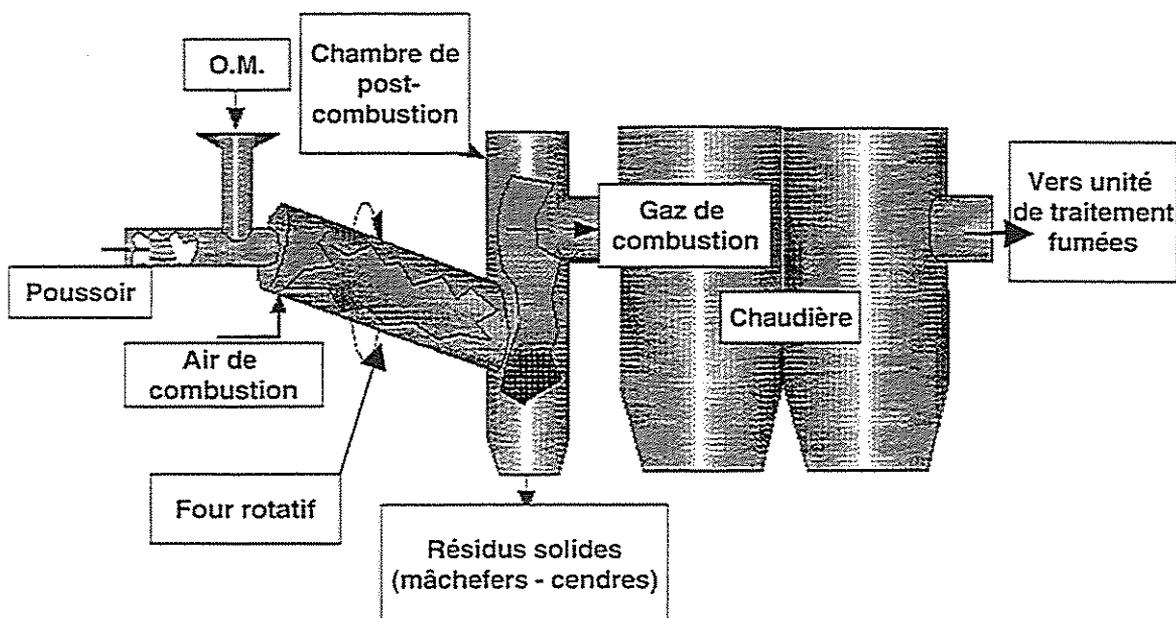


Fig. 2 - Schéma de principe d'un four tournant (d'après Pantaloni et Tadriss, 1996).

Le principal avantage des fours tournants est la qualité du brassage par rotation qui provoque un retournement périodique des produits incinérés. L'introduction de l'air par

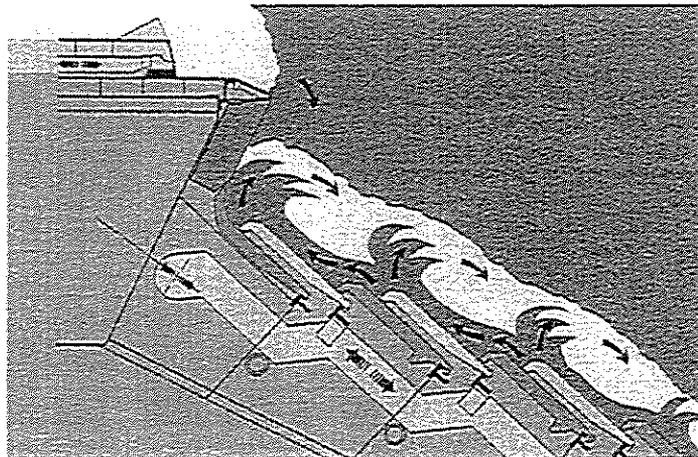
l'intermédiaire de buses réparties dans tout le lit de déchets permet d'assurer une combustion optimale. Cette technique présente, outre l'avantage de réduire le temps de séjour des déchets dans le four, la possibilité de traiter des OM avec des PCI variables grâce au contrôle du temps de séjour par la vitesse de rotation du four.

Ces fours, qui présentent de bonnes performances, ont toutefois un certain nombre de points faibles :

- la limitation des volumes traités (introduction des OM par poussoir) ;
- l'évacuation des MIOM à des températures élevées (300 à 500 °C) ;
- les importants chocs thermiques subis par la chambre de combustion (les parois de la chambre sont alternativement au contact de couches de déchets à 100 °C et des gaz de combustion à 800° voire 1 000 °C) ;
- un envolement important de particules dans les fumées à cause de l'attrition des déchets.

### 1.2.2. Les fours à grille

Dans ces types de fours, le brassage des OM nécessaire à l'optimisation de la combustion est assuré par le mouvement de grilles (fig. 3). Cette technique est la plus répandue dans le monde car performante et fiable. Dans ces installations, la capacité par unité est importante et ces usines fonctionnent en continu 24 h sur 24 h.



*Fig. 3 - Grille Martin, effet de brassage et d'avancée des produits en cours de combustion : mouvement de recul et de retournement de la couche de combustible (d'après Le Goux et Le Douce, 1995).*

Les fours se composent en général d'une ou de plusieurs grilles et d'une chambre de combustion. Les OM sont introduites dans une trémie d'alimentation et descendent dans

une goulotte (fig. 4) qui est isolée de la chambre de combustion par un opercule d'isolation assuré par un bouchon de déchets évitant ainsi toute remontée du feu. L'alimentation du four est assurée par des poussoirs à cycles de mouvements alternatifs et contrôlés. Un ensemble de ventilateurs assure l'injection d'air primaire sous la grille et d'air secondaire au-dessus.

Les OM à la base de la goulotte sont portées à 100 °C. C'est dans cette zone que s'effectue la phase de séchage de la charge qui sera ensuite poussée sur les grilles et portée à une température qui ne doit pas excéder 900 °C. Cette température est considérée comme optimale. Au-delà, vers 1 200 °C, apparaît un « ramollissement » des substances minérales donnant des cendres « collantes ».

L'évacuation des scories se fait en base de four par un extracteur mécanique à chaîne ou à poussoir. Les scories sont le plus souvent refroidies par l'eau contenue dans l'extracteur qui assure, de ce fait, une étanchéité hydraulique de l'unité de combustion, puisque le four est toujours en légère dépression.

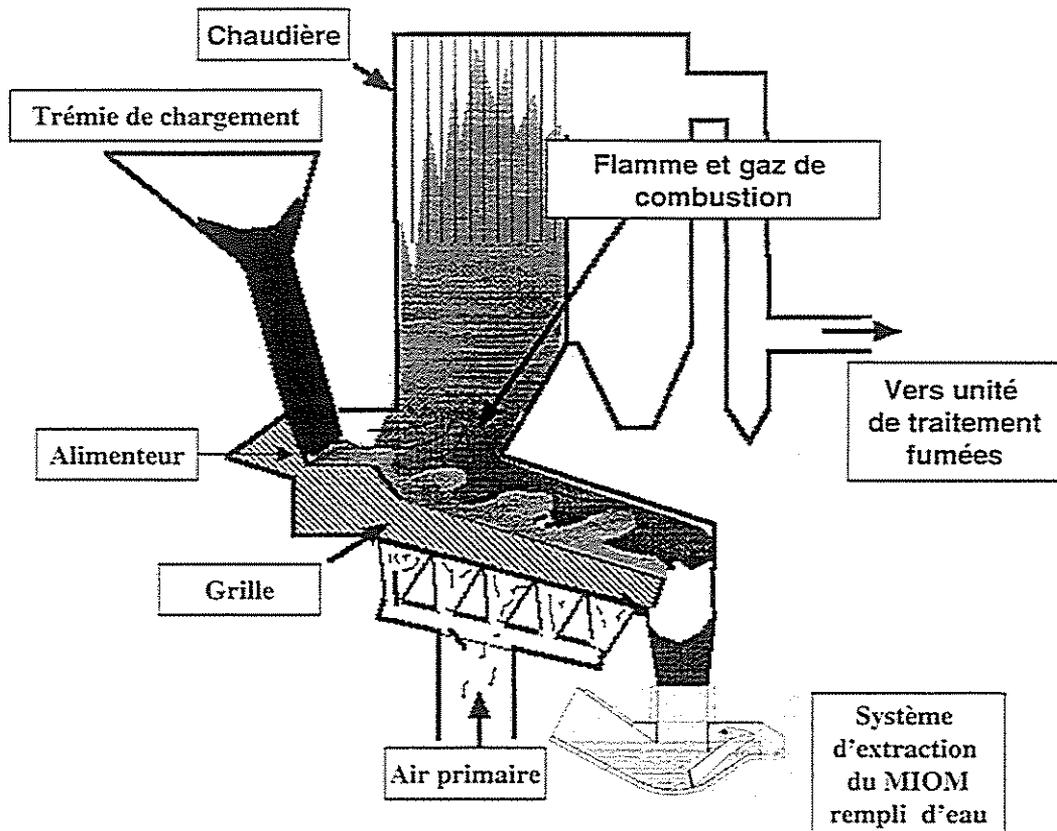


Fig. 4 - Schéma de principe d'un four à grille (d'après Pantaloni et Tadriss, 1996).

Sous la grille se trouve un ensemble de caissons permettant la récupération des éléments fins passant à travers les interstices des barreaux de la grille. Ces éléments sont évacués mécaniquement vers l'extracteur à scories.

### 1.2.3. Les fours à lit fluidisé (LF)

En France, cette technologie est apparue dans le domaine du déchet depuis une dizaine d'années avec actuellement cinq unités fonctionnelles. Le procédé remonte aux années 1920 et a été développé dans le cadre de la gazéification du charbon. Les lits fluidisés, en tant que système de combustion, sont apparus dans les années cinquante. Appliquée au grillage des minerais, puis à l'incinération des boues urbaines et à la combustion du charbon, cette technologie a été progressivement adaptée aux ordures ménagères. La plupart des lits fluidisés pour la combustion des OM sont exploités au Japon où les critères de la collecte sont très différents de ceux de l'Europe.

Dans les systèmes à lit fluidisé, l'air primaire de combustion est soufflé vers le haut à travers la couche de solides constituant le lit, jusqu'au « bouillonnement » des particules et la création d'une masse plus ou moins dense en suspension dite « fluidisée ».

Le lit fluidisé est composé d'un mélange de « sable » renouvelé plus ou moins régulièrement, de cendres, de particules réfractaires ou formées au cours de la combustion, et de déchets en cours de gazéification : 99 % de « sable » et d'inertes pour 1 % de matière combustible. Quand l'interface lit/gaz est bien différencié, on parle de lit dense (vitesse de fluidisation comprise entre 1 et 2 m par seconde). Quand la vitesse devient élevée (4 à 5 m seconde), on parle d'un lit circulant ou jaillissant.

Pour ce type de four, les températures optimales de fonctionnement dans le lit sont comprises entre 400 et 850 °C voire 1 000 °C. Pour atteindre une température de 850 °C dans le foyer, il est nécessaire d'avoir des déchets ayant un PCI suffisant et de bien contrôler les paramètres de combustion. On peut, par exemple, réchauffer l'air injecté.

Les principaux avantages des LF sont :

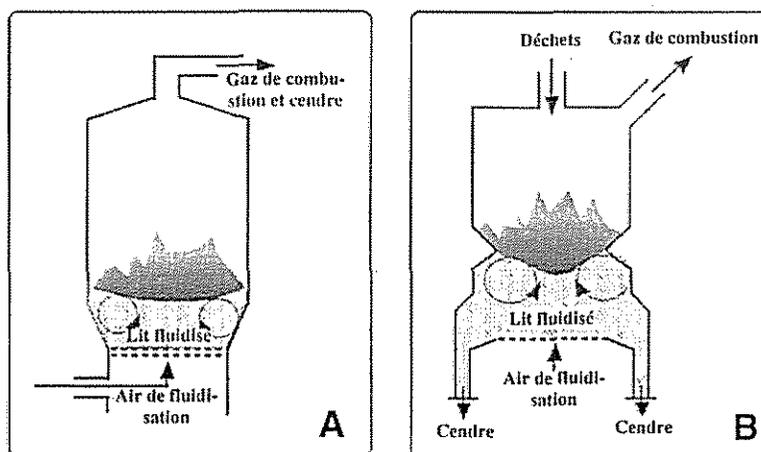
- la relative facilité de conception et la facilité de maintenance ;
- l'absence de pièces mécaniques dans le foyer ;
- l'efficacité de la combustion (absence d'imbrûlés) ;
- la compacité de l'ensemble four-chambre de postcombustion - chaudière pour certaines technologies ;
- une large gamme de déchets ;
- une meilleure récupération potentielle de la chaleur ;
- la possibilité d'injecter directement dans le foyer du calcaire [ $\text{CaCO}_3$ ] ou de la dolomie [(Mg, Ca)( $\text{CO}_3$ )<sub>2</sub>] pour réduire les émissions  $\text{SO}_2$  et HCl.

**a) Les lits fluidisés denses (LFD, fig. 5A)**

Les premières expériences de combustion en lit dense d'ordures ménagères ont été testées sur quelques installations. La plupart des problèmes constatés ont été depuis résolus :

- une température du lit hétérogène avec des points chauds liés au nombre de points d'introduction de combustible entraînant un « collage », alors que cette dernière doit être homogène des particules ;
- l'apparition d'imbrûlés gazeux dans l'évacuation des fumées en raison de températures hétérogènes dans la chambre de postcombustion ;
- une érosion/corrosion importante des éléments constitutifs du four ;
- la difficulté d'extraire les matériaux inertes non fluidisables du lit.

C'est dans le cadre de la correction de tous ces aléas que la conception des lits denses a été reprise dans le projet L4F (fig. 6).



**Fig. 5 - Incinérateurs à lits fluidisés dense (A) et rotatif (B). Schémas de principe (d'après Pantaloni et Tardist, 1996).**

Il est possible pour les LF d'améliorer la combustion par une meilleure recirculation des matières solides en suspension au sein du lit, en optimisant la géométrie de la base de la chaudière et l'injection des gaz nécessaires à la fluidisation, on obtient alors un lit fluidisé rotatif (fig. 5B).

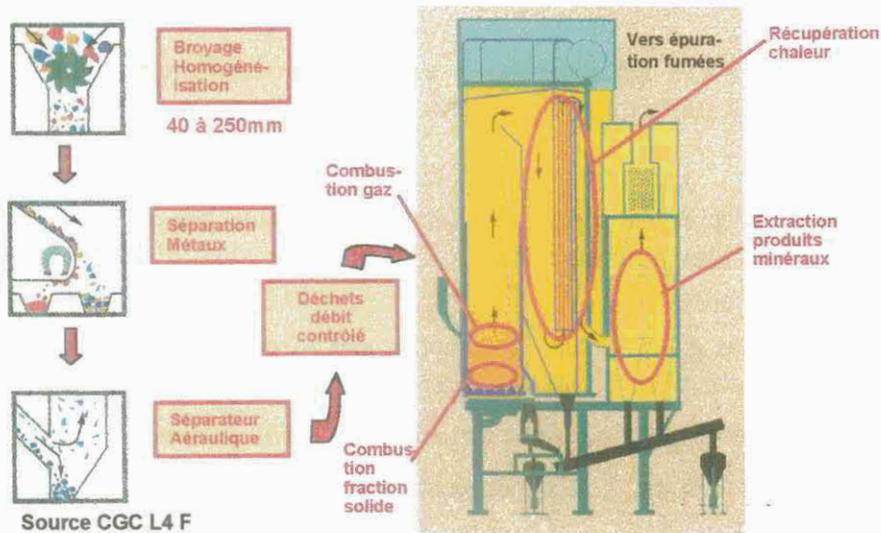


Fig. 6 - Principe du lit fluidisé dense (LFD) de type L4F (Compagnie Générale de Chauffage).

### b) Les lits fluidisés circulants (LFC)

Les lits fluidisés circulants appliqués aux déchets sont de conception plus récente (fig. 7). Ils sont caractérisés par une vitesse d'introduction de l'air plus élevée (4 à 8 m/s), et par un taux important d'envolement de particules.

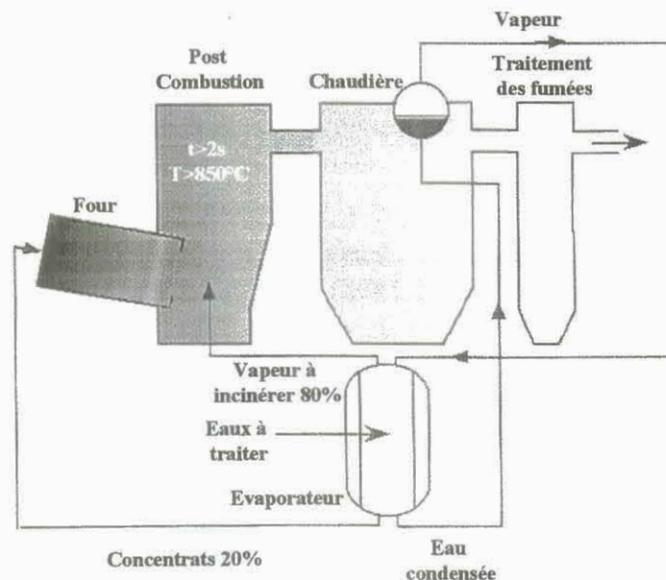


Fig. 7 - Incinérateur à lit fluidisé circulant. Schéma de principe (d'après Pantaloni et Tardist, 1996).

Les meilleures performances sont obtenues en adaptant la granulométrie du combustible à la granulométrie du ballast (sable) permettant une fluidisation homogène des particules. Ainsi, une préparation des produits à incinérer par broyage pour homogénéiser les produits à incinérer et obtenir une granulométrie inférieure à 80 mm est souhaitable.

### 1.3. ALIMENTATION DES FOURS

En fonction de la nature des fours, *fours classiques* (rotatifs ou à grille) et *fours à lit fluidisé*, les ordures ménagères avant incinération devront subir des préparations plus ou moins élaborées.

Alors que la tendance actuelle est encore d'introduire directement les OM dans les fours, un certain nombre d'opérations est prévu pour préparer les déchets avant l'enfournement afin d'assurer une meilleure maîtrise du procédé.

En ce qui concerne les *fours classiques*, les monstres<sup>4</sup> sont, soit enlevés s'ils ne présentent pas d'intérêt pour l'incinération (machines à laver), soit broyés s'ils en présentent un (sommiers). Mise à part cette préparation sommaire, on peut considérer que les fours classiques acceptent les OM tout venant.

Pour les fours à lit fluidisé qui nécessitent des granulométries calibrées et l'absence d'objets non « fluidisables », une préparation des OM est nécessaire. Elle comprend une phase d'homogénéisation des déchets par broyage, puis éventuellement une extraction des métaux ferreux et non ferreux et une élimination des éléments lourds par séparateur aéraulique. Ainsi, seules des OM traitées, présentant une granulométrie relativement calibrée, seront introduites dans le four.

### 1.4. EXTRACTION DES PRODUITS APRÈS INCINÉRATION

Dans la plupart des *fours classiques*, l'évacuation des scories à l'extérieur du four se fait au moyen d'un extracteur de type pousoir ou chaîne. Après extraction, les mâchefers sont usuellement éteints et refroidis dans l'eau qui assure l'étanchéité hydraulique du four. Aux mâchefers classiques peuvent être mélangées les cendres qui passent à travers la grille, les scories sous chaudière récupérées dans des caissons prévus à cet effet et, éventuellement, les cendres obtenues sous cyclone. Le produit final obtenu est donc humide avec des taux pouvant varier de 18 à 30 %.

Dans le cas des *fours à lit fluidisé*, la récupération des mâchefers secs se fait en base du four par l'intermédiaire de vis à double enveloppe. Les vis sont refroidies par un circuit externe d'eau.

---

<sup>4</sup> Monstre : objet d'une laideur repoussante, ici objet encombrant n'ayant plus aucune utilité domestique.

Le parallèle entre les produits solides issus des *fours classiques* et les produits solides issus *fours à lit fluidisé* est délicat. Si on compare le pourcentage de mâchefers par rapport aux cendres, les proportions pour les premiers sont de 90 % à 95 %, alors que pour les seconds, elles sont autour de 40 % (50 à 60 % des inertes partis dans les fumées sont récupérés dans les cyclones et les électrofiltres). La granulométrie des deux types de MIOM est différente et les MIOM issus de LF sont en général exempts d'imbrûlés.

Dans certains cas, comme dans les lits fluidisés rotatifs, les mâchefers (« inertes ») sont représentés par les produits réfractaires à la combustion, débris de briques, morceaux de céramique, verre alimentaire accompagnés d'une faible quantité de cendres de combustion. Certains de ces produits peuvent présenter des avantages pour une valorisation éventuelle.

## 2. Nature physico-chimique des MIOM

### 2.1. CHIMIE DU SOLIDE

Les caractéristiques chimiques des mâchefers varient dans le temps et l'espace. Elles sont, par exemple, dépendantes du procédé d'incinération, de la nature du refroidissement à la sortie du four, et de la composition des ordures incinérées (fig. 8). Cette dernière qualité étant très liée à la gestion aval des ordures ménagères, tri partiel, tri sélectif, il est évident que toute intervention et que toute orientation dans le plan de gestion aura une influence sur la qualité chimique et donc géotechnique des MIOM produits.

Cette composition, comme cela sera abordé par ailleurs, est déterminante autant pour sa valorisation que sa mise en décharge. S'il est important de connaître les éléments chimiques contenus, l'appréhension de leur répartition au sein des phases minérales est essentielle pour prévoir les dangers potentiels pour l'environnement.

Typiquement, plus de 50 éléments sont en quantité nécessaire et suffisante pour être détectables dans les mâchefers. En général, ils peuvent être classés en trois catégories selon leur importance massique (tabl. 3) :

- les constituants majeurs (plus de 1%<sup>5</sup>), oxygène, silicium, fer, calcium, aluminium, sodium, potassium, carbone organique, carbone minéral ;
- les constituants mineurs (de 1 % à 1 000 ppm), magnésium, titane, chlore, manganèse, baryum, cuivre, plomb, chrome ;
- les éléments en traces (moins de 1 000 ppm), étain, antimoine, vanadium, molybdène, arsenic, sélénium, nickel, cobalt, cadmium, mercure, bore, brome, iode...

Malheureusement, les différentes sources compilées montrent que des quantifications sur la globalité des éléments sont extrêmement rares : les analyses ne sont pas données, ou présentées sous formes de diagrammes, ou encore incomplètes car les auteurs ne se sont intéressés qu'aux métaux lourds.

---

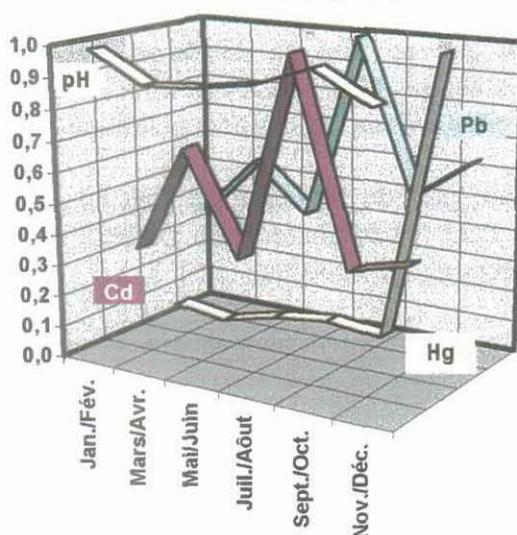
<sup>5</sup> 1% = 10 000 ppm ou 10 000 mg/kg.

Elément	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	Cl	Zn	Cu	Pb	Cr	Ni	Cd	As	Tl	Hg
Unité	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
N	9	9	9	9	27	9	21	21	21	21	21	21	19	18	18
$\bar{x}$	55,57	10,22	14,39	7,58	1,82	1,59	2224	1178	2254	433	212	17	11	14	14,3
$\sigma$	5,89	2,77	1,52	1,76	0,65	0,87	810	383	2314	127	56	11	8	10	29,2
$x_{max}$	64,00	15,00	16,80	11,00	3,24	3,40	4693	1860	1090	636	280	41	36	36	111,0
$x_{min}$	48,00	7,00	12,90	5,00	1,00	0,25	1246	303	542	55	35	2	2	1	0,2
Coef. Var.	11	27	11	23	37	55	36	32	103	29	46	64	78	74	204

Tabl. 3 -MIOM : paramètres statistiques élémentaires. Clés : n, nombre de valeurs utilisées pour les calculs ;  $\bar{x}$  moyenne ;  $\sigma$ , écart type ;  $x_{max}$  et  $x_{min}$ , maximum et minimum ; Coef. Var. =  $(\bar{x} / \sigma) * 100$ . (Damien, 1994 ; Freyssinet et al., 1998 ; Piantone et al., 1999).

	Max	Min
pH	10,6	9,5
Cd	4,5	1,4
Hg	4,5	0,2
Pb	3800	1400

Usine de Amagerforbraending  
(Danemark)



	Max	Min
pH	9,5	9
Cd	7,1	1,5
Hg	0,6	0,3
Pb	2600	1500

Usine de Vestforbraending  
(Danemark)

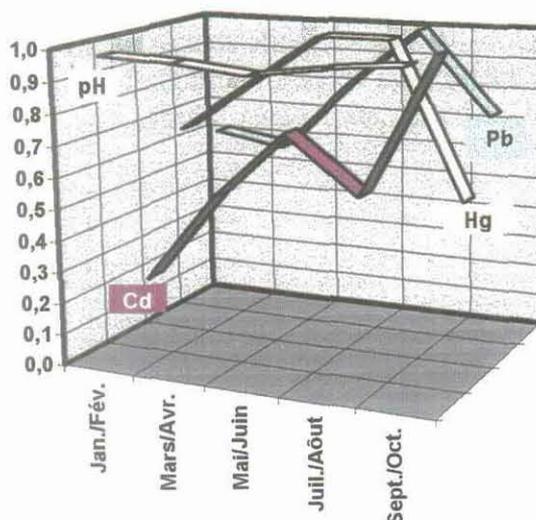


Fig. 8 - Exemples de variations impliquées par la variabilité saisonnière du gisement OM. Les métaux sont déterminés après attaque partielle à l'acide nitrique (d'après Dalager et al., 1995).

En ce qui concerne les éléments majeurs, les mâchefers sont très peu différents des matériaux courants de l'écorce terrestre. Ils ont été souvent comparés aux roches volcaniques<sup>6</sup> (Pfang-Soltz et Schneider, 1995 ; Eusden *et al.*, 1999). Leur composition moyenne varie depuis les basaltes (moins de 52 % de SiO<sub>2</sub>) aux dacites (moins de 70 % de SiO<sub>2</sub>, autour de 65 %).

Ils s'en démarquent surtout par leurs teneurs en éléments traces : *i.e.* les métaux lourds provenant des OM qui sont « reconcentrés » par les procédés thermiques qui ne conservent que 25 % du poids originel des ordures ménagères tout en diminuant leur volume de 90 %.

Outre du carbone minéral graphite et/ou graphitoïde et des imbrûlés organiques communs, le mâchefer contient également certains composés qui peuvent présenter un danger pour l'homme et son environnement. Les principales molécules ou groupes de molécules organiques dont la toxicité est reconnue sont les suivants :

- les PCDD (Polychlorodibenzo-p-dioxines) ;
- les PCDF (Polychlorodibenzo-p-furanes) ;
- les CB (Chlorobenzènes) ;
- les CP (Chlorophénols) ;
- les PCB (Polychlorobiphényles) ;
- les HAP (Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques).

## 2.2. MINÉRALOGIE

### 2.2.1. La constitution des MIOM

La constitution des MIOM est en règle générale binaire, représentée par :

- une phase peu dense scoriacée (très bulleuse) ;
- une phase « vitreuse » provenant de la démixtion<sup>7</sup> d'un liquide dérivé de la fusion de la fraction minérale contenue dans les matières incinérées (fig. 9 A, B, C).

La phase scorie a un aspect vitreux, elle est généralement de couleur noirâtre. Elle englobe les « impuretés » ou phases minérales reliques. Elle est en général plus riche en soufre (sulfures et sulfates) et en calcium (chaux) que les verres de fusion.

La phase vitreuse est constituée de verres silico-sodo-calciques alumineux plus ou moins ferrifères. Elle est beaucoup plus dense que la phase scorie et contient souvent des minéraux néoformés aux contours limités par des formes cristallines normales

<sup>6</sup> Roches volcaniques : roches issues des parties profondes de l'écorce terrestre produites par fusion, elles sont classées en fonction de leur teneur en silice (basalte, dacite...).

<sup>7</sup> Extraction d'un liquide par fusion de plusieurs solides dont les composants chimiques se mélangent.

(automorphes). Parfois les minéraux aciculaires sont creux ou dendritiques (texture spinifex<sup>8</sup>, fig. 9 D) témoignant d'une cristallisation très rapide à partir d'un liquide. A l'échelle de la lame mince ( $\approx 8 \text{ cm}^2$ ) la chimie de la phase vitreuse est homogène, contrairement à celle de la scorie (fig. 9 A) qui est très hétérogène.

### 2.2.2. Les phases minérales reliques

Les phases minérales reliques se distribuent selon trois grandes classes : le verre alimentaire qui constitue pour certains mâchefers la phase résiduelle dominante, les débris et pièces métalliques diverses (fer, alliages divers, bronze, aluminium, cuivre...) et les fragments dits lithiques<sup>9</sup>. Ces fragments sont surtout issus de sables provenant du nettoyage des rues et des caniveaux, mais des apports provenant de déchets de démolition demeurent toujours possibles. Leur identification en tant que minéral relique demeure délicate, pour certains elle s'établit sur la forme du minéral, la nature de son environnement et son caractère plutôt incongru : un grain de quartz à bords déchiquetés dans un liquide de fusion, la présence de paillettes de micas accompagnées de quartz dans une scorie, de feldspaths parfaitement maclés... Le quartz est souvent signalé comme appartenant à ce groupe, certains feldspaths, la biotite, l'olivine, certains pyroxènes (Eusden *et al.*, 1999), bien que pour ces deux dernières phases leur présence est aussi relevée dans les minéraux néoformés lors de la fusion provoquée par la combustion.

### 2.2.3. Les phases minérales et les verres de haute température (tabl. 4)

Pour faciliter la clarté de la description des mâchefers, une distinction sera faite entre les phases de haute température et les phases secondaires de basse température qui se forment dès l'extinction du résidu. La limite entre phases de haute température et phases de basse température est parfois difficile à trancher. Les exemples de l'anhydrite et de la zincite illustrent parfaitement ce propos.

Alors que l'anhydrite est généralement classée comme un minéral sédimentaire, donc de basse température, ce minéral est parfois associé aux minéraux de haute température comme les feldspaths des roches magmatiques où le sulfate peut être piégé sous forme d'inclusions. Il en est de même pour la zincite que l'on a souvent signalé comme minéral primaire dans des scories de procédés pyrométallurgiques et comme minéral secondaire dans les MIOM.

Les données issues de la bibliographie permettent de relever plus d'une cinquantaine de phases minérales identifiées comme phases primaires dans les MIOM (tabl. 4) et il est très peu probables que toutes aient été identifiées. A l'exception des alliages, de certains corps purs comme Si, d'alliages Si-Al, Al-Fe-Si, (fig. 10B), de phosphures et de silicates

<sup>8</sup> Spinifex : minéral à structure squelettique disposée selon son réseau cristallographique marquant une croissance très rapide à partir d'un verre soumis à un refroidissement très rapide.

<sup>9</sup> Lithique : qui contient des débris de roches (cristallines en général) reconnaissables en tant que telles ; pour un MIOM un débris lithique concerne tout minéral réfractaire provenant d'un apport .

de métaux, les minéraux de haute température sont pour la plupart présents ou ont leur équivalent minéralogique dans le milieu naturel.

Ces phases minérales peuvent être grossièrement classées selon leur nature en **cinq** grands groupes. Le **groupe des oxydes** est toujours bien représenté (spinnelle et/ou oxyde de fer), il recouvre les oxydes simples ( $AX$ ,  $AX_2$ ) et les oxydes multiples ( $AB_nX_n$ ,  $1 < n \leq 7$ ). Les **silicates** (minéraux à base de silicium) sont toujours présents avec des expressions minéralogiques extrêmement variables, dépendantes de la chimie originelle du matériau, des conditions locales de rédox et de température. Il regroupe les minéraux à structure d'olivine (*s.l.*), les minéraux du groupe des pyroxènes (fig. 9D), des amphiboles, des feldspaths, des mélilites (fig. 10A), les polymorphes de la silice (quartz, cristoballite et tridymite), des silicates réputés de haute température (wollastonite, mullite, cordiérite) et divers silicates de métaux (correspondant à des minéraux synthétiques pour la plupart).

Les groupes des **sulfates** et les **sulfures** qui témoignent d'une fugacité en soufre non négligeable et de conditions rédox variables et enfin les **halogénures** correspondant aux combinaisons du chlore avec des cations divers. Bien que souvent listés avec les minéraux issus de la combustion des déchets, sulfates et chlorures sont, pour certains, l'expression de cristallisations qui se produisent lors de la descente des matériaux vers l'extracteur ou lors de la trempe.

Des **phosphates** sont aussi présents dans les mâchefers. Il peuvent être de haute température mais aussi des reliques provenant de la calcination des os.

TYPE	Nom du Minéral	Formule chimique	Formule structurale type	Substitutions possibles
OXYDES	Périclase		$M^{2+}O$	$M^{2+} = Cd, Fe, Mg, Mn, Ni$
	Périclase	MgO		
	Wustite	FeO		
	Zincite	ZnO	$M^{2+}O$	$M^{2+} = Zn, Mn^{2+}$
	Pérowskite		$ABO_3$	$A = Ca, Ce, Na, Sr; B = Nb, Ti, Fe$
	Pérowskite	CaTiO <sub>3</sub>		
	Spinelles		$AB_2O_4$	$A = Co, Cu, Fe^{2+}, Ge, Mg, Mn^{2+}, Ni, Ti, Zn;$ $B = Al, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn^{3+}, Ti, V^{3+}$
	Magnétite	FeFe <sup>3+</sup> 2O <sub>4</sub>		
	Hercynite	Fe <sup>2+</sup> (Cr <sup>3+</sup> )2O <sub>4</sub>		
	Chromite	Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> )2O <sub>4</sub>		
	Ulvöspinelle	Ti(Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
	Hercynite	Fe <sup>2+</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
	Franklinite	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		
	Jacobsite	(Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mg)(Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup> )2O <sub>4</sub>		
	Oxyde de Plomb (Massicot /Litharge)	PbO		
Rutile		$M^{4+}O_2$	$M = Ge, Mn, Pb, Si, Sn, Te, Ti$	
Rutile	TiO <sub>2</sub>			
Pseudobroockite	(Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> ) <sub>2</sub> (Ti, Fe <sup>3+</sup> )O <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>			
Chaux (Chaux vive)	CaO			
Hématite		$R_2O_3$	$R = Fe^{3+}, Al, V^{3+}, Cr^{3+}$	
Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Corindon	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Eskolaite	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			

Tabl. 4A - MIOM : Phases minérales reliques et phases minérales néoformées pendant la phase d'incinération et d'extinction (Eighmy et al., 1995 ; Pfang-Sotz et Schneider, 1995 ; Eusden et al., 1999 ; Freyssinet et al., 1998 ; Clozel et al., 1999 ; Bodéan et al., 2000).

TYPE	Nom du Minéral	Formule chimique	Formule structurale type	Substitutions possibles
SILICATES	Olivine		$A^{2+}_2SiO_4$	$A = Fe^{2+}, Ge, Mg, Mn^{2+}, Ni$
	Fayalite	$Fe_2SiO_4$		
	Monticellite (olivine s.l.)	$CaMgSiO_4$		
	Larnite (olivine s.l.)	$Ca_2SiO_4$		
	Pyroxène		$ABZ_2O_6$	$A = Ca, Fe^{2+}, Li, Mg, Mn^{2+}, Na, Zn$ $; B = Al, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn,$ $Sc, Ti, V^{3+}; Z = Al, Si$
	Hedenbergite	$CaFe^{2+}Si_2O_6$		
	Aegyrine	$(Ca, Na)(Fe^{3+}, Mn, Zn)Si_2O_6$		
	Diopside	$CaMgSi_2O_6$		
	Donpeacorite	$MgMnSi_2O_6$		
	Augite	$(Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, Al)_2O_6$		
	Clinoenstatite	$Mg_2Si_2O_6$		
	Johansennite	$CaMn^{2+}Si_2O_6$		
	Ferrosilite	$(Fe^{2+}_2Fe^{2+}_3Si_2O_6)$		
	Pyroxferroïte	$(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca)SiO_3$		
	Amphibole		$A_{(0-10)}B_2Y_5Z_8O_{22}(OH, F, Cl)_2$	$A = Ca, Na, K, Pb ; B = Ca, Fe^{2+},$ $Li, Mg, Mn^{2+}, Na ;$ $Y = Al, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn^{2+},$ $Ti ; Z = Al, Be, Si, Ti.$
	Feldspath		$XZ_4O_8$	$X = Ba, Ca, K, Na, NH_4, Sr, Pb$ $Z = Al, B, Si$
	Albite	$NaAlSi_3O_8$		
Microcline	$KAlSi_3O_8$			
Plagioclase	$Na_{(1-x)}Ca_xAl_{(1+x)}Si_{(3-x)}O_8$			
Néphéline	$(Na,K)AlSiO_4$			
Wollastonite	$CaSiO_3$			
Méililite			$A_2BZSiO_7$	$A = Na, Ca ; B = Al, Be, Mg, Zn ;$ $Z = Al, Si$
Géhlénite	$Ca_2Al(AlSi)O_7$			
Akermanite/Méililite	$Ca_2(Mg, Fe^{2+})Si_2O_7$			

Tabl. 4B - MIOM : Phases minérales reliques et phases minérales néoformées pendant la phase d'incinération et d'extinction.

TYPE	Nom du Minéral	Formule chimique	Formule structurale type	Substitutions possibles
SILICATES	Silicates divers	MgSiO <sub>3</sub> CuMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Pb <sub>5</sub> SiO <sub>7</sub> Pb <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Pb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>		
	Mullite	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>		
	Cordiérite	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>		
	Cristoballite	SiO <sub>2</sub>		
	Tridymite	SiO <sub>2</sub>		
	Quartz	SiO <sub>2</sub>		
	Verres	(Si, Ca, Na, K, Al, Mg, Fe, Ti...)		
SULFATES	Barytine		AXO <sub>4</sub>	A = Ba, Pb, Sr ; X = Cr <sup>6+</sup> , S <sup>6+</sup>
	Anglésite	PbSO <sub>4</sub>		
	Barytine	BaSO <sub>4</sub>		
	Anhydrite	CaSO <sub>4</sub>		
CHLORURES	Chlorure de Plomb	PbCl		
	Nantokite	CuCl		
	Halite	NaCl		
	Chlorure de Zinc	ZnCl <sub>2</sub>		
SULFURES	Pyrrhotite	FeS		
	Pyrite	FeS <sub>2</sub>		
	Chalcosine	Cu <sub>2</sub> S		
	Mattes sulfurées	(Cu, Fe, Zn, Sn...) <sub>x</sub> S <sub>x</sub>		

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) : état de l'art

Tabl. 4C - MIOM : Phases minérales reliques et phases minérales néoformées pendant la phase d'incinération et d'extinction.

TYPE	Nom du Minéral	Formule chimique	Formule structurale type	Substitutions possibles
PHOSPHATES	Apatite		$A_5(XO_4)_3(F, Cl, OH)$	A = Ba, Ca, Ce, K, Na, Pb, Sr ; X = As <sup>5+</sup> , P <sup>5+</sup> , Si <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , C <sup>4+</sup>
	Whitlockite	$Ca_9(Mg, Fe^{2+})H(PO_4)_7$		
	Monérite	$CaHPO_4$		
		$KPb_8NdF_2(PO_4)_6$ $KNaPb_8(PO_4)_6$		
CORPS PURS	Carbone	C		
	Graphite	C		
	Graphitoïde	C		
	Aluminium	Al		
	Silicium	Si		
	Cuivre	Cu		
	Pb métal	Pb		
ALLIAGES		(Cu, Zn)		
		(Pb, Sn, Cu)		
		(Pb, Sn)		
		(Si, Al)		
		(Si, Al, Fe)		
		(Fe, Si, Ti)		
	Taenite	(Ni, Fe)		
	Phosphure	(P, Fe...)		

Tabl. 4D - MIOM : Phases minérales reliques et phases minérales néoformées pendant la phase d'incinération et d'extinction.

En général, oxydes et silicates coexistent dans les liquides qui sont à l'origine de leur formation. Ces liquides silicatés, qui se présentent dans les MIOM sous forme de verres, proviennent de la fusion des matières minérales présentes dans les ordures ménagères. La nature chimique de ces verres est très variable, comme en témoignent les travaux de Eusden *et al.* (1999) qui distinguent deux types de verres : isotropes et opaques. Ces auteurs relèvent, pour les verres opaques, des teneurs en  $\text{SiO}_2$  (élément majeur constitutif) comprises entre 30 et 45 % pour des valeurs en alcalins ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) comprises entre 2 et 8 %, alors que pour les verres isotropes, les valeurs sont respectivement distribuées entre 52 à 70 % et 8 à 15 %.

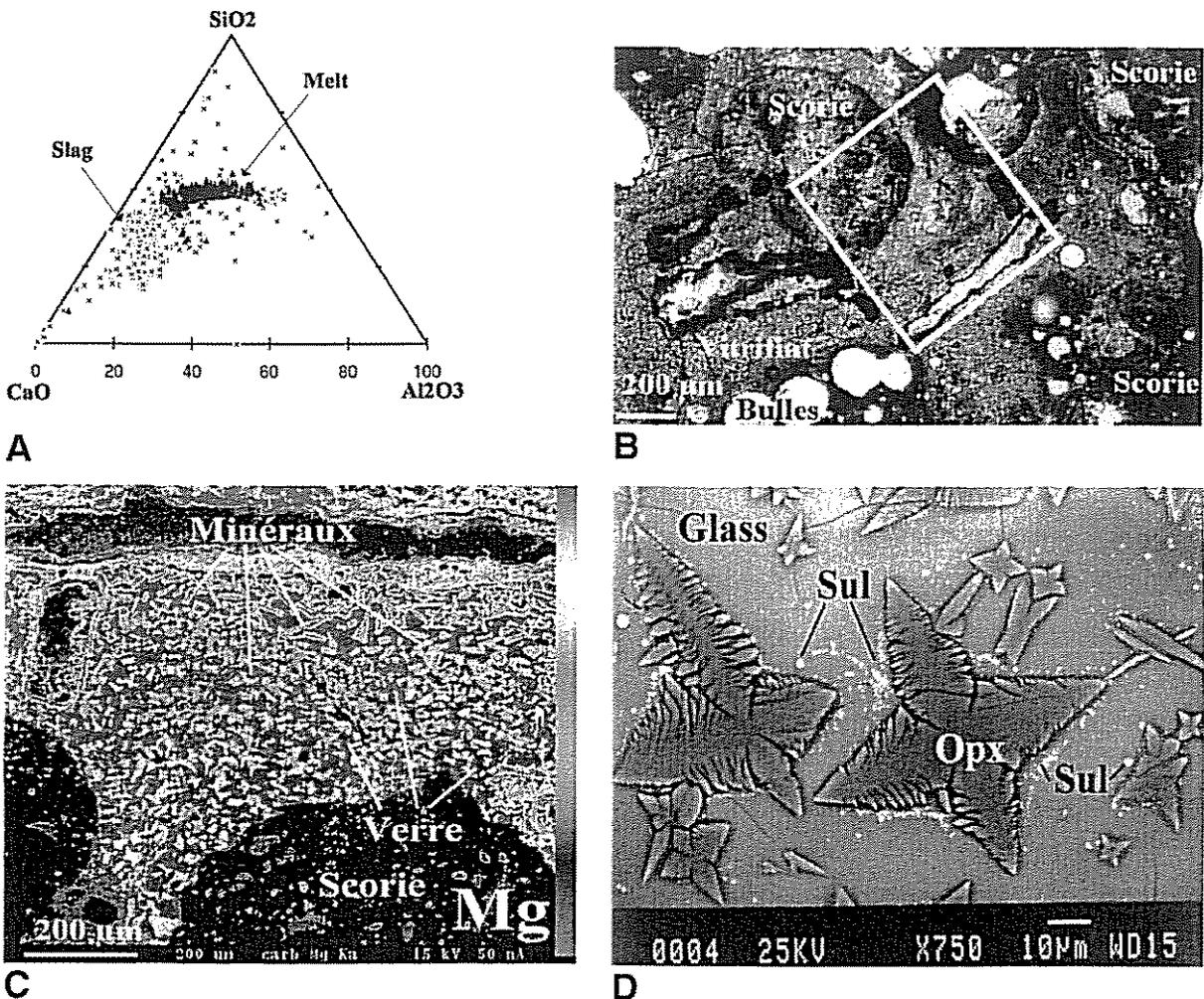


Fig. 9 - (A) Diagramme  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mettant en évidence la variabilité chimique des scories (Slag) vis-à-vis des verres provenant de la fusion des minéraux présents dans les ordures ménagères (Melt); (B) Microphotographie d'une lame mince d'un MIOM présentant la coexistence des deux phases, scories et vitrifiat; (C) Distribution du Mg dans la zone encadrée de blanc (voir B), l'échelle de gris correspond à la quantité relative de Mg (gris sombre faibles valeurs, gris clair fortes valeurs); le verre contient des minéraux dendritiques (harristiques) et des minéraux automorphes; les scories sont très sombres et donc très peu denses; (D) Pyroxènes (Opx) dendritiques dans un fond vitreux (Glass) contenant des gouttelettes de sulfures (Sul).

Une approximation des températures de fusion de ces verres peut être faite à partir du report de leurs analyses (analyses à la microsonde électronique) dans des diagrammes ternaires à l'usage des céramistes décrivant les courbes isothermes du *liquidus*<sup>10</sup> de systèmes ternaires tels que FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eusden *et al.*, 1999). Les températures ainsi obtenues témoignent de points de fusion compris entre 1 300 à 1 450 °C pour les verres opaques et 1 500 à 1 650 °C pour les verres isotropes. Ces auteurs interprètent les températures comme l'expression de « points chauds » et « points froids » ce qui correspond très probablement à des températures de fusion en relation avec la nature des mélanges minéraux originels.

Les températures estimées sur les mélanges ternaires peuvent être tempérées par les températures d'eutectiques<sup>11</sup> obtenues à partir de mélanges à 5 composantes CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (CMASN) (Soulard *et al.*, 1997) qui sont de l'ordre de 1 143 à 1 238 °C. Mais, quoi qu'il en soit, les températures estimées à partir de l'analyse pétrographique des produits excèdent toujours les mesures faites dans les gaz et dans les lits : de 700° et 1 100 °C (Chandler *et al.*, 1997). Ainsi, il est probable que la combustion dans le lit de déchet soit hétérogène et que les valeurs extrêmes obtenues correspondent à des points chauds.

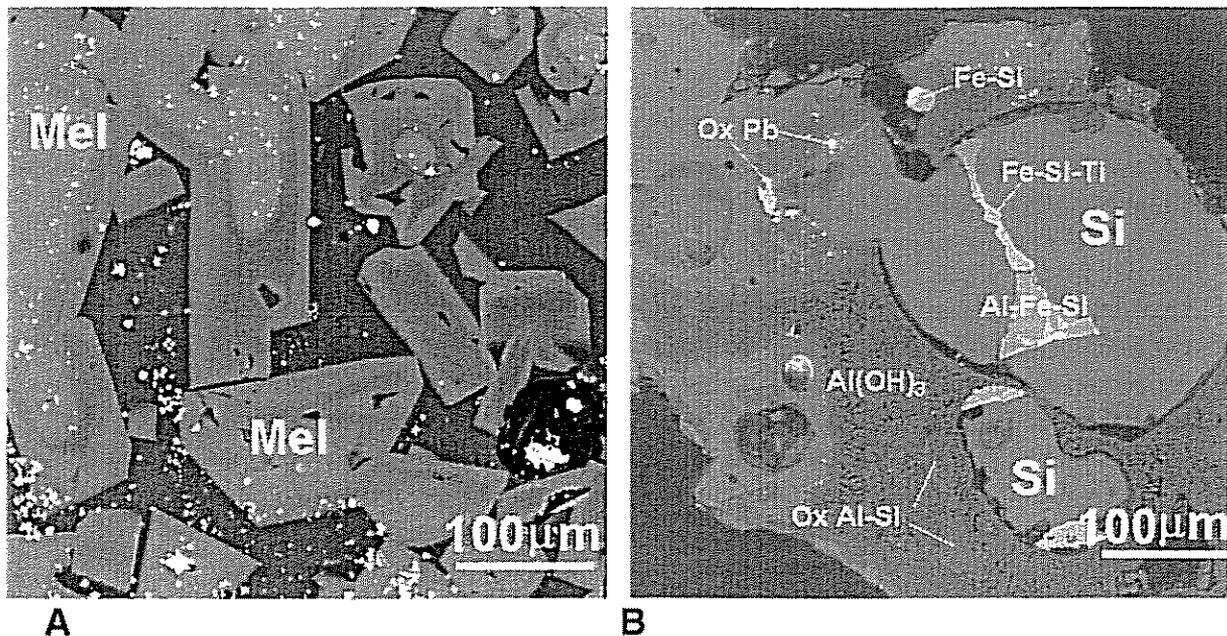


Fig. 10 - (A) Cristaux de méllite zincifère zonée. (B) Associations minérales dans l'environnement des alliages d'aluminium. Silicium métal (Si), alliages d'aluminium-fer-silicium (Al-Fe-Si), alliages de fer-silicium-titane (Fe-Si-Ti), oxyde d'aluminium plus ou moins hydroxylé (Al(OH)<sub>3</sub>), oxyde mixte d'aluminium et de silicium (Ox, Al-Si), ferro-silicium (Fe-Si), oxyde de plomb (Ox Pb).

<sup>10</sup> Du latin liquide, isothermes du liquidus, isothermes correspondant à la température de fusion.

<sup>11</sup> Du grec *eutêktos*, qui fond facilement, relation entre une température minimale de fusion, un liquide de composition donnée et à la coexistence de plusieurs phases minérales.

Il ne semble pas, *a priori*, dans le cas de l'incinération classique, qu'il y ait de relation entre le type du four et la distribution des phases minérales. Cette distinction sera plutôt dépendante de la nature des produits incinérés.

#### 2.2.4. Les phases minérales de basse température (tabl. 5)

Dès son extinction dans l'extracteur rempli d'eau ou sa sortie du four (pour les fours sans extinction), le mâchefer entame son cycle de maturation.

Extérieurement, les néoformations minérales les plus visibles sont les dépôts de carbonates et les cristallisations sulfatées qui donnent à la surface un aspect poudreux blanchâtre (fig. 11A et D). Les carbonates sont responsables de l'induration des MIOM et de la formation de draperies ou de dépôts tabulaires présents à la base des tas au contact du sol ou avec les textiles qui assurent l'étanchéité des aires de dépôt. A l'intérieur du tas, les néoformations minérales macroscopiquement identifiables se présentent sous forme de « clusters » constitués de phases subcolloïdales très riches en eau. Ces « clusters » présentent des textures très variables (fig. 11B, C), pelliculaires, botryoïdales<sup>12</sup>, fibreuses et des couleurs contrastées, blanchâtres à bleues, vertes, jaune rouille (en relation très probable avec la nature de l'ion constitutif métallique majeur et son état d'oxydation). En général, mis à part l'ettringite et la calcite, donnant des fibres ou des cristallites, les « clusters » ne présentent aucune organisation géométrique. Ils sont le fait d'associations minérales comprenant très souvent de la calcite, des hydroxydes d'aluminium isolés, des oxalates, des sulfates, des oxydes de métaux et des silicates (quartz, zéolites) (fig. 11A, B).

La présence assez fréquente dans les analyses minéralogiques de mélanges d'hydroxydes d'aluminium (gibbsite et/ou nordstrandite et/ou bayerite) thermodynamiquement hors équilibre, et de vatérite (variété polymorphe de  $\text{CaCO}_3$  absente du milieu naturel), trouve son explication dans une déshydratation rapide (nécessaire à l'analyse par diffraction des RX) d'un milieu colloïdal (proto-minéral<sup>13</sup>). Cette déshydratation permet, par une cristallisation « éclair », la trempe des premiers stades de nucléation<sup>14</sup> : *e. g.* (1) bayérite puis (2) nordstrandite avec conservation d'une partie de la bayerite, ou (1) vatérite puis (2) calcite avec conservation d'une partie de la vatérite (Friedmant et Schultz, 1994; Easton et Claugher, 1986; Violante et Huang, 1986).

L'analyse de toutes les données disponibles (Freyssinet *et al.*, 1998 ; Clozel *et al.*, 1999 ; Bodénan et Piantone, 1999) sur les néoformations minérales qui président au vieillissement ou maturation des MIOM (tabl. 5), montrent que les minéraux, les mieux exprimés et les plus universellement distribués, sont : les oxydes et hydroxydes métalliques (Fe et Al) provenant de l'oxydation et de l'hydratation des déchets

<sup>12</sup> Botryoïdal, : du grec botrus, grappe, et eidos, aspect, en forme de grappe de raisin, s'applique à certaines concrétions.

<sup>13</sup> Proto-minéral : néologisme, entité ayant les caractéristiques physico-chimiques d'un minéral donné sans en avoir toutes les propriétés cristallographiques.

<sup>14</sup> Nucléation, formation de nucleus par extension cristallisation.

métalliques, les carbonates issus de la carbonatation de la portlandite (chaux hydratée,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), les sulfates de calcium (anhydrite, gypse) et l'ettringite accompagnés de zéolites et/ou d'argiles issues de la déstabilisation des silicates. Ces néoformations se présentent généralement sous la forme de cristallites de taille inférieure à  $50\ \mu\text{m}$  plutôt localisés dans la phase scorie.

Les autres phases minérales identifiées, soit plus d'une quarantaine, ne sont pas toutes présentes en même temps dans les MIOM. Leur expression sera à la fois réglée par l'état d'avancement de la maturation du mâchefer (*i. e.*, intensité de la lixiviation pour les chlorures...), la distribution locale des éléments (effet de micro-milieu) et les conditions physico-chimiques de maturation. Ce sont surtout des minéraux appartenant au grand groupe des sulfates (sulfate *ss.*, chromate, vanadate, arséniate, phosphate), des chlorures et accompagnés d'oxalate de calcium.

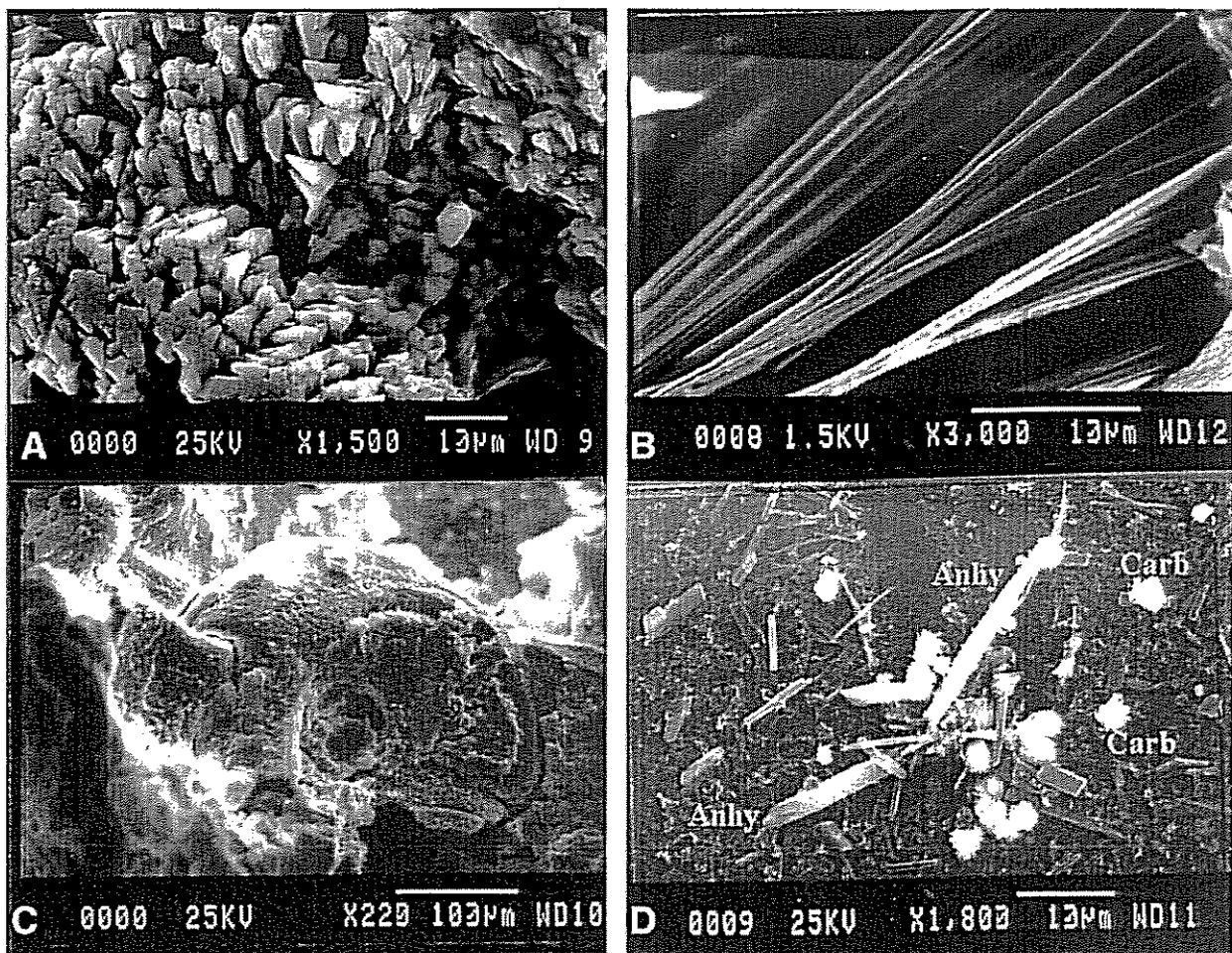


Fig. 11 - Minéraux secondaires identifiés dans un MIOM après deux années de maturation : (A) Calcite microcristalline de concretion (front de carbonatation); (B) fibres d'ettringite; (C) « phase subcolloïdale » de composition gibbsitique; (D) « touffes » de calcite (Carb.) sur cristaux de sulfates (Anhy, anhydrite).

TYPE	Nom du Minéral	Formule chimique	Formule structurale	Substitutions possibles
SULFATES	Alunite		$AB_3(SO_4)_2(OH)_6$	A = $Ag^{2+}$ , Ca, $(H_3O)_2$ , K <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> , $(NH_4)_2$ , Pb B = Al, $Cu^{2+}$ , $Fe^{3+}$
	Alunite	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$		
	Natrojarosite	$NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$		
	Jarosite	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$		
	Aluminite	$Al_2(SO_4)(OH)_4.7H_2O$		
	Aluminocopiapite	$Al_{27}Fe^{3+}(SO_4)_6(OH)_2.20H_2O$		
	Aluminosulfate de calcium	$CaAl_2O_6(SO_4)0.5(OH).12H_2O$		
	Amonio-sulfate d'aluminium	$(NH_4)_3Al(SO_4)_3$		
	Anhydrite	$CaSO_4$		
	Gypse	$CaSO_4.2H_2O$		
	Aphthalite	$(KNa)_3Na(SO_4)_2$		
	Barytine		$AXO_4$	A = Ba, Pb, Sr ; X = $Cr^{6+}$ , $S^{6+}$
	Anglésite	$PbSO_4$		
	Barytine	$BaSO_4$		
	Connellite	$Cu_{19}Cl_4(SO_4)(OH)_{32}.3H_2O$		
	Coquimbite	$Fe^{3+}_2(SO_4)_3.9H_2O$		
	DIADOCHITE-SARMIENTITE		$Fe_2(PO_4)(X)(OH).5H_2O$	Diadochite X = $SO_4$ Sarmientite X = $AsO_4$
Diadochite-Sarmientite	$Fe_2(PO_4)(SO_4, AsO_4)(OH).5H_2O$			
Epsomite	$MgSO_4.7H_2O$			

Tabl. 5 - MIOM : Phases minérales néoformées pendant les phases de maturation et de stockage après la phase d'extinction (Freyssinet et al., 1998 ; Clozel et al., 1999 ; Bodéan et Piantone, 1999).

TYPE	Nom du Minéral	Formule chimique	Formule structurale	Substitutions possibles
SULFATES	Ettringite		$A_6B_2(XO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$	$B = Cr^{3+}, Al^{3+}; X=Cr^{6+}, S^{6+}$
	Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$		
	Bentorite	$Ca_6(Cr, Al)_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$		
	Gunnengite	$ZnSO_4.H_2O$		
	Halotrichite		$AB_2(SO_4)_4.22H_2O$	$A = Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+}, Ni, Zn$ $B = Al, Cr^{3+}, Fe^{3+}$
	Halotrichite	$FeAl_2(SO_4)_4.22H_2O$		
	Lishizhénite	$ZnFe_2(SO_4)_4$		
	Mélanterite	$Fe^{2+}SO_4.7H_2O$		
	Méta-alunogen	$Al_4(SO_4)_6.27H_2O$		
	Pickéringite	$MgAl_2(SO_4)_4.22H_2O$		
	Quenstedtite	$Fe^{3+}_2(SO_4)_3.10H_2O$		
	Römerite	$Fe^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_4.14H_2O$		
	Rozenite		$A^{2+}SO_4.4H_2O$	$A^{2+} = CO, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn$
	Rozenite	$Fe^{2+}SO_4.4H_2O$		
	Rostite	$Al(SO_4)(OH, F).5H_2O$		
	Szomolnokite	$FeSO_4.H_2O$		
Thaumasite	$Ca_6Si_2(CO_3)_2(SO_4)_2(OH)_{12}.24H_2O$			
Thénardite	$Na_2SO_4$			
	*sulfate naturel	$(Zn, Cu)_7(SO_4)(OH)_{10}.3H_2O$		
CHROMATE	Crocoïte	$PbCrO_4$		
	Chromate de cuivre	$Cu_{11}(OH)_{14}(CrO_4)_4$		
VANADATE	Descloizite	$(Zn, Cu)PbVO_4(OH)$		
PHOSPHATE	Tarbuttite	$Zn_2PO_4(OH)$		

Tabl. 5 (suite) - MIOM : Phases minérales néoformées pendant les phases de maturation et de stockage après la phase d'extinction.

TYPE	Nom du Minéral	Formule chimique	Formule structurale	Substitutions possibles
OXYDE	Hématite		$R_2O_3$	$R = Fe^{3+}, Al, V^{3+}, Cr^{3+}$
	Hématite Zincite	$Fe_2O_3$ (Zn, Mn)O		
HYDROXYDES	Portlandite (Chaux éteinte)	$Ca(OH)_2$		
	Goethite	$\alpha-Fe_3O(OH)$		
	Gibbsite	$Al(OH)_3$		
	Bayérite	$Al(OH)_3$		
	Nordstrandite	$Al(OH)_3$		
OXALATE	Weddellite	$Ca(C_2O_4) \cdot 2H_2O$		
CARBONATES	Calcite		Calcite $A^{2+}(CO_3)$	$A^{2+} = Ca, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn$
	Calcite Vatérite Sidérite	$CaCO_3$ $CaCO_3$ $FeCO_3$		
	Dolomite		Dolomite $AB(CO_3)_2$	$A = Ba, Ca ; B = Fe^{2+}, Mg, Mn^{2+}, Zn$
	Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$ $Cu_2Zn_4Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$		
CHLORURES	Chlorure de Plomb	$PbCl_2$		
	Nantokite	$CuCl$		
	Halite	$NaCl$		
	Chlorure de Zinc	$ZnCl_2$		
	Paratacamite	$Cu^{2+}(OH)_3Cl$		
	Cumengite	$Pb_{21}Cu_2O^{2+}Cl_{42}(OH)_{40}$		

Tabl. 5 (suite) - MIOM : Phases minérales néoformées pendant les phases de maturation et de stockage après la phase d'extinction.

## 2.2.5. La distribution des phases minérales

Du fait de leur grande variabilité chimique et minérale, peu de données sont disponibles sur la répartition des minéraux dans les MIOM. Quelques tentatives ont été faites. Elles sont généralement basées sur des calculs mathématiques à partir de l'analyse chimique globale des mâchefers et de l'analyse individuelle des minéraux majeurs le constituant. Un exemple de distribution relative est donné figure 12.

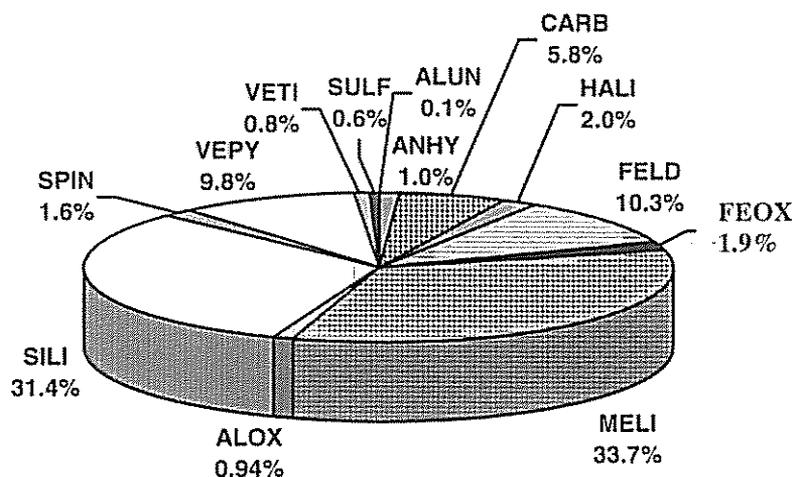


Fig.12 - Exemple d'estimation de distribution des phases minérales dans un MIOM. Clés : ALOX, oxydes d'aluminium et Al métal ; SILI, silice ; SPIN, spinelles ; VEPY, verre pyroxénique, VETI, verre titané ; SULF, sulfures ; ALUN, alunite ; ANHY, anhydrite ; CARB, calcite et portlandite ; HALI, chlorure de sodium ; FELD, feldspaths ; FEOX, spinelles et hématite ; MELI, méllilites (d'après Piantone et Bodéan, 1999).

## 2.2.6. Localisation des métaux lourds

Concernant la localisation des métaux lourds dans les phases primaires des MIOM et secondaires après maturation, peu de données sont encore disponibles dans la littérature.

A partir de l'inventaire fait sur les phases minérales primaires présentes dans les mâchefers et la connaissance de la cristalochimie des minéraux, il est possible d'évaluer le potentiel de fixation des métaux. Ces données sont résumées dans les tableaux 4 et 5 présentés sous la rubrique substitutions possibles : les oxydes seront susceptibles de contenir Cd, Ni, Cu, Cr<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Zn, Pb, Sn ; les silicates, Ni, Zn, Cr<sup>3+</sup>, Pb ; les sulfates, Pb, Cr<sup>6+</sup>, Zn ; les halogénures, Pb, Cu, Zn ; les sulfures Cu, Zn, Sn. En fonction de la nature du minéral, oxyde, silicate, halogénure, sulfures, les métaux lourds seront plus ou moins disponibles à la lixiviation. Ainsi, les métaux contenus dans les silicates et les oxydes seront en général peu disponibles à la lixiviation.

Dans les phases secondaires, à l'exception des éléments associés aux carbonates (Pb, Zn, Cd) et qui, de ce fait, montrent une distribution plus régulière (fig. 13A et B), la

répartition des métaux lourds dans les phases néoformées est très variable, elle est fortement dépendante de l'effet de micro-milieu donnant une juxtaposition d'anomalies. La plupart des minéraux secondaires décrits sont susceptibles de contenir des métaux lourds soit en substitution, soit comme constituant principal. Mis à part les carbonates et certains phosphates, les minéraux secondaires contenant les métaux constituent des états stables transitoires très sensibles aux variations physico-chimiques du milieu.

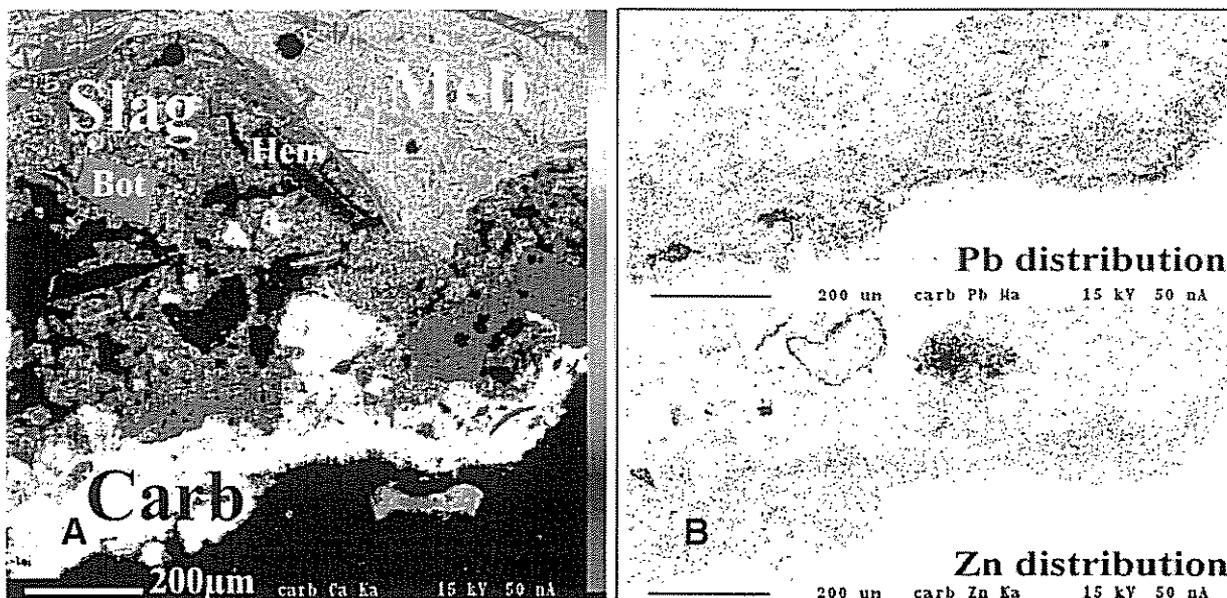


Fig. 13 - Exemples de répartition de Ca, Pb et Zn dans un échantillon mûri : (A) carte de répartition du calcium (plus la zone cartographiée est blanche plus elle est riche en calcium) ; (B) distribution du plomb et du zinc simulée par des points noirs (plus la zone est riche en points plus la concentration en Pb ou Zn est forte). Clés : Slag, scorie ; Melt, vitrifié ; Carb, carbonate ici de la calcite.

### 2.3. LA MATIÈRE ORGANIQUE

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) peuvent contenir jusqu'à quelques pour cent de matière organique, ce qui au regard de la circulaire du 9 mai 1994 et du test de lixiviation NF X31-210, peut s'avérer préjudiciable à la valorisation des MIOM. Les teneurs varient en fonction des conditions de combustion et du type de four. Notamment pour les incinérateurs à lit fluidisé fonctionnant normalement, le taux d'imbrûlés est *quasi nul*.

Ce paragraphe faisant le point sur la nature de la matière organique dans les MIOM aborde le problème de la présence éventuelle dans ces résidus de polluants organiques persistants.

### 2.3.1. Sa composition globale et son évolution temporelle

La matière organique des résidus est constituée de cellulose et lignine provenant de déchets ayant mal brûlé (papier, débris de bois et de végétaux). Les autres constituants plus faiblement représentés, extractibles à l'eau ou par solvant, sont des substances humiques, des acides gras, des acides carboxyliques, des n-alcanes, des stéroïdes (biodégradables), des polluants plus persistants notamment des phtalates (chimiquement stables et peu biodégradables), des HAP (ou hydrocarbures aromatiques polycycliques, composés toxiques générés en conditions de pyrolyse), des PCB (bi-phényles polychlorés) ou encore des dioxines-furanes (Dugenest *et al.* 1999 ; Pavasars, 2000). Une estimation grossière (fig.14) est donnée par Pavasars (2000).

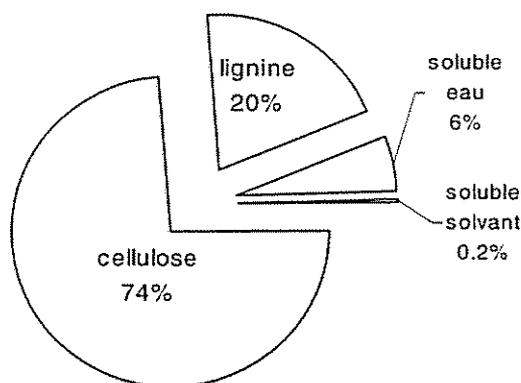


Fig. 14 - Estimation grossière de la composition de la matière organique dans les MIOM (d'après Pavasars, 2000).

Un certain nombre de composés de la matière organique subissent une biodégradation naturelle avec le temps, améliorant, de ce fait, la qualité globale des mâchefers (Dugenest, 1999).

### 2.3.2. Les méthodes analytiques en usage

Comme cela sera détaillé plus tard, la circulaire du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains impose le dosage du taux d'imbrûlés dans l'échantillon global de mâchefer. Ce taux évalué par mesure de la perte de poids (perte au feu) à 500 °C pendant 4 h d'un échantillon de 300 g broyé à 4 mm, après séchage à 103 °C, implique une globalisation des informations : oxydation de la matière organique, décomposition et volatilisation d'autres espèces (hydroxylées, carbonatées).

De ce fait, la néoformation d'espèces au cours de la maturation des mâchefers peut se traduire par une surestimation du taux d'imbrûlés. Cette mesure peut donc apparaître en totale contradiction avec la biodégradabilité naturelle de certaines molécules

organiques. L'étape de séchage peut aussi poser le problème de la destruction des volatils.

Une évaluation plus directe de la matière organique présente dans les résidus d'incinération peut être réalisée par dosage du carbone organique total ou COT (différence des teneurs en carbone total et carbone inorganique). Les molécules ou groupements azotées et soufrées ne sont alors pas prises en compte. Le COT n'excéderait pas 60 % du taux d'imbrûlés (Pavasars, 2000). Selon la circulaire du 9 mai 1994, le dosage du COT doit être réalisé en routine sur les lixiviats de mâchefers issus du test de lixiviation X31-210, mais pas sur les solides directement (seuil valorisable 1,5 g/kg soit 0,15 %).

La mesure du pouvoir calorifique inférieur (PCI) renseigne en outre sur le carburant résiduel présent dans les mâchefers (en kJ/kg). La mesure est réalisée en bombe calorimétrique sur un échantillon finement broyé.

### 2.3.3. Quelques chiffres

Nb usine Préparat.	MIOM*		MIDI <sup>15</sup> *		MIOM**	
	protocole d'échantillonnage SVDU séchage 105°C (55°C pour les dioxines) broyage 200µm				pelletage alterné 3,2 kg séchage air broyage 200 µm	
%	COT	PF 500°	COT	PF 500°	COT	CT
n	21	46	6	6	10	10
$x_{max}$	1,1	0,6	0,9	0		
$x_{min}$	3,9	5,0	5	4		
$\bar{x}$	2,1	2,6	3,3	1,9	1,2	1,65

\* Etude Sita pour le Mate (A. Damien, 1997)

\*\* Etude de l'Ineris (Pépin et al., 1996)

**Tabl. 6 - Récapitulatif des mesures de perte au feu, de dosage du carbone organique sur deux études françaises. Les valeurs sont exprimées par rapport à la matière sèche (MS). Clés : n, nombre de valeurs utilisées pour les calculs ;  $\bar{x}$  moyenne ;  $x_{max}$  et  $x_{min}$ , maximum et minimum.**

Le suivi régulier des installations françaises d'incinération a généré de nombreuses données concernant des mesures de taux d'imbrûlés, de carbone organique total (COT) et du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des mâchefers. Aucune compilation de l'ensemble des campagnes de caractérisation des mâchefers n'a été réalisée. A ce jour, ceci rend difficile un chiffrage correct des paramètres, prenant en compte les spécificités des installations et notamment le type de four utilisé (à grille, tournant, à lit fluidisé).

Les chiffres discutés concernent spécifiquement l'étude réalisée pour le MATE en 1997, pour laquelle un protocole d'échantillonnage et d'analyse bien établi, a été respecté

<sup>15</sup> MIDI : Mâchefer d'Incinération de Déchets Industriels.

(tabl. 6). Une réduction granulométrique à 200 µm a été réalisée (et non à 4 mm). Les résultats sont comparés à des données publiées.

L'étude pour le MATE donne pour les MIOM et les MIDI des teneurs en COT 0,9-5 % et des pertes au feu à 500 °C comprises entre 0-5 % (tabl. 6). Les données COT dans les mâchefers de la revue bibliographique de Pavasars (2000) sont comprises dans un intervalle plus faible (0,5-2 %, compilation de 3 études publiées) et rejoignent les valeurs cohérentes et reproductibles de l'étude Ineris sur une usine (1,2 %).

### 2.3.4. Les dioxines et les furanes

Les rejets de « dioxines » dans l'atmosphère sont montrés du doigt depuis quelques années du fait de leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire (présence constatée notamment dans le lait et la viande). Les dioxines ne sont jamais produites pour elles-mêmes mais correspondent à des sous-produits de l'incinération, de la sidérurgie et de la métallurgie ou encore à des installations de chauffage (bois, charbon, fioul), voire de l'industrie du chlore. On les retrouve essentiellement dans les fumées pour lesquelles une valeur guide a été fixée à 0,1 ng-TEQ/m<sup>3</sup> (directive 16/12/1994).

#### a) Description

Les dioxines (polychlorodibenzo-p-dioxine ou PCDD) et les furanes (polychlorodibenzo furane ou PCDF) correspondent à deux familles de composés organiques tricycliques chlorés.

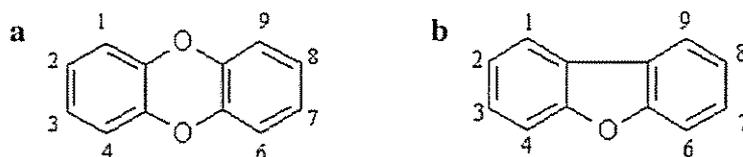


Fig. 15 - Structure des a) dioxines (PCDD) et b) furanes (PCDF) avec numérotation des possibilités de fixation des atomes de chlore.

Ces composés comportent de un à huit atomes de chlore qui viennent en substitution d'atomes d'hydrogène et qui, selon leur position sur la molécule, se traduisent par l'existence de 75 PCDD et 135 PCDF différents, soit 210 congénères au total (fig. 15).

Des tests toxicologiques réalisés sur les animaux ont montré que les congénères toxiques correspondent à 17 composés tétra à octa-chlorés. Pour rendre compte de la toxicité globale des mélanges de dioxines, les teneurs sont exprimées au niveau international en équivalent toxique (TEQ) par rapport au composé le plus toxique cancérigène (2,3,7,8-TCDD). Par définition, ce dernier a un facteur de toxicité de 1 et les autres congénères des facteurs relatifs moindres, déterminés expérimentalement. L'équivalent toxique du mélange correspond à la somme des teneurs des 17 molécules multipliées par leurs facteurs de toxicité respectifs, exprimés en ng-TEQ/kg.

### **b) Propriétés physico-chimiques**

Du fait de leur grande stabilité chimique et physique (dégradation encore plus difficile que les PCB), ainsi que de leur caractère lipophile les dioxines-furanes se retrouvent dans les chaînes alimentaires. Les dioxines tétra à octachlorées sont très peu solubles dans l'eau, de 0,63 à de  $7,10^{-5}$  µg/L à 25 °C, même si la température augmente sensiblement leur solubilité (Shiu, 1988 et Schroy, 1985). Les PCDD et PCDF sont beaucoup plus solubles dans les solvants que dans l'eau. Cette propriété est notamment utilisée pour faciliter leur extraction des solides afin de les quantifier.

### **c) Mécanismes de formation**

Ces composés chlorés se forment entre 250 et 400 °C (température optimale 300 °C) selon deux mécanismes principaux et sont détruits à des températures supérieures à 850 °C.

Les dioxines sont formées à partir de précurseurs organiques de structure proche (chlorophénols, benzène, quinones...). Leur synthèse se fait en phase gazeuse ou est de type hétérogène, c'est-à-dire qu'elle se produit via un support solide (particules < 10 µm). La réaction est notamment catalysée par des composés de métaux de transition Cu, Fe, Mn... L'autre voie de synthèse dite « De Novo » correspond aux sous-produits de la dégradation oxydante des macromolécules carbonées résiduelles (carbone prégraphitique comme les suies ou les charbons), en présence d'une source de chlore (NaCl, KCl, CuCl, HCl, Cl<sub>2</sub>...). Le cuivre ou d'autres métaux agissent comme agent de chloration et catalyseur de l'oxydation. (Tuppurainen *et al.*, 1998, Trouvé et Delfosse, 1998). Cette dernière réaction serait privilégiée.

### **d) Traitement**

Les méthodes de traitement ou d'inhibition de la formation des dioxines au niveau de la zone de combustion mettent en oeuvre :

- des conditions inhibitrices (T > 850 °C, turbulence des gaz suffisante, temps de séjour > 2 s, limitation des zones froides) ;
- l'ajout d'inhibiteurs basiques, KOH, NH<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>..., ou d'inhibiteurs des catalyseurs des réactions (ajout complexant des métaux de transition, composés soufrés, amines...).

### **e) Quelques chiffres**

Quelques analyses des teneurs en dioxines dans les MIOM montrent en moyenne des teneurs très faibles : 9,2 ng-TEQ/kg (5 analyses). Les teneurs dans les MIDI (2 analyses) se rapprochent plus des valeurs concernant des incinérateurs japonais qui donnent des concentrations en dioxines en moyenne de 200 ng-TEQ/kg. (39 analyses) (tabl. 7).

Préparation	France*		Japon**
	MIOM	MIDI	MIOM
	protocole d'échantillonnage SVDU séchage 55°C, broyage 200 µm		non précisé
Nb échantillon	5 (5 usines)	2 (2 usines)	39
Min	4,0	0,3	0,7
Max	20,6	359,8	1500
Moyenne	9,2	180,1	200

\* D'après étude Sita pour le Mate (Damien, 1997)

\*\* D'après Sakai et al., 2000.

Tabl. 7 - Mesures de dioxines dans les MIOM et MIDI en ng-TEQ/kg MS.

En conclusion, les teneurs en dioxines dans les mâchefers sont très faibles et n'atteignent, en aucun cas, les teneurs dans les résidus d'épuration des fumées, notamment les gâteaux de filtration (6 000-30 000 ng-TEQ/kg, Damien, 1997).

## 2.4. CHIMIE DES EAUX EN CONTACT AVEC DES MIOM

Paramètre unité	pH	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Hg mg/kg	Cr mg/kg	Ni mg/kg	Cd mg/kg	As mg/kg	CrVI mg/kg	SO <sub>4</sub> mg/kg	COT mg/kg	FS G/kg
n	23	23	23	23	23	23	23	23	23	19	23	22	23
$\bar{x}$	11,7	5,438	2,72	5,17	0,02	0,436	0,028	0,021	0,011	0,511	3137	518,2	45,514
$\sigma$	0,36	3,764	1,62	3,79	0,025	0,97	0,044	0,017	0,003	1,05	6177	323,9	84,834
$x_{max}$	12,2	16,34	6,67	12	0,11	4,47	0,21	0,06	0,02	4,47	22920	1097	332,07
$x_{min}$	10,8	0,86	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	0,48	40	10,9
Coef. Var.	3,09	69,21	59,6	73,2	128,5	222,4	156,3	83,33	26,51	205,5	196,9	62,5	186,39

Tabl. 8 - Analyses d'eaux à « l'équilibre » avec des MIOM sortis d'usine ; paramètres statistiques élémentaires sur 8 usines françaises ; les valeurs sont rapportées à la masse de solide, les mesures faites pour un L/S de 10, valeur correspondante à la première mise à « l'équilibre » de 16 h, conformément à la norme de lixiviation NFX31-210. Clés : n, nombre de valeurs utilisées pour les calcul ;  $\bar{x}$  moyenne ;  $\sigma$ , écart type ;  $x_{max}$  et  $x_{min}$  maximum et minimum ; Coef. Var. =  $(\bar{x}/\sigma)*100$  (d'après Damien, 1997).

Comme le montrent les paramètres statistiques moyens établis à partir des essais de lixiviation sur des mâchefers frais en sortie d'usine (tabl. 8), les valeurs obtenues sont très variables ( $60 < \text{Coef. Var.} < 222 \%$ ), à l'exception des pH (3 % de variation) qui témoignent de valeurs relativement constantes assez proches de celle d'une eau à saturation avec de la chaux éteinte (pH = 12,7). Cette variabilité dépend d'une part de la teneur en éléments dans les solides et surtout de leur spéciation.

Il est bien évident que ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif et n'ont de valeur que pour L/S<sup>16</sup> de 10 et des salinités équivalentes.

<sup>16</sup> L/S, rapport liquide sur solide.

## 2.5. CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET MÉCANIQUES DES MIOM

Le MIOM se présente sous forme d'une « grave » (0/20-0/30 mm, fig. 16). Comme cela a déjà été relevé pour les constantes physico-chimiques des MIOM, les caractéristiques géotechniques sont assez différentes selon les usines et les provenances (Silvestre, 1996).

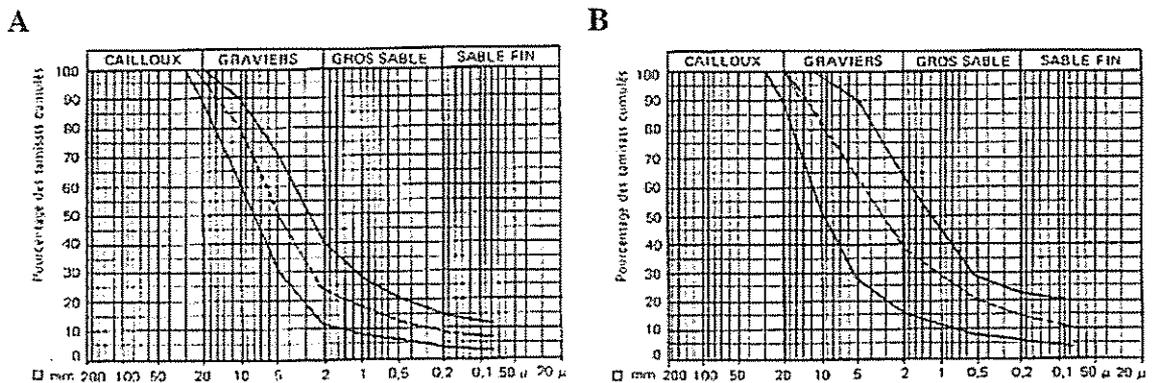


Fig. 16 - Fuseau de distribution granulométrique dans des mâchefers provenant de deux UIOM : (A) Ivry-sur-Seine et (B) Issy-les-Moulineaux (Bauchard, 1977).

Ces différences apparaissent en particulier sur la répartition des fractions fines par rapport aux fractions granulaires avec des incidences probables sur le comportement et la sensibilité à l'eau. Ainsi, le comportement au compactage (poids volumique et teneur en eau optimale) peut être très différent<sup>17</sup> (fig. 17) et les conditions de compactage sont celles d'un matériau fin. Une humidité ou une énergie de compactage trop forte peuvent provoquer des « matelassages ».

Les valeurs de l'essai Los Angeles (résistance à l'effet de choc) obtenues sur les mâchefers montrent des variations comprises entre 42 et 38<sup>18</sup> qui classent ces derniers dans les matériaux dont l'utilisation doit être limitée aux chaussées de faible trafic (L.A. < 20 pour la couche de roulement).

A terme de 9 à 12 mois, le comportement mécanique d'un MIOM dans un ouvrage se trouve amélioré, donnant un massif rigide jusqu'à > 100 MPa. Par contre, la portance à cours terme reste faible 5-20 MPa (Silvestre 1996).

Les caractéristiques mécaniques des MIOM sont améliorées par les opérations de criblage qui homogénéisent le matériau.

<sup>17</sup> Sur ce point il faut noter que l'essai classique normalisé, en raison de la friabilité du matériau, est mal adapté.

<sup>18</sup> Valeurs sans dimension intrinsèques à l'essai

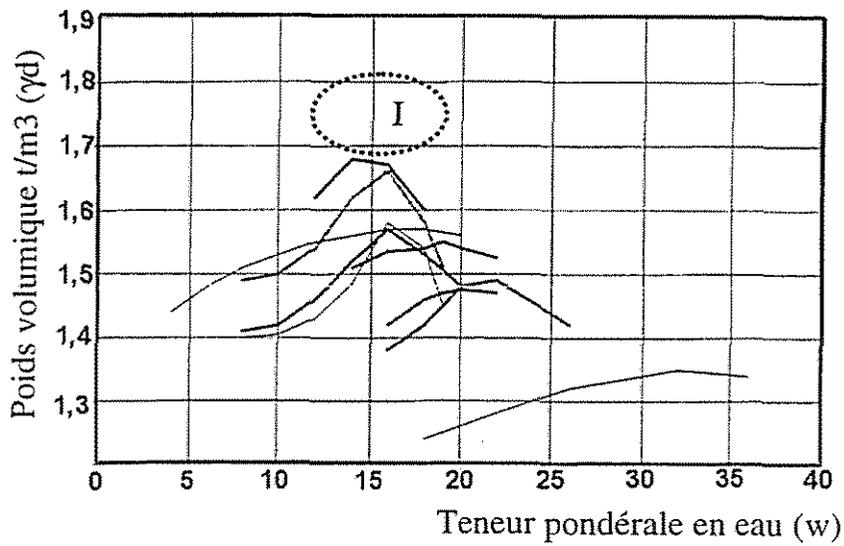


Fig. 17 - MIOM essais de compactage Proctor normal (d'après Silvestre, 1996 et Bauchard 1977) : I aire de dispersion des optimums de Bauchard.



### 3. Évolution de MIOM soumis à l'altération météorique

Malgré un nombre relativement important de chantiers expérimentaux concernant la maturation, le stockage et la mise en place de MIOM dans des structures routières, il est relativement difficile d'avoir des retours d'expériences synthétiques. Cela est probablement dû au fait que l'on touche à un domaine sensible qui entre dans le jeu de la concurrence entre industriels, souvent partenaires de ces expérimentations.

#### 3.1. CAS DES STOCKS

Dans le cas des stocks, il a été possible d'identifier quatre grands types de situation :

- andins aérés (Freysinet *et al.*, 1998) ;
- stock découvert semi-enterré ( Pascual *et al.*, 1994 ; projet stockage-destockage du CERED) ou protégé par des géotextiles (Kersten *et al.*, 1997 ; Johnson *et al.*, 1998 ; Johnson *et al.*, 1999) ;
- en stock couvert (Pascual *et al.*, 1994) ;
- en épandage de faible épaisseur (35 à 45 cm) sur une grande surface (Zevenbergen, 1994).

Au point de vue minéralogique, on peut noter (Freysinet *et al.*, 1998 ; Bodéan et Piantone, 1998) que la maturation d'un mâchefer à brève échéance (sur deux ans) semble peu ou pas affecter les phases silicatées majeures qui constituent la trame du matériau, bien qu'apparaissent déjà quelques minéraux de la famille des zéolites. Cette maturation se caractérise surtout :

- par une intense carbonatation touchant préférentiellement les zones à forte porosité, scories et vides intergranulaires et les zones exposées à l'atmosphère ;
- par la néoformation plus limitée de phases subcolloïdales constituées de mélanges de sulfates, de carbonates, d'hydroxydes d'aluminium, d'oxydes, d'arséniates et de zéolites.

Lors des processus de maturation, une redistribution des métaux est notée. Elle affecte surtout le plomb et le zinc qui se trouvent piégés suivant le pH du milieu dans les carbonates (pH < 10) ou dans des oxydes (pH > 10).

Au niveau des néoformations subcolloïdales, des redistributions moins importantes sont aussi notées, pour le chrome (oxydes et sulfates), pour le plomb et le zinc (oxydes), pour le cuivre (phase hydroxylée) et pour l'arsenic (arséniates). Dans le cas de vieux stocks

(plus de 12 ans), des néoformations d'argiles à partir des verres sont possibles (Zevenbergen, 1994).

Pour un tas en cours de maturation, en fonction de la localisation des prélèvements des fluides de lixiviation à l'intérieur du tas ou à l'exhaure (exception faite pour Na, K, Cl), deux distributions très contrastées sont en général relevées :

- à l'intérieur du tas des valeurs pH comprises entre 12 et 13,7, des concentrations en élément total (mg/l) comprises entre 130 et 190 pour C, 700 et 900 pour SO<sub>4</sub>, 1 400 et 2700 pour Ca, 40 et 60 pour Cu, 8 et 13 pour Pb et 5 et 12 pour Zn ;
- à l'exhaure du tas, les valeurs de pH sont comprises entre 7,5 et 8,3, voisines de 40 pour C, comprises entre 600 et 750 pour SO<sub>4</sub>, 500 et 1 200 pour Ca de, 10 et 15 pour Cu, et pour Pb et Zn respectivement inférieures ou très proches du seuil de détection.

Elles marquent l'effet de contraste existant entre les fluides des zones où l'équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique n'est pas encore atteint, et les zones où ce dernier est atteint (Freyssinet *et al.*, 1998). Avec le temps, ces différences s'estompent ; on note un effet de baisse du pH des fluides en contact avec le mâchefer qui se corrèle avec sa maturation ; elle s'accompagne généralement d'une diminution de la salinité due au lessivage du tas par les pluies, d'une diminution du COT, d'une augmentation des sulfates et des nitrates, et de la disparition du plomb (Pascual *et al.*, 1994 et Freyssinet *et al.*, 1998). Quelques cas ont été signalés où, malgré une maturation prolongée, les eaux d'exhaures toujours basiques contenaient encore du plomb détectable (CERED).

Les effets des phénomènes exothermiques liés à la maturation des tas sont très variables. Ils dépendent de la géométrie du tas, des possibilités d'échanges avec l'extérieur, de la taille du stock mis en œuvre et des conditions climatiques locales. Les quelques exemples pour lesquels des valeurs sont disponibles (Pascual *et al.*, 1994, Freyssinet *et al.*, 1998, CERED) montrent des températures de l'ordre de 30 °C à 80 °C relevées à l'intérieur des tas<sup>19</sup>. Il est évident que cette thermicité influence le bilan hydrique. Ainsi, pour des tas peu « thermiques » des valeurs de 50 %<sup>20</sup> (Freyssinet *et al.*, 1998, Johnson *et al.*, 1998) sont atteintes, alors que pour des tas très « thermiques », les valeurs sont extrêmement basses 4 % (Pascual *et al.*, 1994).

Peu de données sont disponibles sur la cinétique de maturation et les bilans matières (Freyssinet *et al.*, 1998). Les quelques données rassemblées montrent qu'un stockage de 3 mois est nettement insuffisant pour atteindre l'optimum de maturation. L'exemple donné montre que les relargages les plus intenses se font les 5 premiers mois et qu'au bout du 12<sup>e</sup> mois un équilibre relatif est atteint (fig. 18) ; et que, à l'exception des

<sup>19</sup> Ces valeurs n'ont de signification que si elles sont présentées sous forme d'un différentiel : température extérieure comparée à la température intérieure. Malheureusement, certains articles ne donnent que les valeurs mesurées à l'intérieur des tas.

<sup>20</sup> Pourcentage de lame d'eau écoulée à l'exhaure du tas, divisée par rapport à la lame d'eau reçue.

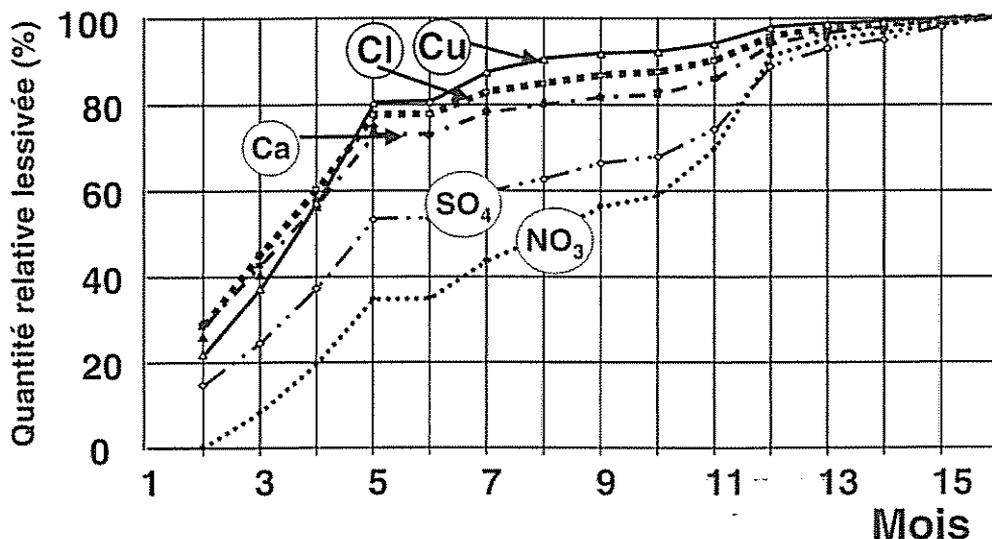


Fig. 18 - Bilan de la lixiviation à l'exhaure du tas : courbes cumulées des flux d'éléments.

chlorures (35 %), le pourcentage de matières remobilisées est très faible, 4,2 % pour les alcalins Na + K, 0,15 % pour Ca total, 0,9 % pour SO<sub>4</sub> et quasi nul pour Pb (fig. 19) .

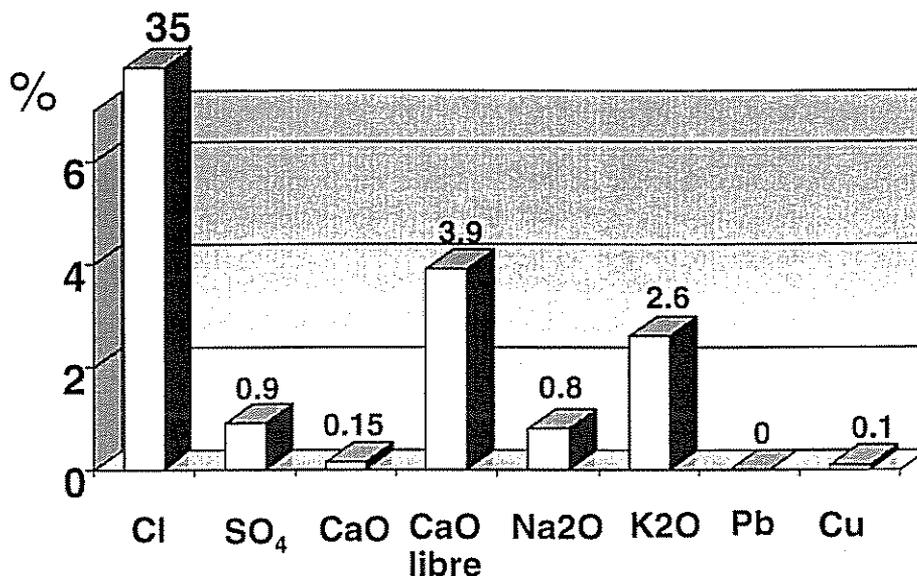


Fig. 19 - Bilan des matières en solution exportées en 16 mois par rapport à la teneur initiale dans le mâchefer (Freyssinet et al., 1998).

Enfin, que la principale exportation de métaux lourds (fig. 20), comme le plomb et le zinc, est essentiellement assurée par l'effet de crue (ou effet piston) assuré par les précipitations qui chassent des eaux interstitielles hors équilibre (Freyssinet et al. 1998, Johnson et al., 1999).

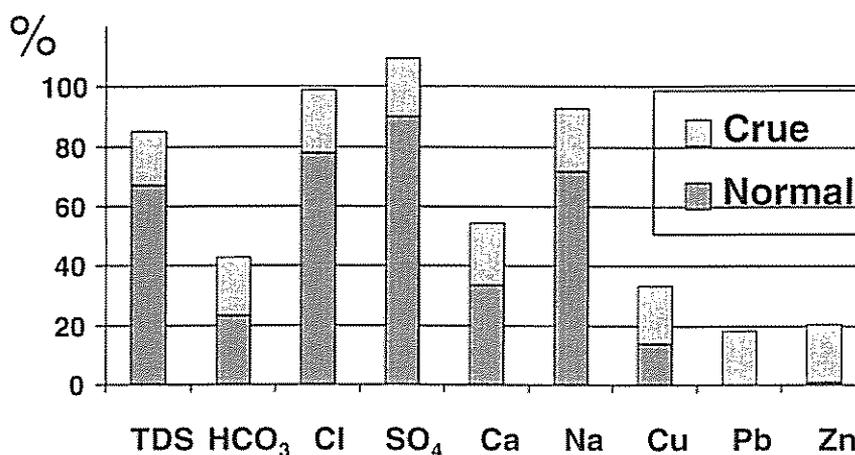


Fig. 20 - Comparaison entre l'apport en régime normal et l'apport assuré par les périodes de crues (Freyssinet et al., 1998).

Il ne semble pas que la maturation des mâchefers transforme de manière radicale les caractéristiques mécaniques des MIOM. Par contre, la taille des stocks et la conduite de la maturation peuvent entraîner la prise en masse de MIOM stockés apportant des contraintes supplémentaires dans leur exploitation (Pascual *et al.*, 1994).

### 3.2. CAS DES PLATES-FORMES

A notre connaissance, aucun retour d'expérience n'est accessible. Les seules données possédées concernent des observations et des essais faits par le BRGM. En général, bien que « valorisables » aux termes de la circulaire du 9 mai 1994, aucun des mâchefers prélevés sur les plates-formes n'atteint le degré de maturation optimum, à savoir une réactivité nulle après exposition à du CO<sub>2</sub> pur.

Dans la plupart des cas, ils montrent au cours de leur maturation une élévation de température et une prise en masse liée à la carbonatation.

### 3.3. CAS DE LA MISE EN SOUS-COUCHE ROUTIÈRE

Les MIOM mis en sous-couche routière présentent aussi une induration. Mais peu de données sont encore disponibles sur l'évolution des mâchefers mis en sous-couche routière, les seules mesures concernent les effluents liquides. Pour cette application, aucune étude spécifique concernant l'évolution chimico-minéralogique des MIOM n'a encore été faite. Un travail de thèse est en cours à ce sujet.

## 4. Maturation des MIOM : processus physico-chimiques majeurs

### 4.1. DÉFINITION DES PROCESSUS MAJEURS

Les mâchefers d'incinération sont par nature très réactifs. Cette évolution, qui s'accompagne d'une montée en température (réactions exothermiques), change les caractéristiques physico-chimiques des MIOM. Les effets de la maturation se marquent par une diminution assez générale des anions et cations lixiviables, à l'exception des sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), et d'une baisse du pH (fig. 21).

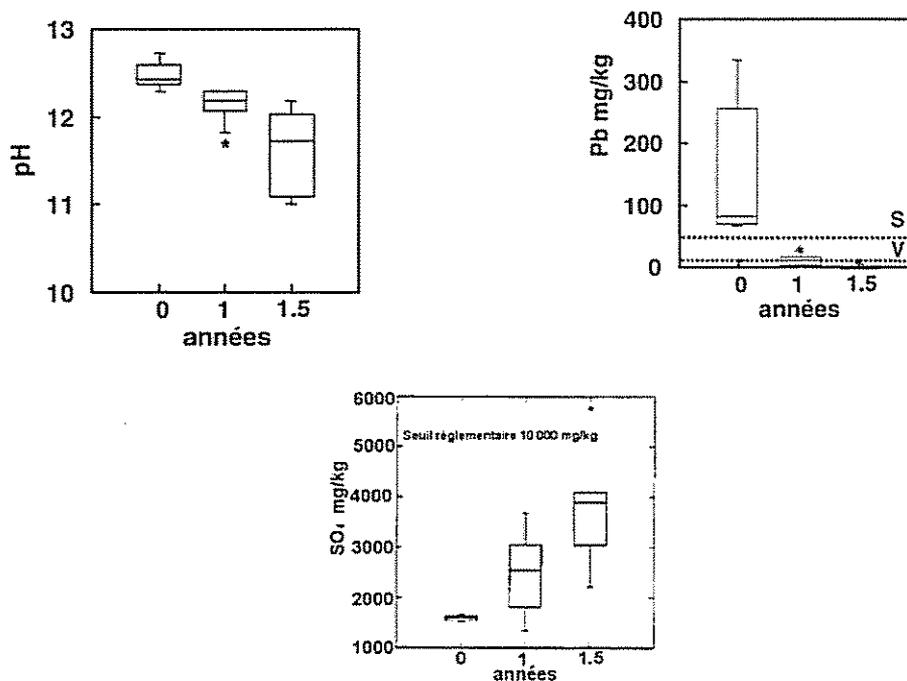
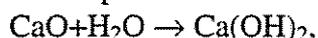


Fig. 21 - Exemple d'évolution physico-chimique des MIOM avec la maturation : sensibilité à la lixiviation (norme NF X31-210). Représentation par boîte : trait horizontal médiane ; traits extérieurs, premier et troisième quartile ; barres extérieures étendue d'une population gaussienne idéale ; symboles extérieurs, valeurs extrêmes. S et V : « Stockable » et « Valorisables » aux termes de la circulaires du 9 mai 1994 (cf. chap. 8)

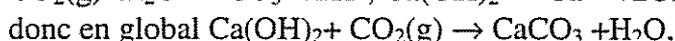
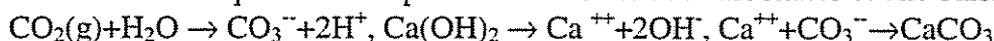
Les études menées sur la stabilité chimique des MIOM montrent la grande complexité des phénomènes chimiques susceptibles d'intervenir dans leur maturation (Pfang-Stotz *et al.*, 2000) : oxydation des sulfures, des ferrailles et de certains métaux accompagnés d'une hydratation (cas de Al), réactions d'hydratation (anhydrite → bassanite), formations possibles de minéraux des ciments (hydrates de calcium silicatés CSH), précipitation de sels...

Malgré une grande complexité apparente, la maturation des MIOM est surtout contrôlée par des réactions chimiques basées sur les équilibres du calcium qui est un des ions majeurs des eaux de mâchefer. Il est possible de schématiser cette évolution par trois stades essentiels :

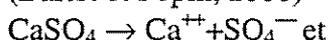
- la trempe en sortie de four avec extinction de la chaux vive



- la carbonatation qui se traduit par la cristallisation de carbonates et une baisse du pH



- la déstabilisation des espèces sulfatées, par déplacement des équilibres (consommation  $\text{Ca}^{++}$  et baisse du pH) et une hydratation de ces dernières augmentant leur solubilité (Bartet et Pépin, 2000)



Anhydrite



Gypse.

Soit un processus dominant de carbonatation amplifié par la forte solubilité du  $\text{CO}_2$  gazeux dans des milieux à pH très basiques qui agit comme une pompe à  $\text{CO}_2$  (Reardon et Fagan, 2000) piégeant le dioxyde de carbone atmosphérique. Ce processus de carbonatation a, en plus, comme cela a été développé par ailleurs, un effet sur la fixation de certains métaux lourds (Pb, Zn, Cd) susceptibles de se substituer au Ca des carbonates de calcium.

A ce niveau d'analyse du processus de maturation, il est légitime de se pencher sur l'origine souvent controversée de la montée en température des MIOM : Son origine est-elle due à l'oxydation des ferrailles ou à la carbonatation de la portlandite ?

Minéral	Réaction	(kcal)	(kcal)
		$\Delta\text{HR}_1$ pH = 13,46	$\Delta\text{HR}_2$ pH = 12,33
Portlandite	$\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Calcite} + \text{H}_2\text{O}$	- 10,91	- 14,05
Anhydrite	$\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Calcite} + \text{SO}_4^{2-}$	- 1,65	- 1,39
Larnite	$0,5\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2(\text{aq}) \leftrightarrow \text{Calcite} + 0,5 \text{ Calcédoine}$	- 4,46	- 7,61
Fe(s)	$1,333\text{Fe}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{aq}) \leftrightarrow 0,667\text{Fe}_2\text{O}_3$	- 125,31	- 111,41
Al(s)	$1,33\text{Al}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 1,33\text{Al(OH)}_3$	- 237,19	- 223,29
Pyrite	$0,211\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{aq}) + 0,737\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 0,44\text{Fe(OH)}_3$	- 47,45	- 32,11

Tab. 9 - Calcul de l'enthalpie de carbonatation et d'hydratation pour quelques phases réactives présentes dans les MIOM. Les calculs sont fait pour deux fluides à l'équilibre avec de MIOM. (Pour 1 la force ionique est de  $I = 0,47$ , pour 2 la force ionique est de  $I = 0,19$ ) (Bodénan et al., 2000).

Une analyse de l'enthalpie de réaction de carbonatation ou d'hydratation pour quelques minéraux potentiellement réactifs des MIOM, permet de rapidement mettre en exergue les métaux, puis les sulfures et enfin la portlandite, comme minéraux calorifiques (tabl. 9). Malgré ce classement, plusieurs données valident le fait que l'hydroxyde de

calcium constitue bien le minéral qui assure la plus grande part dans la production de chaleur dont les mâchefers sont le siège au cours de leur maturation : la masse de portlandite présente de l'ordre de 6 % dans les MIOM, pour environ 3 % de Fe(s) et respectivement 0,5 % pour Al(s) et les sulfures, sa surface spécifique plus forte, sa meilleure répartition et sa solubilité plus élevée.

Concernant les verres et les vitrifiats contenus dans les mâchefers, ces derniers connaîtront une évolution plus lente qui avec le temps les transformera progressivement en zéolites puis en argiles (Zevenberger, 1994).

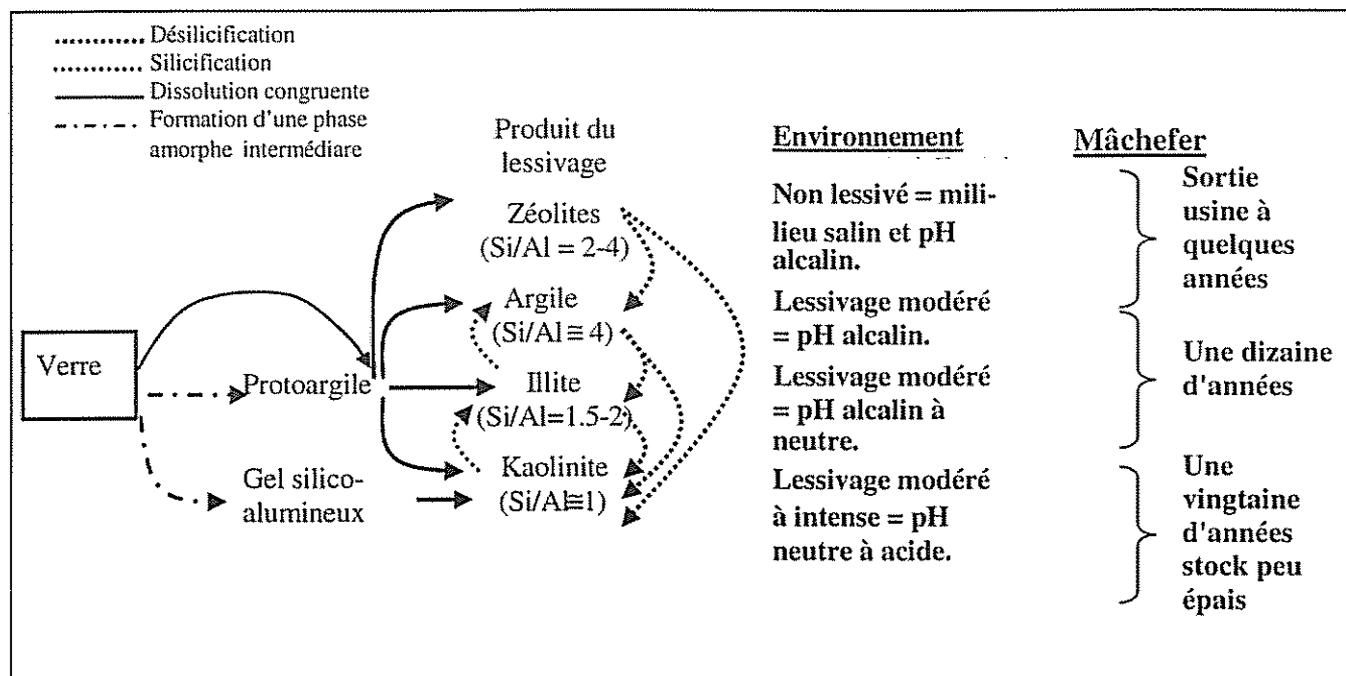


Fig. 22 - Parallèle entre l'altération des verres naturels et l'altération des verres de MIOM (d'après Zevenbergen, 1994).

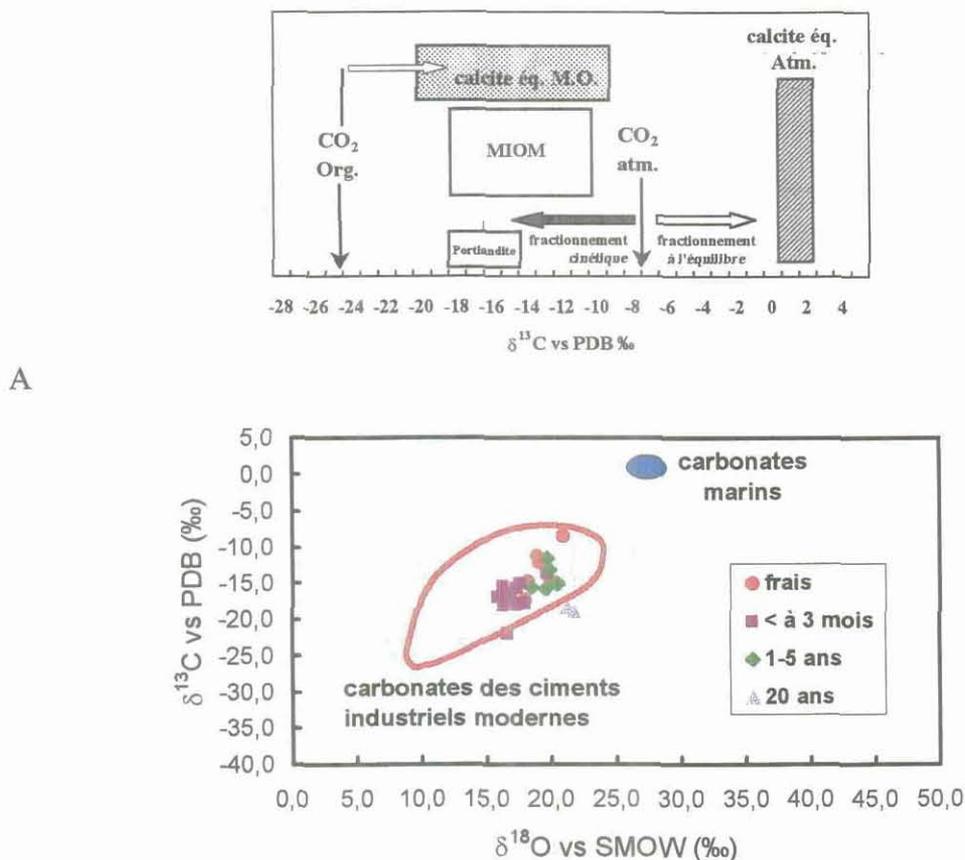
Le parallèle possible entre l'altération des verres naturels et les verres de MIOM permet de fixer les conditions physico-chimiques et temporelles nécessaires à ces transformations (fig. 22).

L'existence souvent évoquée de deux grands types MIOM, très réactifs et facilement stabilisés par maturation (pH ≈ 9, équilibre avec la calcite), ou moins réactifs et conservant malgré une maturation prolongée des pH ≈ 11 (équilibre probable avec un alumino-sulfate-calcique), laisse supposer des mécanismes différents liés à la nature des phases réactives. A ce niveau, seules des hypothèses sont possibles. Il est très probable que ces différences soient à mettre en parallèle avec la quantité d'aluminium réactif dans le MIOM (Al(s), Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) avant maturation. Ce dernier pouvant contrôler en milieu basique, la stabilité des sulfates tels que l'ettringite [Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>.26H<sub>2</sub>O] qui présente une cinétique de carbonatation très faible vis-à-vis de la portlandite [Ca(OH)<sub>2</sub>].

## 4.2. ANALYSE ISOTOPIQUE DES PROCESSUS

Pour écarter l'éventuelle intervention de la dégradation de la matière organique présente dans les MIOM, comme source de CO<sub>2</sub>, des études isotopiques du carbone et de l'oxygène ont été développées (Fléoch et Girard, 2000).

Les résultats obtenus par ces études démontrent clairement que les convergences notées entre le  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}^{21}$  des carbonates néoformés dans le MIOM et une calcite précipitée à partir de CO<sub>2</sub> provenant de la matière organique étaient fortuites. Cette convergence est induite par un fractionnement cinétique en liaison avec la carbonatation de la portlandite.



**B**

**Fig. 23 - (A) Distribution du  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  des mâchefers et relations avec les différentes sources de carbone. (B) Compositions isotopiques des calcites de mâchefers en fonction de la durée de maturation. Les domaines de composition des carbonates marins et des ciments industriels modernes sont définis d'après Letolle et al. (1990) (d'après Fléoch et Girard 2000).**

<sup>21</sup> Rapport isotopique mesuré par rapport à un standard soit  $\delta^{13}\text{C}\text{‰} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{ech} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{st}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{st}} \times 1000$

Ainsi, les valeurs  $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$  et  $\delta^{16}\text{O} \text{‰}$  mesurées pour les MIOM sont très voisines de celles relevées pour la calcite des ciments, démontrant un parallèle entre les processus de carbonatation des minéraux des matrices à base de liants hydrauliques et ceux des MIOM (fig. 23A et B).

## 5. Modèles numériques et comportement des MIOM

On peut considérer qu'au niveau des déchets, l'utilisation de modèles numériques permettant une simulation des équilibres (spéciation) et leur évolution n'en est qu'à ses débuts. Elle fait généralement appel des codes de calculs développés pour les besoins de la géochimie HYDRAQL (Papelis *et al.*, 1988), EQ3NR (Wolery, 1992), EQ3/6 (Wolery, 1992) ou à des modèles basés sur des *Réacteurs géochimiques Élémentaires en Réseau (RER)*.

L'objectif de ces approches est de simuler à partir d'observations et de mesures, l'évolution d'un solide ou d'une association de solides soumis à des conditions physico-chimiques variables et d'estimer les quantités d'éléments émises dans les effluents. Pour être pertinente, l'utilisation des codes numériques nécessite une bonne connaissance des réactions chimiques qui régissent les équilibres au sein du résidu et des minéraux impliqués dans les réactions.

On peut classer ces modélisations selon trois grandes rubriques : la spéciation des solutions aqueuses prélevées *in situ*, et l'analyse des équilibres minéraux à partir de l'analyse chimique des fluides, la modélisation à l'équilibre de la dégradation des déchets et la modélisation « dynamique » d'un flux d'élément issu d'un déchet.

En règle générale, ces modèles manquent de validation sur des expérimentations en vraie grandeur, d'analyses phénoménologiques pointues permettant d'isoler les variables déterminantes nécessaires à leur simplification, de données sur la cinétique et de données thermodynamiques fiables sur les espèces minérales « artificielles » présentes dans les déchets.

### 5.1. SPÉCIATIONS ET ANALYSE DES ÉQUILIBRES

La première approche permet d'analyser l'équilibre existant entre le fluide issu du drainage ou d'une colonne et le matériau altéré.

De telles études ont été faites à partir de MIOM soumis à l'altération météorique ou à des lixiviations en colonne (Johnson *et al.*, 1999 ; Freyssinet *et al.*, 1997 ; Gardner et Theis, 2000). Elle permettent d'individualiser un certain nombre d'équilibres susceptibles de contrôler les concentrations en éléments dans les solutions en contact avec les MIOM, les eaux d'exhaure à l'équilibre avec l'atmosphère et dans des colonnes. Une liste des équilibres identifiés par cette approche est donnée tableau 10.

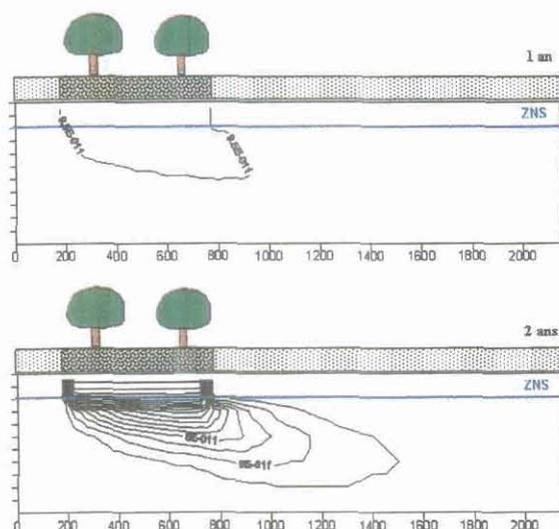
Nom	Formule chimique	Milieu peu aéré	Milieu aéré	Colonne	
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	+		a	
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		+	a	
Larnite	$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	+		a	
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	+		a	
Zincite	$\text{ZnO}$	+		a	
Calcite	$\text{CaCO}_3$	+	+	a	
Cerussite	$\text{PbCO}_3$		+	a	
Quartz	$\text{SiO}_2$		+	a	
Calcédoine	$\text{SiO}_2$		+	a	
Ténorite	$\text{CuO}$		+	a	
Magnésite	$\text{MgCO}_3$	+	+	b	
Octavite	$\text{CdCO}_3$		+	b	
	$\text{PbMO}_4$		+	b	
	$\text{CaWO}_4$		+	b	
	$\text{Pb}(\text{OH})_2$			+	c
Cérussite	$\text{PbCO}_3$			+	c

Tabl. 10 - Liste des équilibres identifiés dans les diverses études. (a) Freyssinet et al., 1998 ; (b) Johnson et al., 1999 ; Gardner et Theis, 2000).

## 5.2. SIMULATION DE DÉGRADATION DE MATÉRIAUX

La deuxième approche, simulation de dégradation de minéraux constitutifs (code de calcul EQ3/6), n'a été utilisée que ponctuellement. Elle sert généralement à préparer la formalisation des équations nécessaires à l'approche Réacteurs Élémentaires en Réseau (RER).

## 5.3. RÉACTEURS ÉLÉMENTAIRES EN RÉSEAU (RER)



L'échelle verticale est agrandie 50 fois (distance entre tirets = 1 mètre).

Concentrations exprimées ici en mol/l, à multiplier par  $207,19 \cdot 10^3$  ( $\sim 2 \cdot 10^5$ ) pour convertir en mg/l.

Fig. 24 - Exemple de simulation de la propagation du plomb dans un aquifère sous des MIOM utilisés en remblais sous couvert végétal (d'après Lanini et al., 2000).

Le modèle de **Réacteurs Élémentaires en Réseau (RER)** pour un régime pluviométrique donné simule la dégradation d'un tas de mâchefers. A partir de la composition minérale initiale des mâchefers, il calcule en fonction du temps les concentrations des éléments et des espèces majoritaires dans les lixiviats.

Il permet de simuler de façon simplifiée le transport des polluants à l'intérieur d'un tas de mâchefers, et de prévoir les concentrations à l'exhaure. Construit à l'aide du logiciel ALLAN® et du solveur d'équations NEPTUNIX®, ce modèle a la particularité de pouvoir être couplé à des logiciels numériques de code hydrogéologique aux volumes finis (MARTHE®), et de permettre ainsi des simulations couplées dynamiques pour des scénarios donnés (fig. 24).

#### **5.4. APPROCHE DYNAMIQUE**

Concernant la lixiviation en colonne, se développe actuellement une approche « dynamique ». Elle a pour objectif final la modélisation dans le temps des flux d'éléments entraînés par la lixiviation. Cette démarche nouvelle est basée sur une analyse phénoménologique des processus complexes présents dans une colonne lors des transferts d'éléments entre le solide et le lixiviant : équilibres (dissolution, précipitation), diffusions (solide, liquide), sorption, convection, advection. Elle devrait à terme permettre d'établir des codes de calculs autorisant une modélisation numérique des concentrations présentes dans l'éluat à chaque pas de la lixiviation (Gardner et Theis, 2000 ; Tiruta-Barna *et al.*, 2000).

## 6. Différents scénarios de mise en œuvre géotechnique des MIOM

Actuellement en France, on peut estimer le gisement entre 2 à 2,5 millions de tonnes par an, ce qui en fait le plus petit gisement utilisable en TP (fig. 25).

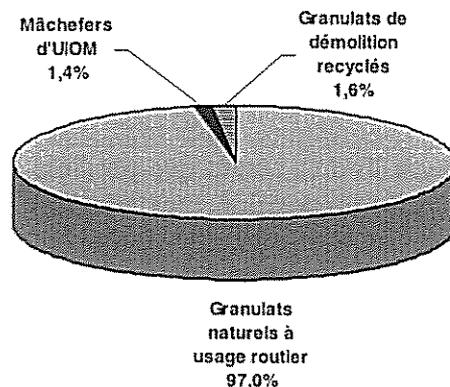


Fig. 25 - Production annuelle de MIOM comparés aux autres sources de granulats à usage routier (d'après Lac, 1996).

Ainsi, les mâchefers valorisables ne peuvent constituer qu'une source d'appoint en granulat et, en aucun cas, leur utilisation risque de déséquilibrer le marché des granulats actuels.

Les mâchefers, pour être utilisables en géotechnique, doivent, aux termes de la circulaire ministérielle, DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1, être « Valorisables » et ensuite correspondre aux normes techniques et géotechniques stipulées par le scénario d'utilisation. Ainsi ils doivent avoir, d'une part, des caractéristiques granulométriques et mécaniques convenables permettant une mise en œuvre correcte et, d'autre part, un comportement évolutif dans le temps suffisamment limité pour ne pas causer de désordre dans l'ouvrage et des relargages nuisibles pour le milieu naturel.

Pour cela, ils doivent subir des déferrailages afin de séparer les éléments ferreux et non ferreux (aluminium) qui seront recyclés, un criblage pour éliminer les éléments grossiers (supérieurs à 40 mm, 60 mm ou 100 mm selon les utilisations envisagées) et un cycle de maturation naturelle.

Les utilisations potentielles majeures pour les MIOM sont de deux ordres :

- dans les terrassements, remblais et couches de forme ;
- dans les structures de chaussées et de parking. D'autres utilisations demeurent malgré tout encore possibles : consolidation de carrière, comme charge de bétons à usages « primaires »<sup>22</sup>.

<sup>22</sup> Usage « primaire » : utilisation pour des travaux n'ayant aucune incidence mécanique sur la tenue d'un ouvrage.

Aux termes de la réglementation, les MIOM ne peuvent, en aucun cas, servir en remblaiement de chaussées comportant des canalisations métalliques ou à la construction de systèmes drainants. En outre, ils doivent être utilisés en dehors des zones inondables, en dehors des périmètres de protection rapprochés des captages d'eau potable, à une distance minimale de 30 m de tout cours d'eau, et de plus une distance d'au moins 50 cm doit être respectée entre la base du mâchefer et le niveau des plus hautes eaux connues sur le lieu de mise en place (chap. 8).

Le respect de ces précautions limite les lieux possibles pour leur mise en œuvre, en particulier en agglomération (présence de canalisations métalliques) et dans certaines zones inondables (vallées alluvionnaires...).

La procédure de chantier devra limiter autant que possible l'exposition des MIOM aux intempéries. Pour limiter cette exposition, les modalités d'approvisionnement du chantier devront être prévues et tout stockage intermédiaire évité. Par ailleurs, des dispositions de protection efficaces devront être prises contre les intempéries en cas d'interruption du chantier.

Outre la réglementation (circulaire ministérielle, DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1), les principaux critères qui doivent guider ces réutilisations sont la non dissémination du déchet pour en assurer la traçabilité (privilégier les gros chantiers) et le principe de précaution à travers l'écocompatibilité du matériau selon le scénario d'utilisation.

La traçabilité sera assurée par mise à disposition pendant trois ans à la DRIRE d'un registre de sortie des MIOM recyclés où sont consignés l'identité et les coordonnées du client, le lieu de mise en œuvre, le type d'utilisation... Si les mâchefers sont traités et maturés sur une plate-forme prévue à cet effet, l'exploitant devra fournir, en outre, un bilan annuel d'activités à destination de la DRIRE et de l'exploitant d'UIOM.

Dans ce schéma, le respect des conditions de valorisation des mâchefers recyclés demeure encore sous la responsabilité de l'exploitant de l'usine d'incinération. Ce dernier doit pouvoir démontrer que ces opérations se font dans le respect des critères fixés par la circulaire n° 94-IV-1.

Les sociétés qui commercialisent les matériaux (exploitant d'UIOM ou centre de traitement des mâchefers) doivent donc informer de façon claire et précise les utilisateurs des matériaux par une fiche technique sur les caractéristiques du matériau (fiche d'identification du matériau) et sur les conditions d'utilisation du matériau. En retour, elles doivent être informées des lieux et des conditions d'utilisation par un bordereau de suivi.

Les débouchés actuels ou potentiels sont importants car ils concernent les chantiers de voirie et de terrassement mettant en jeu des grandes quantités de matériaux. Ces chantiers sont majoritairement à maîtrise d'ouvrage publique : Etat, conseils généraux, communes, établissement publics d'aménagement, SNCF. Ils peuvent aussi relever de maîtrise d'œuvre privée : sociétés d'autoroutes.

Les critères économiques ont actuellement la primauté sur les autres. Ils dépendent du rapport existant entre le coût de transport vers les chantiers et le coût du granulat naturel. De fait, on constate deux phénomènes :

- en Ile-de-France et dans le Nord, une valorisation massive des mâchefers impliquée par la rareté des carrières à granulats ;
- un développement centrifuge des chantiers par rapport à l'unité de production avec, à mesure de la saturation des débouchés locaux, une difficulté de plus en plus grande pour les UIOM à écouler leur production.

## 6.1. TECHNIQUE ROUTIÈRE

Les mâchefers valorisés en technique routière peuvent servir (fig. 26) comme **couche de forme**. Ces derniers peuvent être utilisés bruts ou traités aux liants hydrauliques. Cette deuxième orientation prise par certaines entreprises a pour objectifs d'homogénéiser les caractéristiques du matériau et ainsi :

- apporter une sécurité complémentaire vis-à-vis du risque environnemental par lixiviation ;
- obtenir des performances mécaniques significatives qui permettent un dimensionnement adapté et un élargissement du domaine d'emploi ; et apporter une sécurité supplémentaire vis-à-vis de la non gélivité du matériau.

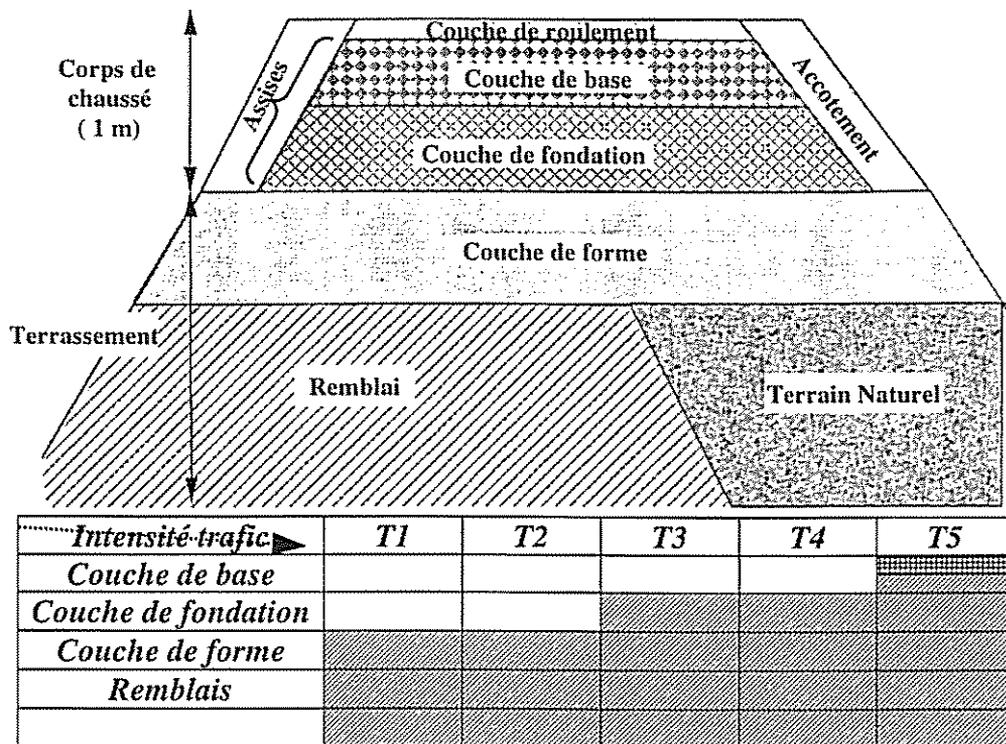


Fig. 26 - Utilisation possible des mâchefers « Valorisables » en technique routière ou assimilée : structure de route ou de parking et synthèse des utilisations possibles en fonction de l'intensité du trafic de T1 (intense) à T5 (faible) (d'après LAC, 1996).

La tendance actuelle pour certaines entreprises et fournisseurs de liants hydrauliques serait de faire passer le mâchefer vers une utilisation plus « noble », en fait de le « remonter » dans la structure routière et de le passer en **assise de chaussée**. Comme les MIOM non traités sont assimilables à une grave ayant une résistance à l'effet de choc (essai Los Angeles) très moyenne, leur utilisation pour ce scénario serait limitée à la couche de fondation.

Dans le cas de MIOM traités aux liants hydrauliques, aucune précision ne peut être donnée quant à leur localisation dans l'assise de chaussée. La seule prescription formulée est que l'épaisseur de la couche au-dessus de l'assise de mâchefer doit être de 15 cm minimum, pour éviter tout inconvénient dû à un éventuel gonflement.

La seule utilisation proscrite en technique routière est son incorporation dans la couche de roulement à cause de l'apparition de « déformations géométriques » provoquées par la formation de « gels » gonflants.

## 6.2. REMBLAIS

D'un point de vue géotechnique, les remblais doivent être inférieurs à 5 m, mais la circulaire n° 94-IV-1 en a limité l'usage à 3 m. Compactés selon des critères géotechniques très précis, ils doivent être protégés par une couverture qui assure une certaine imperméabilisation en surface : structure de chaussée ou de parking, bâtiment ou d'un substrat d'au moins 50 cm portant une couverture végétale (fig. 27).

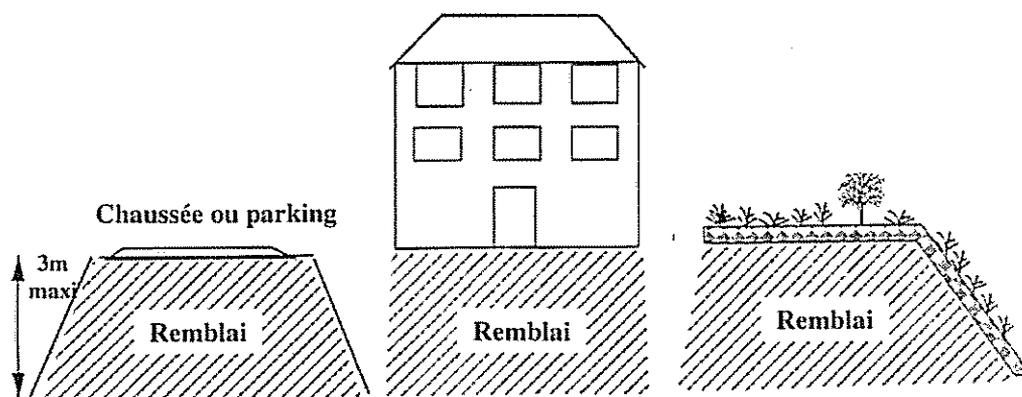


Fig 27 - Utilisation possible des mâchefers « Valorisables » en remblais : différents scénarios (d'après LAC, 1996).

L'utilisation en remblais apparaît, dans certains cas, comme une solution alternative aux grands chantiers qui se marquent toujours par une programmation très aléatoire par rapport à la production et la nécessité d'avoir de gros volumes disponibles.

### 6.3. STABILISATION DE CARRIÈRES

Les anciennes exploitations de ressources minières ou minérales engendrent fréquemment des désordres en surface par suite d'effondrement des piliers et des galeries. Beaucoup de communes sont touchées par ce problème, qu'elles soient situées sur des zones d'exploitation minière (cas des grands bassins miniers), ou que les matériaux nécessaires à leur construction aient été prélevés sur place par des carrières souterraines (cas des villes localisées sur des formations calcaires ou sulfatées).

L'exemple de stabilisation de carrière nous est fourni par la société INERTEC (Bouchelaghem *et al.*, 1997) qui propose un procédé permettant de stabiliser les MIOM, de les solidifier et de les utiliser en remblaiement de carrière.

La carrière choisie dans la ZAC de Beaulieu (banlieue de Caen)-garantissait vis-à-vis de la circulaire n° 94-IV-1 une situation optimale puisque le niveau de la nappe au moment de l'expérimentation se situait à environ 10 m en-dessous du niveau le plus bas des carrières (pour 3 m exigés). Son volume de 40 000 m<sup>3</sup> correspondait au volume annuel de MIOM produit par l'incinérateur de la ville de Caen.

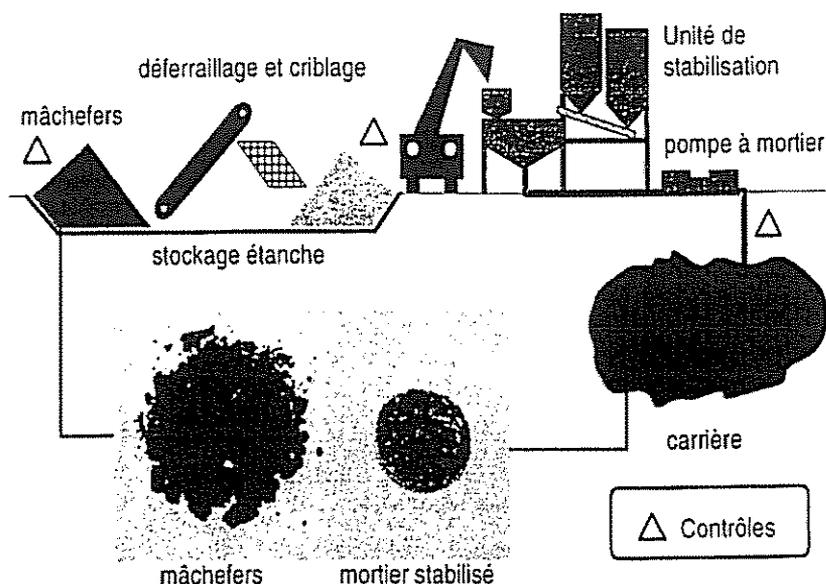


Fig. 28 - Confortement de carrières avec des MIOM stabilisés : schéma de principe de l'installation de traitement (d'après Bouchelaghem *et al.*, 1997)

Le MIOM avant d'être traité (fig. 28) passe par diverses étapes de déferrailage et de criblage pour obtenir un matériau bien calibré. Le matériau obtenu est ensuite mélangé à un liant hydraulique avec ajustement de la formulation permettant d'obtenir la rhéologie optimale nécessaire au pompage. Après quelques minutes de malaxage, le mortier est vidangé et pompé directement dans les carrières. Avec le temps, le mortier se transforme en un matériau peu perméable et inerte vis-à-vis de l'environnement (Bouchelaghem *et al.*, 1997).

Cette opération fait encore actuellement l'objet d'un suivi avec surveillance des eaux de la nappe assurée par prélèvements dans des piézomètres implantés sur le site. En outre, les résultats obtenus par cette surveillance seront utilisés pour valider les modèles prévisionnels d'évaluation du relargage pour le long terme, bâtis par les ingénieurs d'INERTEC.

Cette opération bien qu'encore discutable d'un point de vue réglementaire (site classé pour stockage de déchets ou simple opération de stabilisation de carrière) présente un double intérêt pour la collectivité :

- une économie sur les matériaux naturels nécessaires pour l'opération ;
- une économie sur la mise en décharge des MIOM qui permet, en outre, de préserver les capacités du site de stockage de classe II de Caen.

#### **6.4. CHARGE DE BÉTONS**

A l'image d'anciennes utilisations comme en Belgique, où des mâchefers étaient utilisés pour faire des parpaings pour la construction, des solutions alternatives aux utilisations classiques pourraient être envisagées. Les MIOM pourraient être utilisés comme charge de bétons à usages « primaires » : plots de délimitation de chaussée, rails de sécurité médian d'autoroute...

#### **6.5. LES RETOURS D'EXPÉRIENCES**

Concernant les chantiers, en France on possède trop peu de retours d'expériences. Seuls les chantiers ayant connus des problèmes sont signalés et souvent mis en exergue par la profession du BTP.

En technique routière, de nombreux chantiers ont fait l'objet de plates-formes d'essais. A travers la consultation bibliographique, il a été possible d'en identifier cinq qui ont fait l'objet de publications ou de communications scientifiques (Coughanowr, 1996 ; Paris *et al.*, 1997 ; Silvestre et Rampignon, 1995 ; Drouadaine *et al.*, 1997 ; Drouadaine *et al.*, 1999 ; Dalager *et al.*, 1995). Les données sont insuffisantes pour amener à des conclusions définitives en ce qui concerne l'impact environnemental des mâchefers en technique routière.

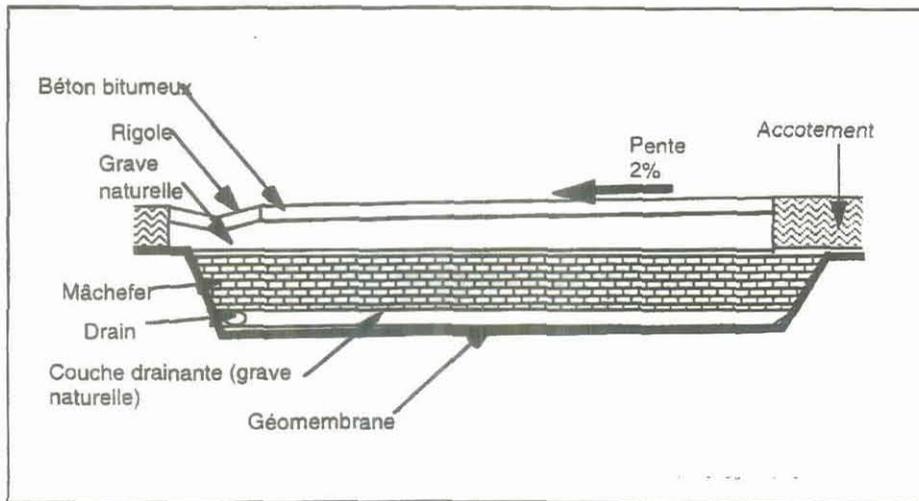


Fig. 29 - Equipement d'une plate-forme d'essai : coupe transversale d'une chaussée construite avec des mâchefers (Coughanowr, 1996).

En général, ces plates-formes d'essais concernent des répliques de chaussées où le MIOM se trouve en position de couche de forme ou de couche de fondation (fig. 29). La base de la chaussée est étanchée par une géomembrane, les eaux sont recueillies par des drains et rassemblées dans un bassin de prélèvement.

Les résultats obtenus démontrent d'une manière générale que l'impact le plus fort sur le milieu est entraîné par la période de chantier (Silvestre et Rampignon, 1995 ; Paris *et al.*, 1996 ; Drouadaine *et al.*, 1997) et que la plupart des « métaux lourds » (Cd, As, Hg, CrVI) sont, dès le début des expérimentations, en-dessous des seuils analytiques (Silvestre et Rampignon, 1995 ; Drouadaine *et al.*, 1997). Les quelques métaux donnant des valeurs analysables comme Cu et Pb montrent pour le premier, des mécanismes de mise en solution contrôlés par les chlorures, et pour le second un rapide épuisement du stock disponible en relation probable avec un piégeage.

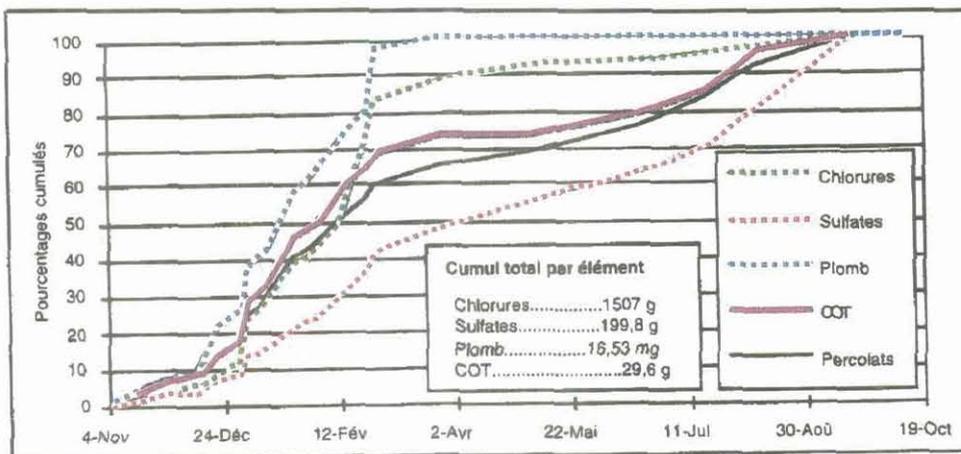


Fig. 30 - Courbes de cumul par élément et cumul des percolats dans le temps (Drouadaine *et al.*, 1997).

L'analyse des courbes cumulées (fig. 30) montre, en outre, un comportement assez indépendant du sulfate, laissant supposer pour ce dernier une solubilité moindre et une COT avec un lessivage parfaitement contrôlé par la quantité d'eau percolée. Malheureusement, les expérimentations étant faites sur des tronçons de routes soumises au salage (Silvestre et Rampignon, 1995 ; Drouadaine *et al.*, 1997), il demeure délicat d'aller plus loin dans l'interprétation des données.

Lors de ces expérimentations, les concentrations relevées dans les eaux analysées dépassent rarement les valeurs index des seuils de potabilité, si ce n'est que pour les chlorures, les sulfates et le plomb (Paris *et al.*, 1996 ; Drouadaine *et al.*, 1997). Malheureusement, ces études sont de trop courte durée.

Des études de plus longue durée (12 ans), menées au Danemark dans les années 1980 (début de l'opération 1978, dernières mesures disponibles 1986) et concernant l'impact d'un MIOM utilisé comme couche de forme d'un parc de stationnement (Dalager *et al.*, 1995) montrent un bilan contrasté (fig. 31) :

- au bout de deux ans, à l'exception des nitrates, une influence modérée du MIOM dans le bilan global des eaux ;
- au bout de 12 ans, une très forte croissance de l'influence des MIOM sur le bilan global avec un relargage très important du zinc.

Quelques études des années 1980 (Blanc et Hubert, 1987) concernent l'utilisation de MIOM en chemin forestier : 45 cm de MIOM recouverts par 10 cm de ballast. Dans ce cas, l'influence des eaux de percolation dans les sols était suivie par l'analyse de sol dans des sondages situés sous le chemin et localisés à quelques mètres en pente aval de l'ouvrage. Au bout de trois ans de vacuité de l'ouvrage, les seules influences trouvées concernent les sulfates, les chlorures. Aucune différence significative n'est apparue dans les teneurs en métaux lourds, quel que soit l'endroit de prélèvement.

Dans le cas de l'utilisation des MIOM comme remblais sous couverture rigide, des essais de gonflement ont été faits. Ces travaux réalisés pour la CURLI en 1997 avec la construction de dalles de béton, la pose d'extensomètres et d'un système de prélèvement de gaz, ne semblent pas avoir fait l'objet ni de présentation publique, ni de publication. D'autres études sont en cours, elles concernent l'influence des liants sur le gonflement des MIOM (Crignon *et al.* 1999 ; Pecqueur *et al.*, 2000). Les retours d'expériences sont encore limités : le traitement des MIOM avec des formulations ajustées permet de diminuer l'expansion. Il est très probable que la limitation de la formation d'ettringite minéral extrêmement expansif par fixation de l'aluminium par les adjuvants, limite ce phénomène (cf. chap. 7).

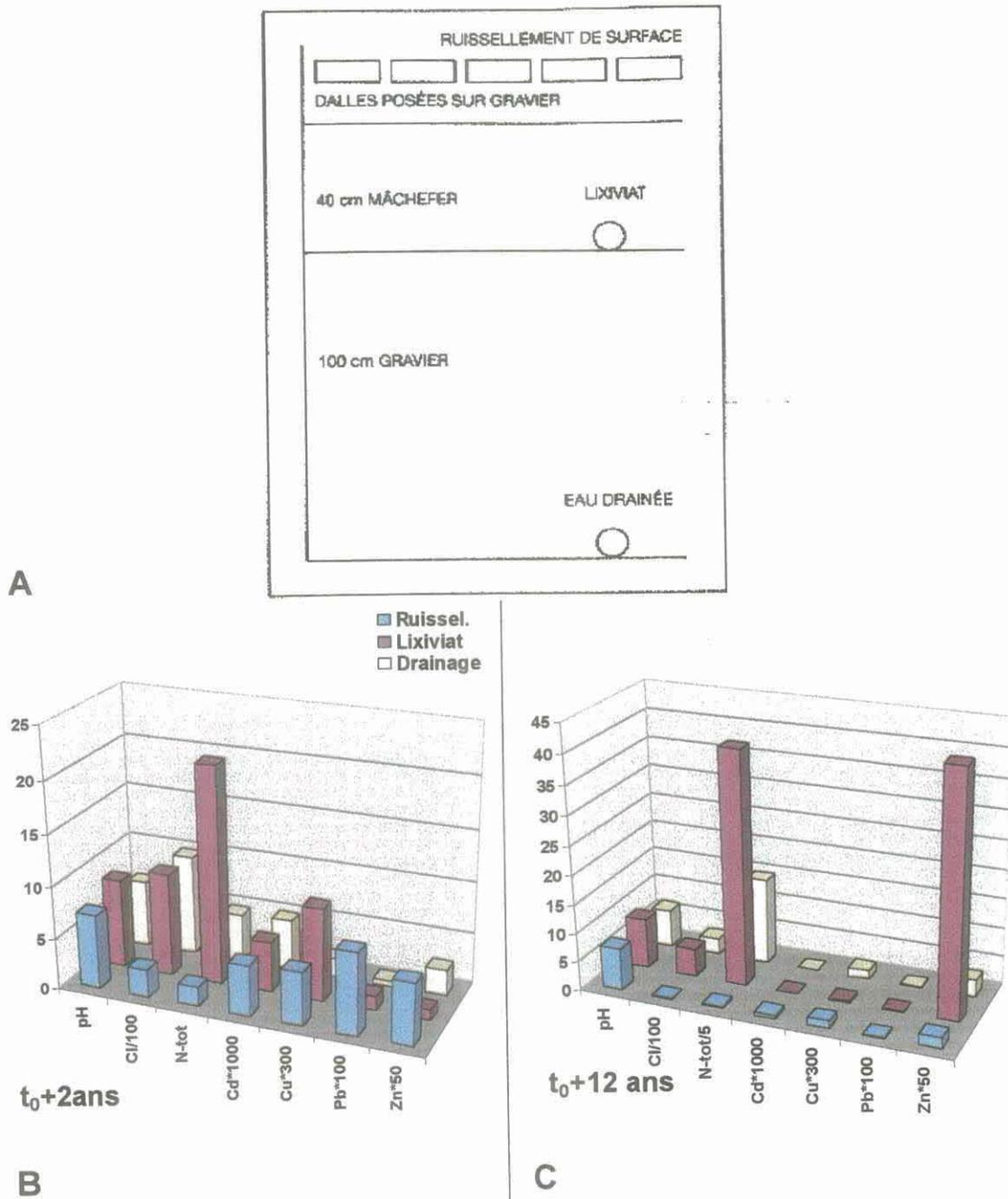


Fig. 31 - Exemple de variation temporelle dans le bilan chimique global d'un ouvrage contenant des MIOM, cas d'une couche de forme sous un parking (Dalager et al., 1985).

## 7. Amélioration de la qualité technique et stabilisation des MIOM

L'utilisation des MIOM en technique routière ou dans les travaux publics a fait l'objet de nombreux travaux de recherche fondamentaux et appliqués (Glasser, 1997 ; Mollah *et al.*, 1995 ; Bouchelagem *et al.*, 1997 ; Cimpeli *et al.*, 1998 ; Dron R., 1996). De plus, ce matériau a déjà été employé dans un certain nombre de chantiers. A partir d'un bilan de l'expérience acquise dans ce domaine, ce paragraphe est consacré à une réflexion portant sur les procédés de stabilisation actuels des MIOM. En raison d'un emploi assez universel des liants hydrauliques pour stabiliser et améliorer les qualités mécaniques des MIOM, l'effort de réflexion est surtout porté sur les liants en essayant de comprendre les mécanismes physico-chimiques mis en jeu et évaluer les avantages et inconvénients apportés par ces procédés de stabilisation et de solidification.

### 7.1. PRINCIPES DE LA STABILISATION

La réduction du potentiel polluant d'un résidu de combustion nécessite au minimum d'emprisonner physiquement (enrobage, encapsulation) les éléments polluants dans une matrice solide (solidification). L'immobilisation sera plus efficace encore si les éléments polluants sont fixés par des liaisons chimiques de forte énergie (stabilisation).

La stabilisation par l'ajout de liants hydrauliques repose sur trois mécanismes réactionnels fondamentaux :

- la précipitation de phases minérales incorporant les éléments polluants dans leur réseau, sous forme d'un minéral où l'élément constitue un cation ou un anion majeur ou comme élément substitué à un élément majeur non polluant ;
- l'adsorption sur une surface cristalline ou amorphe faisant intervenir la chimisorption (forces de valence) et/ou le physisorption (force de Van der Waals) qui dépendent de la densité de charge par unité de surface et/ou de la surface de l'entité impliquée ;
- l'échange d'ions localisés dans des sites privilégiés (argiles, zéolites), mécanismes peu favorisés en raison de la nature généralement basique des MIOM.

### 7.2. SOLIDIFICATION - STABILISATION PAR LES LIANTS HYDRAULIQUES

Malgré la présence de fractions solubles et de substances potentiellement polluantes que certains matériaux naturels sont aussi susceptibles de contenir (*e.i.* schistes contenant des sulfures ou des sulfates), la composition minéralogique des MIOM en fait un matériau solide susceptible d'être valorisé au même titre que des granulats naturels. Cette valorisation est strictement réglementée aux termes du décret et de la circulaire du 9 mai 1994 (cf. chap. 8).

Au point de vue géotechnique, les mâchefers correspondent à un matériau grenu de granulométrie 0-20 à 30 mm avec un D50 proche de 5 à 10 mm, un D20 < 0,2 mm et une teneur en eau importante (Cimpeli *et al.*, 1998 ; Dron R., 1996 ; Gotteland et Milanov, 1993). Ils se distinguent des granulats naturels par un potentiel hydraulique latent, provoquant en présence d'eau, un phénomène de prise hydraulique analogue à celle des laitiers, qui augmente le niveau de portance initial du matériau. Par contre, ce matériau présente une friabilité importante, un compactage trop intense peut entraîner la fragmentation des éléments les plus grossiers et l'augmentation du pourcentage des particules fines. Ainsi, sa granulométrie sera modifiée du matériau avec les incidences que cela aura sur sa porosité initiale (Cimpeli *et al.*, 1998) et ses caractéristiques mécaniques.

Pour pallier à une irrégularité assez fréquente de la qualité originelle du mâchefer et améliorer ses caractéristiques géotechniques et environnementales, de nombreuses sociétés mettent sur le marché des produits dérivés : Ecograde®, Scorcim®, Scormousse®...

### 7.2.1. Les phases minérales majeures impliquées (tabl. 11)

Les phases minérales intervenant au cours de la stabilisation par ajout de liant hydraulique sont (Taylor, 1992) :

- les silicates de calcium hydratés ( $n\text{CaO}\cdot n\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CSH}^{23}$  en notation cimentière). Leur formule cristallographique est proche de celle de la tobermorite ( $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_9$ ) et de la jennite ( $\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$ ). Ces phases sont présentes sous forme amorphe dans la matrice cimentière. Leur composition est éminemment variable et en particulier le rapport C/S qui varie couramment de 1 à 2, ce qui entraîne une modification de sa capacité d'adsorption des métaux lourds ;
- les hydrates de calcium et d'aluminium I (phases AFm en notation cimentière). Ils répondent à la formule générale  $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6]\text{X}\cdot x\text{H}_2\text{O}^{24}$  où X peut correspondre à  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Al et Fe peuvent également être remplacés par d'autres cations trivalents comme  $\text{Cr}^{3+}$ . Les principaux représentants de cette famille dans les MIOM stabilisés sont  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sel de Friedel) ou encore les carboaluminates de calcium hydratés  $[(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CO}_2)_{(0.5-1)}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$  et le monosulfoaluminate hydraté  $[(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)\cdot x\text{H}_2\text{O}]$  ;
- les hydrates de calcium et d'aluminium II (phases AFt en notation cimentière) de formule structurale suivante :  $[\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2\text{X}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Dans cette formule, X correspond aux groupements  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou même  $\text{CrO}_4^{2-}$ . De nombreuses substitutions sont possibles pour Al ( $\leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) et Ca. Le représentant

<sup>23</sup> Rappels sur la notation « cimentière » :

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO
C	S	A	F	H	$\bar{S}$	$\bar{C}$	N	K	M

<sup>24</sup>  $\cdot x\text{H}_2\text{O}$  : eau zéolitique, x très variable.

le plus connu de cette famille est l'ettringite  $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$ . Elle se forme pour des rapports  $CaSO_4/CaAl_2O_6$  plus élevés que pour le monosulfoaluminate. Les possibilités de substitution au sein des phases AFm et AFt sont tellement nombreuses que l'on classe ces minéraux dans la catégorie des minéraux réservoirs.

Minéraux	Mode de fixation des éléments polluants			Phases liées à l'hydratation du liant hydraulique	Phases liées à la carbonatation du déchet stabilisé
	Phases pures	Substitution	Adsorption		
CSH		+	+	+	
AFm		+		+	
AFt		+		+ (une partie de l'ettringite est présente dans le MIOM brut)	
Hydroxydes	+	+	+	+ (présents dans le MIOM brut, produits au cours de l'hydratation du liant et pendant la carbonatation)	
Oxydes	+			+	+
Sulfates (type $CaSO_4.nH_2O$ )	+	+		+ (présents dans le MIOM brut, et produits au cours de la carbonatation)	
Carbonates (type $CaCO_3$ )	+	+			+

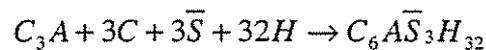
Tabl. 11 - Principales familles de minéraux intervenant dans la stabilisation des MIOM par liant hydraulique, mécanismes de piégeage des polluants et moment de formation.

- les hydroxydes, phases minérales répondant à la formule  $X^{y+}(OH)_y$  ou  $XO(OH)$  dans le cas des oxyhydroxydes. Leur structure correspond à celle de la portlandite. Les cations X les plus courants sont Mg (brucite), Al (gibbsite, bayerite) et Fe (ferrite) pour les hydroxydes, et Al (diaspore) et Fe (goethite) pour les oxy-hydroxydes. Ils sont surtout connus pour leur capacité d'absorption cationique importante en particulier pour la ferrite et la goethite. La brucite, peut être substituée par des cations trivalents et l'excès de charge est alors compensé par des groupements anioniques  $CO_3^{2-}$  dans l'espace interfoliaire. On parle alors d'hydrotalcite, minéral connu pour son important potentiel d'adsorption anionique ;
- les carbonates qui proviennent généralement du vieillissement de la matrice hydraulique incorporée dans le MIOM et/ou de la chaux hydratée originelle qui peuvent piéger des métaux lourds  $[(Ca, \xi M^{2+})CO_3$  avec  $M^{2+}$  : Cu, Cd, Zn, Pb] ;
- des oxydes et des hydroxydes complexes de métaux, qui précipitent à cause du pH basique impliqué par l'ajout du liant hydraulique.

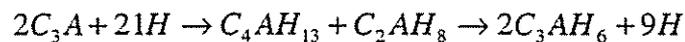
### 7.2.2. Mécanismes classiques impliqués par l'hydratation d'un ciment (Glasser, 1997 ; Taylor, 1992)

Pour essayer de cerner les processus réactionnels mis en jeu au cours de la stabilisation de MIOM par liant hydraulique, il est important de revenir dans un premier temps sur les transformations physico-chimiques actives pendant l'hydratation d'un liant hydraulique. Un exemple souvent repris reste l'hydratation du ciment classique, encore appelé ciment Portland. Un ciment Portland présente une composition dominée à plus de 90 % par les oxydes CaO (65 %), SiO<sub>2</sub> (20 %) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 %). Les phases minérales majeures d'un ciment non hydraté sont l'alite (3CaO.SiO<sub>2</sub> ou C<sub>3</sub>S) et la bélite (2CaO.SiO<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>S) dont l'hydratation est similaire à celle du C<sub>3</sub>S. On retrouve également de l'aluminate tricalcique (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou C<sub>3</sub>A) et de l'aluminate ferrique de calcium (4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>AF), tous deux ayant des processus d'hydratation comparables. Un ciment moyen est composé d'environ 65 % de C<sub>3</sub>S, 15 % de C<sub>2</sub>S, 5 à 10 % de C<sub>3</sub>A et 5 à 10 % de C<sub>4</sub>AF. Il contient également une proportion de sulfates de l'ordre de 3 %. Les sulfates jouent un rôle majeur au cours de l'hydratation. Globalement, on peut décrire l'hydratation d'un ciment classique en deux étapes :

- On observe la dissolution partielle des grains de C<sub>3</sub>A suivie de la formation d'un gel d'ettringite « bloquante » autour des grains de C<sub>3</sub>A qui évite la diffusion trop rapide d'alumine dans la solution :

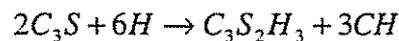


En l'absence de sulfates, le C<sub>3</sub>A (et le C<sub>4</sub>AF) s'hydrate suivant la réaction :



Se forment alors des phases de type AFm. La forme stable de ces phases est l'hydrogrenat C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. La transformation ultérieure des phases AFm en hydrogrenat est soumise à des facteurs cinétiques comme la température et le temps. On sait, par exemple, que cette transformation affecte 20 % du stock de C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> et de C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> en 7 jours à 60 °C et qu'elle est complète à 180 °C (Taylor 1992 ; Blanc *et al.* 1999). Elle occasionne la création de macropores qui nuisent aux performances des ciments.

- L'hydratation du C<sub>3</sub>S et du C<sub>2</sub>S constitue la seconde étape du processus :



En l'absence de sulfates, une couche d'hydrates primaires (AFm) se forme autour du grain de C<sub>3</sub>S, bloquant son hydratation. La présence de sulfates se traduit par une déstabilisation de cette couche à cause de la chute de la concentration en aluminium répondant à la précipitation de l'ettringite.

D'une manière générale, l'hydratation nécessite un rapport eau/ciment de l'ordre de 0,3 et aboutit à la composition suivante : 60 % de CSH, 20 % de portlandite, 15 % de phases AFm et AFt et 1 à 3 % de produits résiduels non hydratés.

### 7.2.3. Interaction entre les MIOM et les liants hydrauliques

Sur la base des seuls oxydes CaO, SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un MIOM aurait une composition de laitier (sous-produit de l'industrie de la fonte) (Bouchelagem *et al.*, 1997 ; Clozel-Leloup *et al.*, 1999), dont le comportement en présence d'eau (et de sulfates) présente de nombreuses similitudes avec celui du ciment.

Mais, ils possèdent d'autres caractéristiques qui les différencient des laitiers :

- la présence d'une matrice vitreuse (30 %) enrichie en silice et en alumine. Cette phase vitreuse se concentre dans les fractions grossières du granulat, ce qui rend une partie de la silice et de l'alumine peu mobilisable ;
- la présence de silicates de calcium et d'aluminium dépourvus de caractère hydraulique ;
- la présence de nombreux éléments mineurs ou en traces et qui, même à faibles concentrations, vont avoir un impact important sur la cinétique d'hydratation du liant et sur l'acquisition des résistances (Taylor, 1992). Certains vont avoir un effet accélérateur de prise comme les anions Br<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> et les cations Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup>. D'autres vont, au contraire, retarder la prise et véritablement « empoisonner » le processus d'hydratation comme le plomb, le zinc, les phosphates ou les borates. Les processus impliqués sont complexes mais au final, l'incorporation de MIOM dans un ciment retarde fortement la cinétique d'hydratation (Quenee, 2000);
- la présence dans les MIOM de phases actives pendant l'hydratation du ciment comme l'alite, la bélite<sup>25</sup>, la portlandite, l'ettringite, le gypse et l'anhydrite.

A titre d'exemple, la présence de quantités variables et importantes de soufre dans les MIOM (de 1 à 7 %) est un facteur à prendre en compte dans la mesure où le taux de sulfates (et leur nature) est un des paramètres fondamentaux de l'hydratation d'un ciment. Ce taux passe par un optimum (en termes de temps de prise et d'acquisition des résistances) en général proche de 3 % pour un ciment portland (Taylor, 1992).

En résumé, prévoir les conséquences des interactions entre MIOM et liant hydraulique est un exercice à haut risque étant donné la somme des interactions possibles entre les constituants des deux matériaux. De plus, il ne faut jamais perdre de vue la variabilité intrinsèque des MIOM, en termes de composition, de disponibilité des éléments et de réactivité des phases (granulométrie).

Il est toutefois possible par comparaison avec les grandes familles de réactions chimiques s'opérant au cours de la stabilisation par liants hydrauliques d'identifier celles

---

<sup>25</sup> Présence souvent évoquée dans la littérature mais jamais démontrée avec des preuves tangibles.

pouvant exister lors des opérations de solidification/stabilisation d'un MIOM et d'établir une séquence théorique :

- les premières phases à se former sont les hydrates aluminocalciques, ce qui dans le cas du ciment, correspond à la réaction :  $2C_3A + 21H_2O \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8$ . Les MIOM possèdent peu ou pas de  $C_3A$ . Par contre, ils contiennent de la portlandite  $Ca(OH)_2$ , de l'aluminium métal (solubilisé en présence d'oxygène) et des hydroxydes d'aluminium. La réaction peut donc s'écrire, dans le cas des MIOM,  $6Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 + 12H_2O \rightarrow C_4AH_{13} + C_2AH_8$  ;

Minéral		Cations dans la structure		Cations adsorbés
		Majeurs	Minoritaires	
CSH		Ca, Si, H <sub>2</sub> O	O : Pb, Zn (Moulin <i>et al.</i> , 2000) I : Zn (Ziegler <i>et al.</i> , 1999) SC : Cl et métaux lourds (Pöllmann, 1995)	I : Cs, Pu, U, Co (Le Callonnec, 1999)
Hydrate Ca-Al	Aft (Ettringite)	Ca, Al, SO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, Fe	O : CrO <sub>4</sub> (Moulin <i>et al.</i> , 2000) AC : Mn, Cr, Ti, Sr, Si ; CrO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> , Cl (Taylor, 1992) SC : I, N, Se, Br (Helard, 1995); Cd, Ga, Ti, Mn, Cu, Ni, Co, Zn (Pöllmann 1995)	
	AFm	Ca, Al, Fe, SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	O : Zn, Cd Mollah <i>et al.</i> , 1995; Moulin <i>et al.</i> , 2000); I : Zn (Ziegler 1999) ; AC : K, Cl, Zn, F (Taylor, 1992)	
	Hydrogrenat (C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> )	Ca, Al, H <sub>2</sub> O	O : CrIII (Moulin <i>et al.</i> , 2000) AC : Fe, Si (Taylor, 1992)	
Hydroxydes		Al, Mg, Fe, Ca	O : CrO <sub>4</sub> , Pb et Zn sur ferrites (Moulin <i>et al.</i> , 2000) I : Zn(OH) <sub>2</sub> (à forte concentration de Zn) (Ziegler <i>et al.</i> , 1999) ; As (précipitation d'arséniate favorisée Par la présence de Ca(OH) <sub>2</sub> ) (Picquet, 1995) ; Cr (van der Sloot 1999).	I : Cu et Pb sur goethite et gel d'alumine hydratée (Fällman, 2000).
Oxydes		--	O : HgO (Cocke, 1990); Cu, Zn, Mn (Clozel-Leloup <i>et al.</i> 1999) I : Ca, Pb, Mo, Cr (van der Sloot 1999).	
Carbonates (type CaCO <sub>3</sub> )		CO <sub>3</sub> , Ca, Mg	O : Ba (Cocke, 1990); Pb, Zn (Clozel-Leloup <i>et al.</i> 1999) ; Cd, Pb (Fällman, 2000).	
Sulfates (type CaSO <sub>4</sub> )		Ca, S	O : Sr, Ba (White, 1995) Ba (Cocke, 1990); Fe, Zn, Cu (Clozel-Leloup <i>et al.</i> 1999) SC : Pb (Cocke, 1990); MoO <sub>4</sub> , VO <sub>4</sub> (Baronnet, 1988).	

Tabl. 12 - Statut des éléments fixés au cours de la stabilisation. Clés : O, Observé par des méthodes directes ; I, Observé par des méthodes indirectes ; AC, affirmé en référence à des travaux précédents ; SC, affirmé sans références.

- les sulfates des MIOM (gypse puis anhydrite) et du liant passent en solution permettant la formation de phases de type ettringite. Il existe, en effet, des études qui

ont mis en évidence autour des particules d'aluminium métal, la succession Al-métal - hydroxyde - AFm – ettringite (Lerouge *et al.*, 2000 ; Moulin *et al.*, 2000) ;

- les phases C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S du liant et des MIOM s'hydratent pour former des CSH.

La proportion de ciment employé au cours de la stabilisation est en principe faible, de l'ordre de 5 %. Cela suffit pour améliorer les qualités géotechniques et le potentiel polluant du matériau (Lac, 1996). Cela dit, la présence de MIOM n'étant pas favorable au développement des résistances au sein du matériau, l'objectif premier du procédé de stabilisation reste l'immobilisation des éléments polluants. Dans un liant classique, l'acquisition des résistances est due à la présence des CSH. Etant donné l'objectif de la stabilisation, la formation d'ettringite et de phases AFm est tout aussi importante pour le déchet stabilisé que la formation de CSH notamment, parce que ces minéraux possèdent les possibilités de substitution, autant anioniques (ettringite) que cationiques (CSH et hydrates aluminocalcaires). De plus, leur surface spécifique étant élevée, leur potentiel d'adsorption est appréciable.

Concernant la fixation des métaux par les mécanismes entraînés par les réactions en relation avec l'ajout des liants hydrauliques sont généralement décrits de manière allusive : les auteurs utilisent très souvent les termes, fixation, immobilisation, piégeage ou rétention d'éléments polluants qui peuvent s'appliquer à tous les mécanismes précédemment décrits. A partir des données relevées dans la littérature, un essai de synthèse des observations sur la fixation des éléments toxiques est dressé (tabl. 12).

Outre ces mécanismes, la diminution de la teneur en eau par la formation d'hydrates peut constituer un des avantages de la stabilisation.

#### 7.2.4. Nature des liants utilisés et additifs

Le ciment Portland a pour avantage d'être un produit bon marché (1 F/kg), peu perméable, résistant et de bonne tenue dans le temps (dossier technique). Mais les processus d'hydratation du ciment sont sensibles à de nombreux agents chimiques (chlorures, sulfates, métaux lourds, composés organiques...) qui peuvent par leur présence rendre délicate la mise au point d'une formulation. Il existe d'autres matériaux possédant également des propriétés de liant hydraulique et qui peuvent représenter une alternative intéressante au ciment Portland parce que leur hydratation est moins sensible à la présence de ces agents chimiques.

Le tableau 13 dresse une liste non exhaustive de liants alternatifs ou d'ajouts classiques dans l'industrie « cimentière » avec leurs avantages et leurs défauts dans le cadre de la stabilisation.

Ces matériaux présentent tout ce que l'on appelle un caractère pouzzolanique<sup>26</sup>, leur conférant des propriétés de liants hydrauliques. Une autre caractéristique de ces matériaux est qu'ils ont besoin (sauf les fumées de silices) d'être activés, soit

<sup>26</sup> Caractère pouzzolanique : matière minérale qui en présence de chaux et d'eau subit une hydratation avec formation de CSH et de phases AFm.

chimiquement (avec une base forte, des sulfates ou du ciment Portland pour les laitiers et les cendres volantes), soit thermiquement (pour les pouzzolanes élaborées à partir d'argile). Enfin, en ce qui concerne les laitiers, les cendres volantes, et les pouzzolanes, leur ajout dans le ciment augmente le temps de prise par rapport à un ciment Portland et diminue les résistances en début de cycle de vieillissement. Cette diminution devient négligeable au bout d'un mois et l'on peut même, dans certains cas, observer une augmentation des résistances au bout de trois mois.

Liants	Avantages	Problemes rencontrés
Pouzzolanes (naturelles : tufs volcaniques artificielles : argile calcinée)	Fixation de la chaux Réduction drastique de la porosité Hydratation sans sulfates Baisse de pH et réduction du milieu (fixation de chaux (Glasser, 1997))	Demande en eau élevée Temps de prise très allongé et fortement dépendant de la composition (nécessité d'un contrôle très étroit (Blanc, 1999) Résistances précoces faibles. Nécessite de la chaux pour s'hydrater
Laitiers (sous-produit de la fabrication de la fonte)	Hydratation sans formation de portlandite et fixation de la chaux (moins importante que pour les pouzzolanes) Baisse de pH et réduction du milieu (Glasser, 1997)	Nécessite souvent d'être activé (bases fortes et/ou sulfates) Résistances précoces faibles
Fumées de silices (produit de filtration des fumées de fours élaborant du silicium ou des alliages comprenant du silicium)	Apport de silice active pour la formation de CSH Augmentation des résistances à court et à long terme Fixation de la chaux	Produit cher
Cendres volantes silico-alumineuses ou silico-calcaires (dépoussiérage et condensation de fumées de centrales thermiques)	Semblables aux pouzzolanes avec une réduction de porosité plus faible Rôle d'accélérateur de prise (Taylor, 1992) Bonnes résistances initiales	Semblables aux pouzzolanes avec une demande en eau plus faible et de meilleures résistances aux jeunes âges

**Tabl. 13 - Autres liants hydrauliques susceptibles d'être employés au cours de la stabilisation**

Comme le montre le tableau 13, il n'existe pas de liant parfait, d'autant plus que les compositions des MIOM sont variables et que les objectifs, les contraintes de la stabilisation le sont aussi. D'autre part, plusieurs composants sont souvent mélangés suivant une formulation spécifique au déchet pour répondre à ces exigences. En général, les industriels utilisent des mélanges de ciment Portland et de matériau pouzzolanique avec un activateur spécifique au besoin (Bouchelagem *et al.*, 1997).

On peut encore citer, comme liant hydraulique alternatif, le ciment alumineux (Taylor, 1992 ; Helard, 1995). Il s'agit d'un ciment très pauvre en silice (de l'ordre de 5 %) et riche en chaux (40 %) et en alumine (40 %). Il s'hydrate en formant des  $CAH_{10}$  à basse température ( $> 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $Al(OH)_3$  et des phases AFm ( $30 > 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), puis  $Al(OH)_3$  et un hydrogrenat ( $50^{\circ}$ ). Ces réactions sont aussi dépendantes du rapport eau/ciment et des effets cinétiques sur les équilibres décrits sont possibles (Taylor, 1992). Il possède de remarquables capacités de fixation chimique des sulfates et des métaux lourds, mais son prix reste élevé.

Au cours de la stabilisation par liants hydrauliques, des additifs et/ou des procédés spécifiques peuvent être employés pour améliorer l'efficacité du procédé. Le tableau 14 en dresse une liste non exhaustive.

Nature du procédé complémentaire et/ou de l'ajout	Effets/Action
Hydrotalcite (Bouchelagem <i>et al.</i> , 1997)	Fixateur d'anions
Zéolites (Pöllmann, 1995)	Fixateur de cations
Silice, alumine, goethite, minéraux argileux (Mollah <i>et al.</i> , 1995)	Fixateur de cations
Ajout de ciment alumineux et fumée de silice (Helard, 1995)	Synthèse de zéolite <i>in situ</i> (chabazite)

Tabl. 14 - Additifs et traitements complémentaires ou alternatifs à la stabilisation par liant hydraulique

### 7.2.5. Pathologies rencontrées lors de l'ajout de liants hydrauliques

Peu d'études ont été menées sur la fabrication de bétons à partir de MIOM stabilisés. Il semble pourtant que la stabilisation des MIOM permette (Muller, 1986) :

- d'homogénéiser les caractéristiques du matériau ;
- de limiter les quantités de polluants relargués ;
- d'obtenir des performances mécaniques permettant d'élargir le domaine d'emploi ;
- de limiter la sensibilité au gel-dégel.

Mais les principaux obstacles au développement de la valorisation en technique routière ou apparentée sont des désordres physiques induits par des réactions physico-chimiques connexes aux procédés de stabilisation mis en œuvre :

- à court et à moyen terme un **gonflement lié à l'oxydation et l'hydratation** des métaux présents à l'état natif dans les MIOM (Goacolou *et al.*, 1995) ;
- à moyen et à long terme, une dégradation du matériau, conséquence de la **carbonatation de la solution interstitielle**.

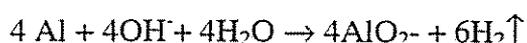
A/B (A donne B)	Taux de gonflement Vf/Vi en %
Al°/Gibbsite	219,59
Al°/Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	531,31
Al°/Ettringite	3 406,20
Fe°/Fe(OH) <sub>3</sub>	272,67
Fe°/Fe(OH) <sub>2</sub>	384,49
Fe°/FeOOH	193,57
Fe°/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	326,88
Ca(OH) <sub>2</sub> /CaCO <sub>3</sub>	11,73

Tabl. 15 - Estimations de taux de gonflement. Clés Al° aluminium métal, Ca(OH)<sub>2</sub> chaux éteinte, Vf volume final, Vi volume initial.

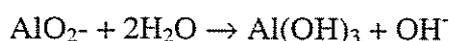
- Bien que la carbonatation, l'oxydation et l'hydratation de tous les métaux présents amènent des accroissements de volume (tabl. 15), les effets du gonflement pour les MIOM sont surtout à mettre sur le compte de l'aluminium non combiné avec les silicates [Al<sup>0</sup>, Al(OH)<sub>3</sub>] et les diverses espèces aqueuses présentes dans les lixiviats basiques avec, à terme, la formation d'ettringite.

La formation d'ettringite résulte d'une succession de réactions encore mal définies par les auteurs (Pecqueur, 2000 ; Alkemade *et al.*, 1997) :

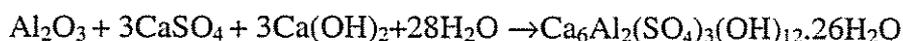
- Formation de gel alumineux à partir de l'aluminium métal, à pH élevé (> 10), l'aluminium métal se dissout en milieu oxydant avec émission d'hydrogène gazeux



- Lorsque le pH diminue de 9 à 10 (au cours d'une carbonatation par exemple), se forme un hydroxyde d'aluminium amorphe expansif Al(OH)<sub>3</sub>



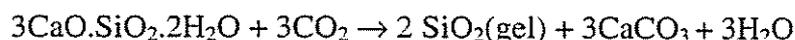
- De l'ettringite expansive se forme (Lerouge *et al.*, 2000) lorsque l'échantillon est saturé d'eau, en présence de chaux, d'alumine et de sulfates,



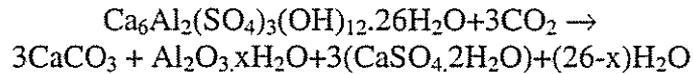
Le gonflement a pour conséquence une mise sous contrainte des ouvrages pouvant se traduire par des déformations et des ruptures, pour les chaussées notamment (Goacolou *et al.*, 1995) et les radiers. Le gonflement entraîne également un effritement du matériau dont les conséquences peuvent être nombreuses : formation de particules fines et perte de perméabilité, tassements différentiels, augmentation du gonflement en présence d'eau...

- La carbonatation secondaire ne doit pas être confondue avec la carbonatation primaire, qui s'opère au cours de la maturation du mâchefer. La carbonatation secondaire des mâchefers stabilisés aux liants hydrauliques est une pathologie du vieillissement, commune à beaucoup de matériaux à base de liants hydrauliques comme les bétons par exemple (Taylor, 1992 ; Zhang *et al.*, 1998 ; Miletic *et al.*, 2000). Elle ne concerne *a priori* que la partie exposée à l'eau (externe) du système MIOM/liant hydraulique, mais au cours du vieillissement, a tendance à progresser vers l'intérieur du matériau. La conséquence immédiate de ce phénomène est la disparition de la portlandite au profit de la calcite qui a d'autres incidences sur le système puisqu'elle s'accompagne d'une diminution de pH.

La diminution du pH provoque la destruction partielle des CSH (Rougeau *et al.*, 1999) suivant la réaction :



L'ettringite se déstabilise à son tour pour donner du gypse, un gel d'alumine et de la calcite (Freyssinet *et al.*, 1999) :



En conséquence, on observe une libération des éléments polluants fixés par les phases minérales détruites (en particulier des plus mobiles comme Cu, Ni et Zn ; Valls et Vazquez, 2000). De plus, on constate l'augmentation des sulfates et des chlorures dans les solutions de lixiviation. Par contre, la précipitation de carbonates et de sulfates de type anhydrite ou gypse (comme BaSO<sub>4</sub>) peut limiter le passage de certains éléments en solution. C'est le cas en particulier pour Ba, Sr et Pb (Clozel-Leloup *et al.*, 1999 ; van der Sloot, 1999).

Les études des conséquences à long terme de ce phénomène sont quasiment inexistantes. Néanmoins, il est possible de raisonner par analogie avec les travaux (Zhang *et al.*, 1998 ; Taylor, 1992) portant sur la carbonatation des bétons au cours de leur vieillissement. Ce type de travaux donne un certain nombre d'éléments de réflexion :

- Des travaux sur des bétons vieux de 10 ans montrent que les CSH primaires se déstabilisent effectivement, mais qu'une phase CSH secondaire re-précipite (Rougeau *et al.*, 1999). Le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> dans les CSH passe alors de 1,6 à 0,4, ce qui est très favorable à la fixation des métaux lourds (Glasser, 1997 ; Mollah *et al.*, 1995). Les auteurs n'ont, par contre, pas observé de re-précipitation de sulfates de type gypse ou anhydrite, ce qui pourrait indiquer soit que ces phases, en réalité, ne se forment pas, soit qu'elles sont par la suite rapidement lessivées.
- On note la disparition d'hydrates d'aluminium et de calcium dont la stabilité est très liée à la valeur du pH.
- La vitesse de la carbonatation dans les bétons peut atteindre des valeurs de pénétration de l'ordre du millimètre par an (Zhang *et al.*, 1998).
- L'intensité de cette réaction dépend énormément du rapport eau/solide au moment du gâchage (plus la proportion d'eau est élevée, plus la réaction progresse vite) (Miletic *et al.*, 2000), mais dépend aussi de l'état de saturation des ouvrages. Une forte teneur en eau bloquera les échanges avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique qui ne se feront plus que par diffusion.
- La carbonatation entraîne la désagrégation du matériau et notamment une chute drastique des résistances à la compression.

L'autre conséquence de la chute du pH, rarement mentionnée dans la littérature, est la diminution du potentiel d'adsorption cationique des surfaces minérales. Enfin, la diminution du pH devrait logiquement provoquer une solubilisation des oxydes alors

que les hydroxydes montrent un minimum de solubilité pour des pH de 6 à 10 (van der Sloot, 1999).

D'autres pathologies sont possibles. Par analogie avec les bétons, on pourrait craindre la plus connue des pathologies liées au vieillissement, c'est-à-dire l'alcali-réaction (ASR). Le point de départ de cette réaction est la présence d'alcalins en fortes proportions qui maintiennent dans les matrices « cimentières » un pH élevé. En présence de silice réactive (opale, quartz altéré...), un gel de silicate alcalin gonflant se forme, entraînant une fissuration. A l'heure actuelle, les tests pratiqués ne montrent pas de sensibilité forte des MIOM stabilisés à l'alcali-réaction (Mortgat, 1997, Quenee *et al.* 2000).

Pour réduire les inconvénients liés aux diverses pathologies décrites, certaines voies peuvent être explorées. La réduction de la probabilité de gonflement d'un MIOM revient à limiter la solubilisation de l'aluminium métal en milieu oxydant. De récentes études (Quenee *et al.* 2000) montrent que l'adjonction de laitiers et de pouzzolanes au liant hydraulique aurait un impact bénéfique sur la réduction du gonflement. Deux raisons peuvent expliquer ces effets : d'une part, un potentiel rédox plus faible dans les solutions au contact de ces matériaux que pour les ciments Portland (- 200 à - 400 mV au lieu de + 100 à + 200 mV) pour un ciment classique (Glasser, 1997) et, d'autre part, les matériaux pouzzolaniques comme les laitiers et les pouzzolanes qui fixent une grande partie de la chaux disponible, diminuant de cette manière le pH de la solution (de l'ordre de 10,5 contre 12,5 pour un ciment Portland). Ces processus limiteraient la dissolution de l'aluminium et généreraient des phases CSH avec un rapport CaO/SiO<sub>2</sub> plus faible que les CSH formés avec un ciment classique. Pour diminuer les effets secondaires du gonflement d'autres solutions peuvent être envisagées. Si la dissolution de l'aluminium, la précipitation d'Al(OH)<sub>3</sub> et la formation d'ettringite se produisent avant ou pendant la prise du liant, les inconvénients mécaniques du gonflement resteront très limités sur l'ouvrage composé de MIOM. En outre, les particules d'aluminium non dissoutes seront alors recouvertes d'une pellicule d'hydrate et/ou d'ettringite qui limitera fortement la diffusion de l'aluminium (type de raisonnement extrêmement courant en chimie du ciment ; Taylor, 1992). Ainsi, un apport d'aluminium réactif sous forme de boues d'hydroxydes ou de cendres volantes, permettrait de piéger l'aluminium sous forme d'hydrates très rapidement, avant que celui-ci ne réagisse pour former de l'ettringite et cela avant la prise effective du liant (Escadeillas et Vaquier, 1995). En ce qui concerne les cendres volantes, des résultats contradictoires ont pourtant été observés ce qui indique que les facteurs déterminants la cinétique de formation de phases AFm ou AFt sont encore méconnus.

La limitation de la carbonatation passe par la diminution de la quantité de portlandite au sein du MIOM stabilisé. Pour des raisons évoquées précédemment, les pouzzolanes, les laitiers et les cendres volantes permettent de satisfaire à cette exigence (Miletic *et al.*, 2000). La présence de matériaux pouzzolaniques au sein d'une matrice cimentière aurait en plus l'effet de réduire la porosité connectée et donc la perméabilité du solide, ce qui le rendrait plus résistant à toutes les agressions chimiques

### 7.3. STABILISATION DES MÉTAUX LOURDS PAR AJOUT D'ARGILE

Un ajout raisonnable d'argile dans un MIOM peut avoir un effet bénéfique par une fixation de certains métaux lourds, tels le Pb, Zn, Cd... Les travaux faits par Gaboriau et Hau (1999) démontrent que ce piégeage ne devient réversible que pour des pH inférieurs à 2, ce qui montre la robustesse de la stabilisation. Les mécanismes ioniques impliqués dans le piégeage sont différents de ceux qui règlent l'échange cationique en relation avec la charge interfoliaire des argiles : ces réactions sont « bloquées », les ions métalliques se trouvant pour les pH basiques sous formes d'hydroxydes ( $\text{Me}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Me}(\text{OH})_3^-$ ). Les mécanismes évoqués par ces auteurs, sont :

- la dissociation des groupement hydroxyls à la surface des feuillets ( $\text{Si-OH}$ ,  $\text{Al-OH} \rightarrow \text{Si-O}^-$ ,  $\text{Al-O}^-$ ) en milieu basique ayant pour effet :
  - une adsorption spécifiques des ions  $\text{Ca}(\text{OH})^+$  toujours présents dans les lixiviats de MIOM (dissociation de la chaux hydratée  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ;
  - l'adsorption des hydroxydes métalliques à la surface des argiles.

Il est très probable qu'au cours de la chute de pH qui accompagne le vieillissement des MIOM, les ions fixés par les argiles subissent des processus de carbonatation qui assurent un autre type de piégeage : formation de calcite contenant des traces de métaux.

### 7.4. STABILISATION DES MÉTAUX PAR AJOUT DE PHOSPHATES

Ces techniques de stabilisation ont fait l'objet de dépôts de brevets (*i.e.* Tabariès, 1994) et d'essais en laboratoire (Crannel *et al.*, 1999). Elles sont basées sur les propriétés chimiques de l'acide phosphorique qui, en présence de calcium et de métaux bivalents, précipite pour donner des phosphates de calcium contenant des traces de métaux et des phosphates de métaux [les possibilités d'espèces minérales sont très nombreuses : *i.e.* phosphates de Ca ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ;  $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$  ; phosphates de Cu ( $\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$ ) ;  $\text{Cu}_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Cu}_6(\text{NO}_3)_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_7$  ;  $(\text{Cu}, \text{Zn})_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ; phosphates de Pb ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Br}$  ;  $\text{KNaPb}_8(\text{PO}_4)_6$  ;  $\beta\text{-Pb}_9(\text{PO}_4)_6$  ;  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  ;  $\text{KPb}_4(\text{PO}_4)_3$  ;  $\text{PbHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ; phosphates de Zn ( $\text{KZn}_2\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\alpha\text{-CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  ;  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  ;  $(\text{Cu}, \text{Zn})_6(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )].

Les phosphates étant stables à des pH relativement plus bas que les carbonates, les processus de carbonatation en relation avec le vieillissement des mâchefers seront inopérants et la stabilité des métaux piégés meilleure que pour des carbonates.

### 7.5. STABILISATION PAR AJOUT D'ALUMINE RÉACTIVE

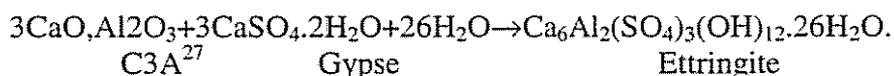
Ce procédé de stabilisation vise à limiter la libération de sulfates. Il s'adresse aux mâchefers trop sulfatés. La stabilisation des sulfates par des méthodes physico-chimiques peut être une voie pour une utilisation encore plus sécurisée des mâchefers

puisque leur vieillissement (et/ou maturation) s'accompagne inévitablement d'une augmentation du relargage des sulfates (cf. chap. 4).

Les procédés de précipitation chimique des sulfates permettent de réduire très fortement leur concentration dans les lixiviats. Ils correspondent, soit à une précipitation sous forme de sulfates de baryum [BaSO<sub>4</sub>], soit à la formation de sulfo-aluminate calcique de la famille de l'ettringite [Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>.26H<sub>2</sub>O]. Les sels de baryum pouvant présenter une certaine toxicité, la voie aluminate est privilégiée (Azaroual *et al.*, 1996).

La nature physico-chimique des lixiviats de mâchefers, à condition que ces derniers ne soient pas totalement carbonatés, constitue un milieu favorable à la synthèse de l'ettringite : présence d'ions calciques, pH > 10.

Les réactions mises en jeu correspondent à ce que l'on observe lors de la prise d'un ciment (*i.e.* réaction d'hydratation du C3A) :



Lorsque le gypse est consommé, l'ettringite peut se dissoudre pour former du monosulfate de calcium [Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)<sub>12</sub>.6H<sub>2</sub>O].

Le principe de stabilisation consiste donc à additionner au mâchefer un liant donneur d'ions aluminates dont la solubilisation maintient un pH alcalin durant la réaction (produits alumineux divers, ciments, [CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], [CaO, Cl<sub>2</sub>, 7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]...).

Les essais menés démontrent qu'il est possible par ces additions de piéger les sulfates par des liaisons physico-chimiques assez fortes pour donner des résultats satisfaisants quant à l'essai de lixiviation NF X31-210 et aux essais de lixiviation en colonne en milieu renouvelé.

La durabilité des liaisons physico-chimiques mises en œuvre par le procédé demanderait une meilleure approche : bien que la cinétique de transformation soit lente, les sulfo-aluminates calciques sont susceptibles de se carbonater, donc de relarguer des sulfates et l'ettringite primaire peut être remobilisée pour produire de l'ettringite secondaire qui possède un pouvoir déstructurant très important.

## 7.6. AUTRES PROCÉDÉS

Divers procédés ont été mis au point pour diminuer le potentiel polluant des MIOM : le lavage à l'eau, le lavage acide, le lavage avec des eaux enrichies en chlorure de calcium provenant de l'épuration de fumées (procédé TREI-ASH ®), le tamisage des fines, la fusion oxydante.

<sup>27</sup> Voir notation cimentière paragraphe 7.2.1.

Le lavage à l'eau permet la séparation entre le mâchefer et les composés solubles qu'il contient, ainsi qu'un départ non négligeable de métaux contenus. Les quantités d'eau nécessaires (500 l pour 1 t de MIOM) et les difficultés entraînées par le recyclage de l'eau font que ce procédé semble peu réaliste.

Pour obtenir une meilleure mise en solution des métaux certains procédés proposent un lavage acide. Economiquement, un tel procédé n'est pas viable car, outre le problème de la gestion de l'eau, s'ajoute la consommation d'acide qui ne doit pas être négligeable en raison du pH basique originel ainsi que les aléas liés à l'utilisation de substances dangereuses pour l'environnement. L'addition de chlorure de calcium provenant de l'épuration de fumées, procédé TREDI-ASH ®, aura un effet similaire en déplaçant les équilibres, libérant ainsi les métaux dans la solution. L'avantage du procédé proposé par la société TREDI est de proposer un cycle de régénération des solutions par bioadsorption (Vendetti *et al.*, 1996).

Le tamisage permet une concentration relative en métaux lourds et sulfates. Mais les performances obtenues par cette méthode restent très faibles vis-à-vis de la masse globale du mâchefer.

Le procédé de fusion oxydante fait l'objet d'un brevet, sa réalisation technique est assurée par la société Von Roll Environnement SS. Il permet la combinaison de la valorisation des métaux lourds et de l'utilisation des alumino-silicates obtenus comme additif pour ciment. Le procédé consiste à mettre en fusion les mâchefers à environ 1 500 °C en présence d'un excès d'oxygène. Les résidus ferreux sont ainsi oxydés, et les métaux lourds aisément volatilisés évaporés. Suite à l'étape de fusion, le liquide est placé en conditions réductrices. Pendant cette phase, des métaux lourds natifs se forment et sédimentent par gravité, laissant en surface des scories silicatées. Les scories appauvries en métaux pourront être alors valorisées comme additif dans le ciment.

## 8. Gestion des MIOM - les dispositions réglementaires

### 8.1. MIOM ISSUS D'UNITÉS CLASSIQUES

La circulaire DDP/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains (non publiée au J. O.) avait pour objectif :

- de fixer progressivement des règles précises d'élimination des MIOM en fonction de l'évolution des techniques de traitement disponibles ;
- par l'existence d'un texte de référence, de faciliter la valorisation de ces résidus de procédés thermiques.

Dans sa définition, cette circulaire sera révisable en fonction des retours d'expériences avec effets rétroactifs sur l'arrêté du 23 août 1989 relatif à l'incinération de déchets contaminés dans une usine d'incinération de résidus urbains (J. O. du 8 novembre 1989). Elle ne s'adresse qu'aux MIOM produits actuellement à l'exclusion des stocks anciens.

Elle fixe des règles concernant le suivi de la production, les conditions de valorisation et la stabilisation des MIOM (fig. 32).

- Concernant le suivi de la production, les caractères physico-chimiques des MIOM seront évalués :
  - à partir d'un essai de lixiviation selon la Norme Française X31-210 sensée donner une évaluation de leur potentiel polluant ;
  - la mesure des taux d'imbrûlés après 4 h de calcination à 500 °C ;
  - l'estimation de la fraction soluble, mesurée par pesée du résidu sec, de chacun des trois lixiviats réalisés conformément aux normes en vigueur (notamment la norme NF 90029). Cette quantification du potentiel polluant entre en compte dans une classification des mâchefers selon trois catégories qui en fixe les conditions d'utilisation (tabl. 16) :
    - . « V » comme valorisable donc utilisable en travaux publics selon les conditions définies par la circulaire ;
    - . « M » comme maturable nécessitant un temps d'exposition à l'air pour bonification ;
    - . « S » comme stockable devant faire l'objet d'une élimination dans une installation de stockage permanent de déchets ménagers et assimilés dûment autorisée.

Le suivi de la production sera opéré en deux temps : une campagne de caractérisation initiale sur une période de fonctionnement de référence de six mois permettant d'affecter une catégorie d'appartenance pour les mâchefers produits par l'usine ; ainsi que des contrôles réguliers (en général mensuels) pour s'assurer que les mâchefers restent dans la même catégorie.

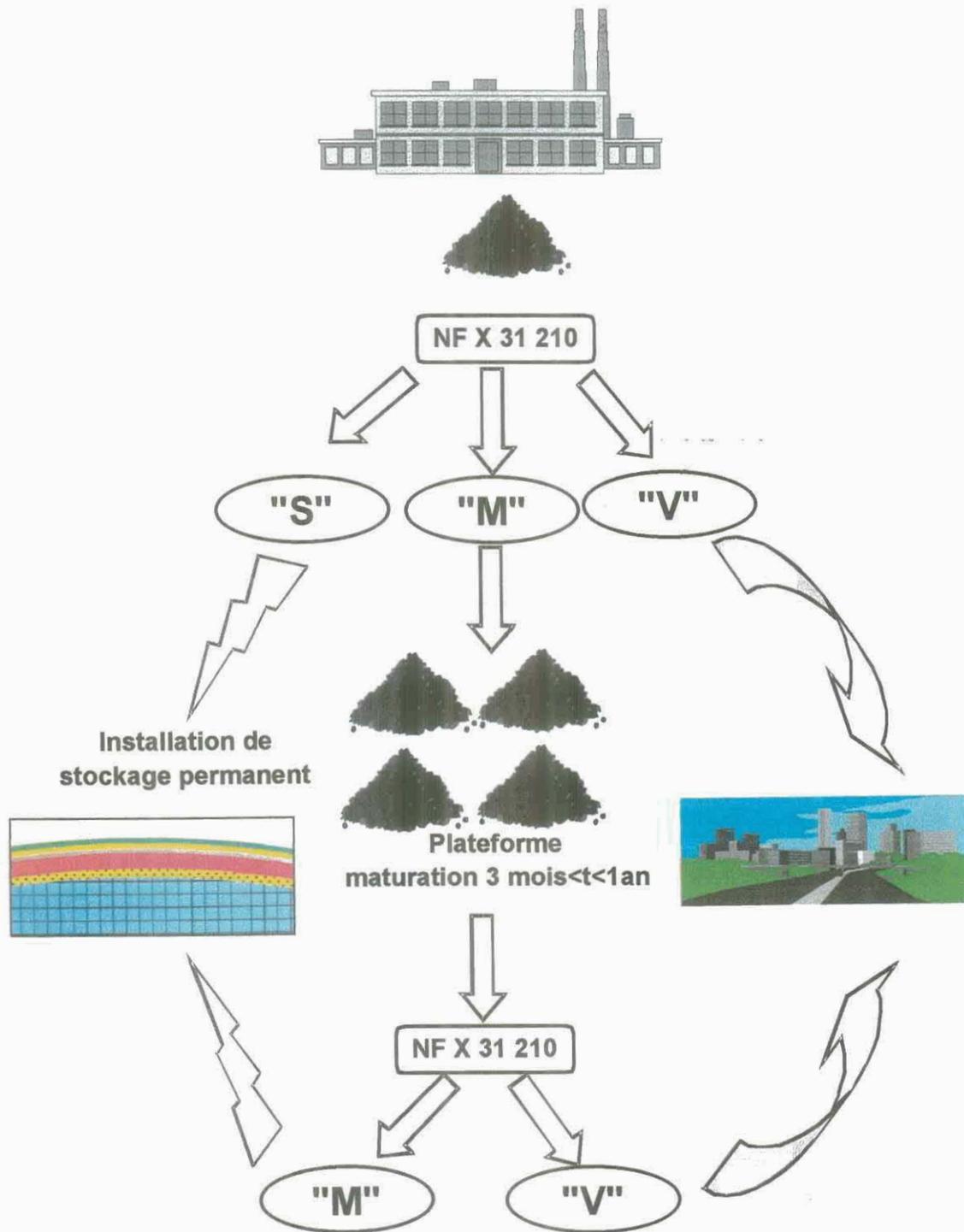


Fig. 32 - Schéma de principe gestion des MIOM tel qu'il est fixé par la circulaire DDP/SEI/BPSIED N° 94-IV-1 du 9 mai 1994.

	MIOM "V"		MIOM "M"		MIOM "S"
	V		M		S
Imbrulés	A	5 %	M	5 %	S
Frac. Soluble	L	5 %	A	10 %	T
Hg	O	0,2 mg/kg	T	0,4 mg/kg	O
Pb	R	10 mg/kg	U	50 mg/kg	C
Cd	I	1 mg/kg	R	2 mg/kg	K
As	S	2 mg/kg	A	4 mg/kg	A
CrVI	A	1,5 mg/kg	B	3 mg/kg	B
SO <sub>4</sub> **	B	10 000 mg/kg	L	15 000 mg/kg	L
COT	L	1 500 mg/kg	E	2 000 mg/kg	E
	E				

Tabl. 16 - Catégories des mâchefers en fonction de leur potentiel polluant selon la circulaire du 9 mai 1994.

- La valorisation des MIOM doit respecter un certain nombre de contraintes pour éviter tout contact prolongé avec de l'eau (météorique et souterraine), toute pollution des ressources en eau, et vis-à-vis de certains matériaux pouvant être dégradés par leur contact. Ainsi, leur mise en place doit se faire en dehors des zones inondables et des périmètres rapprochés des captages d'alimentation en eau potable, à une distance de minimale de 30 m d'un cours d'eau, à un niveau topographique les mettant à l'abri des plus hautes eaux connues et ils ne doivent pas être utilisés comme matériau drainant. Ils doivent aussi être protégés des eaux météoriques, et la durée du chantier doit être évaluée de façon à limiter l'exposition à la pluie. Enfin, leur utilisation comme remblai de tranchées comportant des canalisations métalliques doit être évitée. Les MIOM « V » valorisables entrent dans cette catégorie.

Les MIOM « M » peuvent être éliminés dans une installation de stockage (classe II) ou faire l'objet d'un pré-traitement ou d'une simple maturation en vue de leur valorisation. La maturation qui, généralement, conduit à une stabilisation du potentiel polluant du mâchefer, sera opérée dans une installation classée. Sa durée évaluée à quelques mois ne doit pas aller au-delà d'une année. Dans le cas où le délai est excédé et le MIOM n'a pas atteint un potentiel polluant « V », ce dernier doit être éliminé dans une installation de stockage permanent dûment autorisée. Si un MIOM « M » devient « S » après le délai de maturation, il sera éliminé dans une installation de stockage permanent dûment autorisée.

- Un volet stabilisation est pris en compte dans la circulaire du 9 mai 1994. Il fait référence à des traitements appropriés, tels que l'utilisation de liants hydrauliques. A la suite de ces traitements les MIOM stabilisés doivent satisfaire aux essais permettant d'estimer leur potentiel polluant.

## 8.2. MIOM ISSUS D'UNITÉS EQUIPÉES DE LITS FLUIDISÉS

Pour les MIOM issus de fours équipés de lits fluidisés, il n'existe pas actuellement de texte officiel fixant des règles d'usage. La circulaire traitant des résidus issus des lits

fluidisés, (DPPR/SDPD/BTGD/FB N° 96-040) a fait l'objet d'une annulation par le conseil d'Etat en novembre 1998 pour motif de forme.

L'analyse de ce texte montre que seules les cendres sous foyer sont considérées comme MIOM. Dans le cas où les cendres sous chaudière et/ou les cendres sous cyclone sont « valorisables », les termes de la circulaire DDPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 s'appliquent.

Les cendres sous chaudière et sous cyclone doivent être analysées indépendamment, comme le montre l'organigramme décisionnel établi à partir de la circulaire (fig. 33). Elles font l'objet d'un cheminement de classement parallèle basé sur deux essais : la lixiviation NFX31210 en référence avec les valeurs de la circulaire du 9 mai 1994, et des analyses chimiques sur Zn, Pb, Hg, Cd, As, Cr après lixiviation acide (NF X31-151) permettant des comparaisons avec des valeurs de référence données par la circulaire DPPR/SDPD/BTGD/FB n° 96-040.

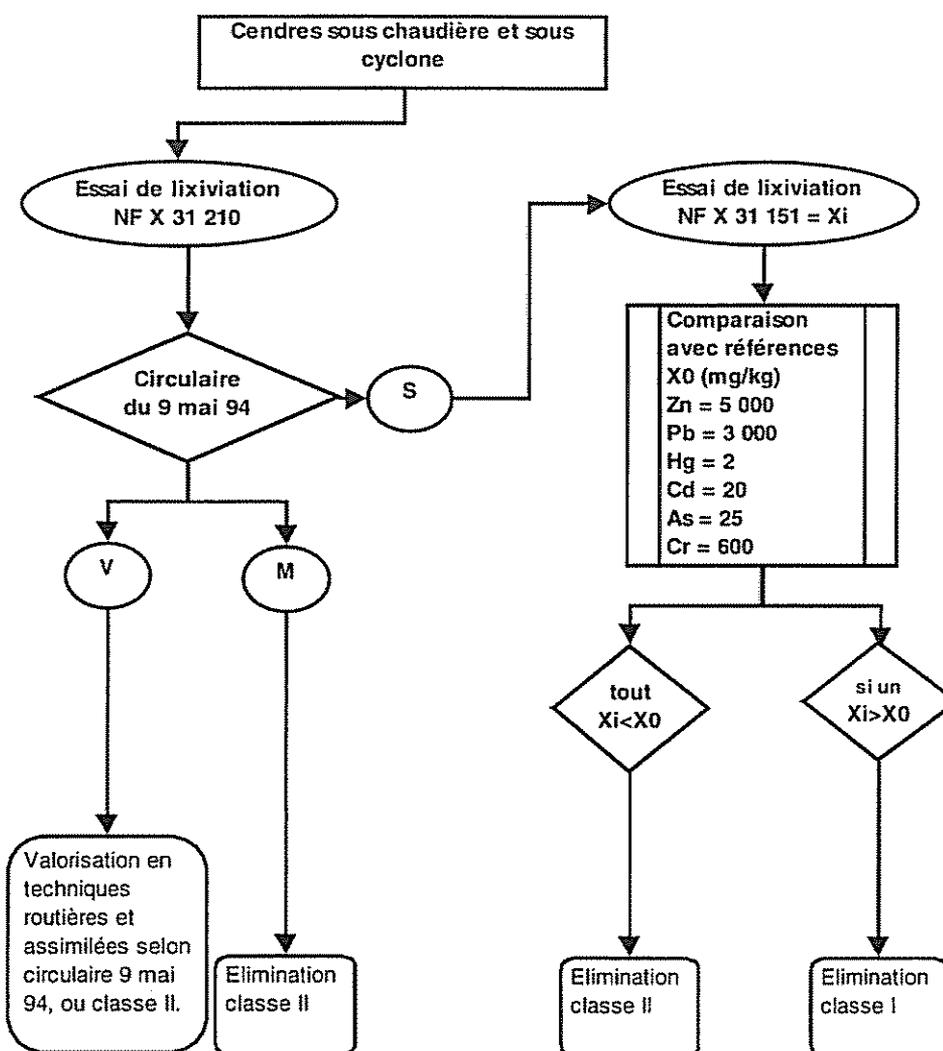


Fig. 33 - Procédure de classification et d'élimination des cendres sous chaudière et sous cyclone d'après la circulaire DPPR/SDPD/BTGD/FB n° 96-040 (d'après François, 1996).

Ainsi, les cendres sous chaudière et sous cyclone seront, suivant les valeurs obtenues en référence à la circulaire du 9 mai 1994, « V » donc valorisables, « M » mises en décharge de classe II (puisque aucune maturation n'est prise en compte) et « S » éliminées en classe II ou I. Les cendres sous chaudière et sous cyclone « S » seront soumises à la lixiviation acide (NF X 31-151), au terme de laquelle elles seront éliminées en classe II ou I (arrêtés du 18 décembre 1992).

A l'heure actuelle, en l'absence de texte régissant la classification des produits issus des lits fluidisés et en définissant l'usage, les décisions concernant ces résidus sont prises par les services des DRIRE et/ou des préfetures ayant en charge la gestion des déchets municipaux. Cette situation fait apparaître des distorsions en fonction des régions qui peuvent à la longue porter d'importants préjudices financiers aux collectivités territoriales.

### **8.3. GESTION DES MIOM ET VALORISATION**

Pour répondre aux exigences de la réglementation des circuits de maturation et de valorisation matière des MIOM se sont mis en place.

Ils correspondent à une chaîne de traitement ayant pour objectif d'obtenir un produit égoutté, homogène, relativement stable, débarrassé de la majorité des imbrûlés, des ferrailles et des pièces métalliques.

Une partie du prétraitement peut être pris en compte plus ou moins partiellement par l'usine d'incinération qui peut livrer, dans le cas idéal, un mâchefer homogène, égoutté et débarrassé des gros imbrûlés. Mais en général, la majeure partie du prétraitement est assurée par l'entrepreneur qui prend en charge la maturation et la mise en forme finale du produit qui sera livré pour le chantier.

Le prétraitement correspond :

- à une phase de déferrailage et d'égouttage, ayant pour objectif d'enlever les grosses ferrailles et de retirer l'eau excédentaire du MIOM éteint ;
- suivie d'une phase de criblage et de déferrailage ayant pour objectif de retirer efficacement les ferrailles, de séparer les gros imbrûlés pour obtenir une grave 0/30 mm valorisable.

Ensuite, cette grave est stockée plusieurs mois pour subir une phase de maturation (deux à quatre mois en moyenne) qui aura pour effet de la stabiliser. Ce stockage de maturation est organisé par lots d'une semaine, repérés et suivis jusqu'à l'expédition. L'humidité idéale est de l'ordre de 15 % et en fonction des besoins, les produits stockés peuvent être arrosés.

La phase de criblage et de déferrailage pourra être déplacée dans le schéma du procédé de traitement, et la maturation complétée par une phase de stabilisation.

Actuellement, les débouchés les plus importants sont assurés par la valorisation routière. La valorisation comprend aussi une valorisation matière (ferrailles) qui peut être potentiellement intéressante par la vente des métaux récupérés. C'est le cas des non ferreux extraits par le séparateur à courants de Foucault.

Conformément à la circulaire DDPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994, les prescriptions essentielles à l'autorisation d'exploitation d'un centre de maturation (fig. 34) sont les suivantes :

- une installation classée au titre de la protection de l'environnement soumise à autorisation préfectorale (n° 322 A de la nomenclature des ICPE) ;
- une aire étanche de stockage et de traitement des mâchefers avec rétention des eaux de ruissellement et d'égouttage qui se double, dans certains cas, d'un réseau de piézomètres pour suivre d'éventuelles fuites ;
- identification des mâchefers constitués en lots en fonction de leur provenance (UIOM), de leur période de production, de leur quantité et de leur positionnement dans l'installation;
- enregistrement des informations relatives à la sortie des mâchefers lors de la valorisation.

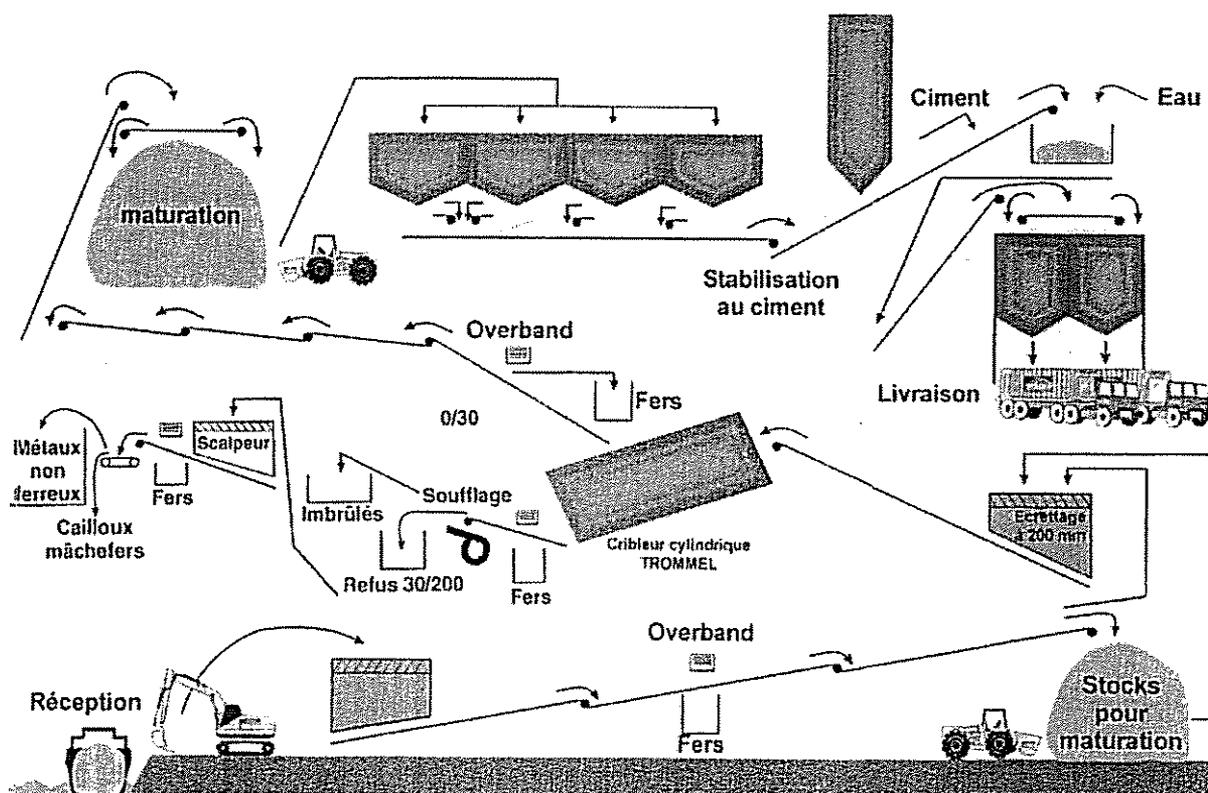


Fig. 34 - Synoptique d'un centre de traitement de MIOM (YPREMA).

## 9. Les essais nécessaires à la classification des MIOM

Ce chapitre sera surtout centré sur les normes concernant la certification environnementale des MIOM en France : NF X 31-210 et NF 31-211. Il ne sera pas fait allusion aux normes européennes de lixiviation en cours.

En effet, en fonction des scénarios d'utilisation des MIOM, de nombreuses normes sont applicables aux produits élaborés : NFX 31-212 (Détermination du caractère solide massif - pour MIOM avec liant hydraulique), NF P 11-300 (Classification des matériaux utilisables dans la construction de remblais et des couches de formes), XP P 18-540 (Granulats. Définition, conformité, spécifications), NF P 98-114.1 (Méthodologie d'étude en laboratoire des matériaux traités aux liants hydrauliques), NF P 98-115 (Exécution des corps de chaussées. Constituants. Composition des mélanges et formulation. Exécution et contrôle), NF P 98-129 (Graves non traitées. Définition. Composition. Classification), NF P 98-136 (Béton bitumineux pour couche de surface de chaussées souples à faible trafic), NF P 98-231.3 (Détermination du comportement des matériaux d'assises autres que traités aux liants hydrocarbonés).

### 9.1. NORME NF X31-210

La Norme NF X31-20 se classe dans les essais conventionnels de lixiviation. Elle s'applique aux déchets granulaires dont le refus supérieur à 4 mm après tamisage sera broyé et fragmenté à une taille permettant son passage au tamis de 4 mm. Dans le cas présent, elle s'applique aux MIOM bruts, aux graves ciments et aux graves bitumes. Le rapport liquide solide (L/S) retenu pour l'essai est de 10 pour chaque mesure individuelle. Aux termes de la circulaire DDPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994, cette lixiviation doit être faite en trois fois 16 h. Pour l'essai, l'échantillon est enfermé dans un réacteur qui sera agité durant toute la période de lixiviation. Les résultats nécessaires à la classification des MIOM correspondent à la somme des concentrations obtenues ramenées à la masse du solide de départ.

### 9.2. NORME NF X31-211

La norme X31-211 se classe dans les essais de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Dans le cas présent, elle s'applique aux MIOM solidifiés par liant dans le cadre de scénarios d'utilisation du déchet solidifié sous forme de monolithes (remplissage de carrière, dalles...) Le rapport liquide solide (L/S) retenu pour l'essai est de 10 pour chaque mesure individuelle. L'éprouvette calibrée de 4 cm x 8 cm prélevée par carottage sera totalement immergée dans un réacteur fermé à au moins 2 cm du fond. Aux termes de la circulaire DDPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994, cette lixiviation doit être faite en 3 fois

16 h. Pendant tout le temps de la lixiviation, l'eau du réacteur est agitée par un barreau aimanté. Les résultats sont exprimés en concentrations par rapport à un volume d'éluat ou par rapport à la masse du solide de départ.

### 9.3. PROTOCOLE DE VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ DES MIOM

Les essais de lixiviation tels qu'ils ont été conçus et utilisés dans le cadre de la DDP/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 sont l'objet d'une critique majeure. Les mesures faites à l'issue de l'essai ne rendent compte que des caractéristiques physico-chimiques du matériau au moment où les essais sont faits. Dans le cas des MIOM, la carbonatation comme l'oxydation peuvent changer ses propriétés physico-chimiques, ainsi que les caractéristiques des lixiviats issus de l'essai.

Pour pallier à ces inconvénients, Bodéan et *al.* (2000) proposent un essai de carbonatation accéléré qui pourrait être appliqué aux MIOM avant les essais de lixiviation. Dans le cas des MIOM où la carbonatation constitue le processus majeur de maturation, ce mode de détermination du potentiel polluant prend une dimension prévisionnelle. Ainsi, il est possible d'évaluer le potentiel polluant du déchet à son stade de carbonatation maximal.

L'essai de conception simple basé sur le contact à l'intérieur d'une colonne entre un MIOM humide et du CO<sub>2</sub> gazeux pur est très rapide (moins de 3 h). Il est adapté aux contraintes industrielles nécessitant des réponses rapides.

Dans le même ordre d'idée, il est possible d'imaginer des essais simulant l'oxydation ou la dégradation des verres contenus dans les mâchefers.

Ces essais de vieillissement accéléré, qui pour la majorité restent encore à définir, devraient apporter une dimension temporelle (effet du temps) complémentaire à l'essai de lixiviation.

## **Conclusion**

Basé sur le constat qu'il n'existait pas encore un état de l'art sur les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, ce document apporte une première réponse. Bien que déjà bien avancé, ce dernier demeure incomplet pour diverses raisons : la large palette des métiers intervenant autour du sujet qui nécessiterait la mise en chantier d'un ouvrage à collaborations multiples, un volume non négligeable de données non accessibles, et enfin le facteur temps qui limite la portée du tour d'horizon accompli. Ainsi, une des vocations de ce document serait de servir de trame pour une synthèse plus ambitieuse, détaillée en différents chapitres auxquels participeraient divers experts du métier.

Le travail déjà accompli est suffisamment avancé pour faire un point et mettre en exergue des problèmes fournissant la trame d'orientations permettant, dans le respect d'un développement durable, de progresser dans la connaissance et la gestion des MIOM.

### **• Origine et production des MIOM**

Concernant l'origine et la production des MIOM, aucune approche globale de la filière ordures ménagères permettant une analyse qualitative et quantitative des matériaux à l'entrée et à la sortie de l'unité d'incinération, n'est disponible dans la littérature. Elle n'existe probablement pas. Pourtant, une telle approche est indispensable pour comprendre les paramètres qui contrôlent les caractéristiques physico-chimiques des MIOM, suivant les régions et les saisons.

Parfois évoquée à mots couverts dans certaines communications, il n'existe aucune étude comparative entre les procédés d'incinération et la nature physique et chimique des résidus, faisant l'objet d'un document public. Une telle démarche serait nécessaire pour définir le contour des procédés fournissant les MIOM les plus aptes à la valorisation.

### **• Nature physico-chimique des MIOM**

Par rapport à la connaissance acquise autour de certains matériaux (naturels ou artificiels), on note une carence assez générale concernant la chimie minérale et la minéralogie des MIOM. Cette carence est probablement due à un intérêt économique et scientifique faible pour ce matériau, l'application de ces approches aux résidus thermiques est nouvelle. Elle a débuté dans les années 1980. Mais la qualité des données rassemblées est suffisante pour donner une image assez fidèle des mâchefers d'UIOM classiques.

Par contre, en France et dans la littérature anglo-saxonne consultée, il n'existe aucun document publié sur la nature physico-chimique des produits solides issus des lits

fluidisés. Ce manque de données est nuisible à l'image de cette technologie apparemment innovante.

L'absence générale d'analyse sur la distribution des métaux lourds dans les phases minérales constituant les mâchefers est un fait notable. Une amélioration de la connaissance des mécanismes qui président au relargage des métaux lourds et des techniques d'inertage appliquées au mâchefer passe par cette connaissance.

Mis à part des généralités, peu de données sont disponibles sur les formes de la matière carbonée dans les MIOM et sur la connaissance des processus qui contrôlent sa dégradation encore peu étayée. Les données sur les dioxines-furanes, malgré la médiatisation importante dont elles ont fait l'objet vers la fin de la dernière décennie, sont rares et encore confidentielles. Un champ d'exploration est encore apparemment vierge, il concerne les mécanismes formation dans les résidus solides au cours de l'incinération et la nature des processus favorisant leur transport vers le milieu naturel.

Peu de données sont publiées sur les caractéristiques physiques et mécaniques des MIOM. Ces données ne sont disponibles que dans les laboratoires des professionnels du BTP.

#### • **Evolution des MIOM soumis à l'altération météorique**

Le niveau de connaissance acquis pour le court terme est suffisamment bon pour proposer des modèles descriptifs assez proches de la réalité : les processus majeurs sont relativement bien définis. Un retour d'expérience sur le long terme apparaît encore nécessaire, il doit se baser sur l'étude de vieux stocks et de vieux ouvrages (qui ont le mérite d'exister) même si la nature des MIOM actuels n'est pas parfaitement identique à celle d'alors.

Le problème de la production de nitrates très souvent évoqué reste à étudier et son impact sur le milieu naturel doit être évalué.

#### • **Modèles numériques**

Beaucoup de codes numériques ont été utilisés pour modéliser la maturation des MIOM et leur impact sur le milieu naturel en fonction de leur utilisation. Généralement, ces modèles qui sont perfectibles se heurtent à plusieurs écueils :

- absence de données thermodynamiques concernant les phases générées par la production et la maturation des MIOM ;
- absence de données sur la cinétique des réactions ;
- caractère souvent trop théorique des modèles qui ne tiennent plus compte de la réalité ;
- absence de la prise en considération des événements exceptionnels qui sont de loin les plus critiques pour l'exportation des pollutions vers le milieu naturel ;

- méconnaissance des phases solides primaires qui constituent le terme source et des phases secondaires qui constituent les produits de réaction ;
- difficulté d'accès aux données de terrain pour valider les calculs ;

L'utilisation de la démarche de modélisation, qui en est à ses débuts pour les résidus de procédés thermiques, mérite un intérêt tout particulier. Bien gérée, par une validation à moyen terme sur des essais en vraie grandeur et à long terme par l'étude d'anciens stocks, elle apportera la dimension prévisionnelle aux modèles de sûreté que l'on sera obligé d'établir avant toute action de stockage ou de valorisation.

#### • **Mise en œuvre géotechnique**

Les données actuelles démontrent qu'en France, l'essentiel débouché de la réutilisation des MIOM correspond à des remblais, des couches de formes de chaussées de parking et des voiries légères. D'autres débouchés déjà mis en œuvre à l'étranger sont possibles comme les terrassements de reprise sur la mer (Danemark, Hollande).

Actuellement pour la France, en raison d'une concurrence entre les matériaux naturels et le mâchefer, l'utilisation de mâchefers n'est économiquement viable que dans les régions à la fois fortement productrices en mâchefer et où le prix du granulats naturel est élevé (Ile-de-France et Nord). Si le prix d'une grave de mâchefer reste encore compétitif en sortie de plate-forme (5 à 10 F HT/t) par rapport à un granulats classique, son coût devient vite prohibitif dès que le montant d'un transport sur une longue distance se rajoute.

Ainsi, se pose un des problèmes primordiaux de la motivation pour une réutilisation des MIOM face à l'épuisement progressif du bassin de l'emploi du mâchefer autour des grandes unités d'incinération et à l'incidence du transport sur la compétitivité de ce granulats. A ces problèmes, plusieurs réponses sont possibles : prendre des mesures incitatives (exonérer de certaines taxes ou charges les entreprises utilisatrices de ce type de granulats) ou contraignantes (augmenter la taxation sur les granulats) ; trouver des débouchés alternatifs permettant une utilisation locale des granulats produits (couche de forme de bâtiment, « filler » de béton...).

Ces débouchés alternatifs plus contraignants au point de vue géotechnique qu'une utilisation en sous-couche routière, en raison d'un gonflement toujours possible des MIOM, nécessiteraient la mise au point d'une « démarche qualité » prémunissant le maître d'oeuvre contre tout problème de cet ordre par une « labélisation » du produit.

#### • **Stabilisation des MIOM**

De tous les procédés de stabilisation des MIOM disponibles sur le marché, seule la stabilisation par liants hydrauliques fait l'objet d'une démarche industrielle accomplie jusqu'à son terme : la production de graves commercialisées et l'incorporation dans les structures routières.

Le retour d'expériences concernant ces procédés est pour le moment assez limité et aucune donnée n'est disponible en France sur le long terme.

• **Essais normés et dispositions réglementaires**

L'analyse des processus qui régissent l'évolution physico-chimique des MIOM apporte des arguments permettant une analyse critique de la circulaire DDPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994.

Le premier point abordé concerne l'essai qui est à la base de la définition des classes de mâchefers : l'essai de lixiviation NF X31-210 et les termes de son utilisation. Pour un matériau très réactif comme les MIOM, l'utilisation d'un essai de lixiviation sur les mâchefers bruts n'aura aucune valeur prédictive : le paramètre mesuré ne rendra compte que de l'état physico-chimique du résidu à l'instant de la mesure. Ainsi, pour donner une valeur prédictive aux essais de lixiviation, il faudra mettre en œuvre des protocoles favorisant la maturation des MIOM (carbonatation et/ou oxydation).

Le deuxième point concerne la gestion des MIOM sur les plates-formes de maturation qui découle des orientations de la circulaire. A travers les essais de carbonatation accélérée menés au BRGM (Bodéan *et al.*, 2000), un constat majeur apparaît : aucun des mâchefers issus de ces centres n'avait atteint leur état de carbonatation maximal. Ce constat rejoint les remarques précédentes sur la pertinence d'un essai de lixiviation qui ne prend pas en compte la maturation d'un résidu réactif. Un autre protocole d'essai de qualification doit être mis en œuvre.

Un troisième point plus technique concerne le protocole de l'essai NF X31-210 qui ne prévoit aucune prévention contre les effets du CO<sub>2</sub> atmosphérique sur les éluats et leur préparation pour analyse : les échanges de ces éluats basiques avec l'atmosphère comme la filtration aura pour effet de précipiter les éléments alcalino-terreux et certains métaux comme Pb, Zn, Cd...

Enfin, une remarque doit être aussi faite sur le sulfate qui est un élément seuil dans la classification des MIOM. A notre connaissance, cet élément fait partie courante dans le milieu naturel (gîtes sulfates dans le Bassin parisien et dans la plupart des formations géologiques de France). Son utilisation est commune dans le milieu viticole et son impact sur la santé humaine est très limité. Ainsi, il serait souhaitable que le statut de cet élément soit revu et modulé en fonction de la région d'utilisation du MIOM.

## Bibliographie

- ADEME (1998) - Atlas des déchets en France, diffusion des études, ADEME éditions, 23 p.
- Azaroual M., Brunet J.F., Freyssinet Ph, Hau J.M., Leclercq M. (1996) - Etude et caractérisation du stock de mâchefers de la Communauté Urbaine de Strasbourg. Rapport final de l'étude de la tranche optionnelle - Phase 2. Rap. BRGM R 39129, 132 p.
- Baronnet A. (1988) - Minéralogie. Géosciences, Ed. Dunod, Paris. 184 p.
- Bauchard M. (1977) - Perspectives d'utilisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en technique routière, Bull. Liaison Lab. P et Ch., 90, p. 21-28.
- Blanc P. et Hubert G. (1987) - Chemins forestiers : utilisation de scories d'incinération d'ordures ménagères. Techniques de l'Environnement, Ingénieurs et Architectes Suisses, 8, p. 133-139.
- Blanc, P., Moulin, E., Duveau, V. et Sorrentino, F. (1999) - Thermal activation and mechanical properties of kaolinite/quartz mixtures. *Proceedings of the twenty-first international conference on cement microscopy ICMA Las Vegas 1999*, p. 72-84
- Bodénan F. et Piantone P. (1999) - Mise en évidence de la maturation d'un mâchefer d'incinération d'ordures ménagères : Identification des phases néoformées. Rap. BRGM R40432, 35 p.
- Bodénan F., Piantone P., Azaroual M., Baron M., Crouzet C., Richalet G. (2000) - Maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : mise au point d'un test prévisionnel. Rap. BRGM/RP-50001-FR, 56 p.
- Bouchelaghem A., Magnie M.C., Gastine E. (1997) - Confortement de carrières à l'aide de mâchefers stabilisés, TSM, 4, p. 35-44.
- Brandrup J. (1996) - Preparation of feedstock for petrochemical - requirements imposed on plastics waste. *In* : Brandrup J., Bittner M., Michaeli W., Menges G. (Eds.), Recycling and recovery of Plastics, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, USA, p. 393-412.
- Brunner P. et Ernst W. (1986) - Alternative methods for analysis of municipal solid waste. Waste Manage. Res., 4, p. 147-160.
- Buekens A. et Schoeters J. (1984) - Thermal methods in waste disposal, EEC-Report, 1984.

- Campbell W. (1976) - Metals in the wastes we burn? *Environ. Sci. Technol.*, 10, p. 436-439.
- Chandler A., Eighmy T., Hartlen J., Hjelmar O., Kosson D., Sawell S., van der Sloot H. et Vehlow J. (1997) - Municipal solid waste combustor residues: the international ash working group, studies in environmental science 67. Elsevier Science, Amsterdam.
- Cimpeli C., Kergoët M., Lefort M. (1998) - Guide technique pour l'utilisation des matériaux régionaux d'Ile-de-France. Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, 44 p.
- Clozel-Leloup B., Bodénan F., Piantone P. (1999) - Bottom ash from municipal solid waste incineration: mineralogy and distribution of metals in Waste Stabilization and Environment Editeurs Méhu J., Keck G. et Navarro A., p. 46-51.
- Crannel B., Eighmy T., Krzanowski J., Eusden J., Shaw E., Francis C. (2000) - Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate, *Waste Management*, 20, p. 135-148.
- Cocke D.L. (1990) - The binding chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilisation systems. Actes du congrès international Solidification/Stabilisation Mechanisms & Applications 1990, Beaumont, USA. Ed. G.C.H.S.R.C., p. 81-102
- Coughanowr C. (1996) - Les mâchefers sont-ils polluants. Conférence Mâchefer et REFIOM, retours d'expérience et perspectives de traitement. *Pollutec 96*, p. 82-98.
- Dalager S., Hjelmar O., Haukohl J. (1995) - Réemploi de mâchefers. Législation et expériences danoises. *TSM*, 5, p. 422-426.
- Damien A. (1997) - Etude des caractéristiques intrinsèques de certains déchets des usines d'incinération d'ordures ménagères et de déchets industriels spéciaux. Etude Sita pour le Mate
- Dron R. (1996) - Les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères. Note du laboratoire central des Ponts et Chaussées, 15 p.
- Drouadaine I., Seigneurie C., Jozon, (1997) - Etude de l'impact de la valorisation des mâchefers d'incinération en technique routière. *Techniques Sciences et Méthodes*, 10, p. 48-54.
- Drouadaine I., Jozon C., Bartet B. (1999) - Etude comparative du comportement à moyen terme de mâchefers traités à l'occasion de mise en œuvre dans un ouvrage routier. In *Stab. Env. 1999*, Méhu J., Keck G. et Navarro A. éditeurs, p. 280-286.

- Dugenest S., Combrisson J., Casabianca H., M.F. Grenier-Loustalot (1999) - MSWI bottom ash: characterization and kinetic studies of organic matter, *Environmental Science & Technology*, 33, p. 1110-1115.
- Easton A., Glauger D. (1986) - Variation in a growth from synthetic vaterite, *Min. Mag.*, 50, p. 332-336.
- Eighmy T., Eusden J., Marsella K., Hogan J., Domingo, D., Krzanowski J, Stämpfli D. (1994) - Particle petrogenesis and speciation of elements in MSW incineration bottom ashes. *Environmental aspects of construction with waste materials*, Goumans J., vans der Sloot and Aalbers Th., Editors, p. 111-136.
- Escadeillas G. et Vaquier J-A. (1995) - Amélioration des matériaux de construction non armés utilisant des cendres d'incinération d'ordures ménagères. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets 1995, Nancy, SAP, p. 2989-297
- Eusden D., Eighmy T., Hocker K., Holland. E., Marsella K. (1999) - Petrogenesis of municipal waste combustion bottom ash. *Applied Geochemistry*, 14, p. 1073-1091.
- Fällman A-M. (2000) - Significance of the results of total composition and potential leachability of screened MSWI BA from different plants and sampling periods. Actes du congrès WASCON 2000, Harrogate, Grande Bretagne. Eds Woolley G.R., Goumans J.J.J.M. et Wainwright P.J., Pergamon Press, Londres, p. 355-369
- Fléoch C., Girard J.P (2000) - Validation du processus de maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères par le CO<sub>2</sub> atmosphérique : étude isotopique. Rap. BRGM/RP-5026-FR, 34 p.
- François O. (1996) - Les REFIOM issus de lits fluidisés Conférence Mâchefer et REFIOM, retours d'expérience et perspectives de traitement. Pollutec 96, publication ATTE, 178-191.
- Freyssinet P., Piantone P., Azaroual M., Itard Y., Clozel B., Baubron J.C., Hau J.M., Guyonnet D., Guillou-Frottier L., Pillard F., Jezequel P. (1998) - Evolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation. Documents du BRGM, n° 280.
- Freyssinet P., Itard Y., Azaroual M., Clozel-Leloup B., Piantone P., Guyonnet D. (1999) - Chemical evolution and leachate mass balance of MSW bottom ash submitted to weathering. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets 1999, Lyon, SAP, p. 92-96
- Friedman G., Schultz D. (1994) - Precipitation of vaterite (CaCO<sub>3</sub>) during oil field drilling, *Min. Mag.*, 58, p. 401-408.

- Gaboriau H., Hau J.M. (1999) - Adding clay to bottom ash after MSW incineration to stabilize the leachable lead fraction. In *Stab des Déchets et Environnement 99*, Posters, Méhu, Keck, Navarro éditeurs, p. 46-48.
- Gardner K.H., Theis T.L. (2000) - A dynamic approach to the assessment of leaching behavior. G.R. Wolley, J.J.J.M. Goumans and P.J. Wainwright (Editors), Elsevier Science, p. 927-939.
- Glasser F.P., (1997) - Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. *J. Hazard. Mater.*, 52, p. 151-170.
- Goacolou H., Seigneurie C., Jozon C., Pascual C., Drouaine I., Troesch O (1995) - SCORCIM pour la valorisation des mâchefers en travaux routiers, *Revue Générale des Routes et Aérodrômes*, 729, p. 39-42.
- Gotteland Ph, Milanov V. (1993) - L'opportunité de l'utilisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères dans les structures de génie civil. Actes du colloque Géotechnique et Environnement 1993, Nancy, p. 287-296.
- Greenberg R., Zoller W., Gordon G (1978) - Composition and size distribution of particles released in refuse incineration. *Environ. Sci. Technol.*, 12, p. 566-573.
- Helard L., Letourneux J.P., Fryda H. (1995) - Examples of chemical interactions between pollutants and hydraulic binders. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets, Nancy, SAP, p. 143-147.
- Johnson A., Richner A., Vitvar T., Schittli N., Ederhard 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, p. 361-376.
- Johnson 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 I: The geochemistry of leachate from Landfill Lostorf, Switzerland. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, p. 239-259.
- Kersten M., Moor C., Johnson A. (1997) - Speciation of trace metals in leachate from a MSWI bottom ash landfill. *Applied Geochemistry*, 12, p. 675-683.
- Lac C. (1996) - La problématique. Conférence Mâchefer et REFIOM, retours d'expérience et perspectives de traitement. *Pollutec*, publication ATTE, 96, p. 42-58.
- Lanini S., Thiéry D., Baranger, P, Piantone P. (2000) - Modélisation de l'altération météorique des mâchefers par la méthode des Réacteurs Élémentaires en Réseaux - Etude de la propagation des lixiviats dans un aquifère. Rapport BRGM/RP-50486-FR, 62 p.

- Le Callonnec C., Richet C., Ayache R. (1999) - The uptake of Cs, Cl, I, Co, U and Pu by CSH, portlandite and ettringite. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets 1999, Lyon, SAP, p. 365-369
- Le Goux J., Le Douce C. (1995) - L'incinération des déchets ménagers.
- Lerouge C., Bodéan F., Piantone P. (2000) - Etude minéralogique de cinq déchets stabilisés par liants hydrauliques, mis en scénario ouvert. Rap. BRGM/RC-50079-FR, 58 p.
- Letolle R., Gégout P., Moranville-Regourd M., Gaveau B. (1990) - Carbon-13 and oxygen-18 mass spectrometry as a potential tool for the study of carbonate phases in concretes. J. Am. Ceram. Soc., 73, p. 3617-3625.
- Mark F.E. (1996) - MSW combustion: the effects of mixed plastics waste addition on solid residues and chlorinated organic compounds. In : Bandrup J., Bittner M., Michaeli W., Menges G. (Eds.), Recycling and recovery of Plastics, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati, USA, p. 831-848.
- Miletic S., Ilic M., Copkoz Z. Muniltak R. (2000) - Carbonation and leaching of portland cement with various blending materials. Actes du congrès WASCON 2000, Harrogate, Grande Bretagne. Eds Woolley G.R., Goumans J.J.J.M. et Wainwright P.J., Pergamon Press, Londres, p. 75-86
- Mollah M.Y.A., Vempati R., Lin T.C., Cocke D.L. (1995) - The interfacial chemistry of solidification/stabilisation of metals in cement and pouzzolanic material systems. Wast. Manag., 15, p. 137-148
- Moulin I., Rose J., Stone W., Bottero J.Y., Mosnier F., Haehnel C. (2000) - Lead, zinc and chromium II and VI speciation in hydrated cement phases. Actes du congrès WASCON 2000, Harrogate, Grande Bretagne. Eds Woolley G.R., Goumans J.J.J.M. et Wainwright P.J., Pergamon Press, Londres, p. 269-280
- Mortgat B. (1997) - Valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) pour la fabrication de bétons. *Environnement & Technique*, 170, p. 42-43
- Muller B. (1986) - Scories d'ordures incinérées comme granulats pour béton. Bulletin du Ciment, n°7.
- Pantaloni J., Tadriss L (1996) - Etat de l'art sur les techniques d'incinération des déchets. Conférence des Clubs CRIN club combustion.
- Papelis C., Hayes K., Leckie J. (1998) - «Hydraql : A program for computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface complexation modeling of ion adsorption at the oxide/solution interface», Technical report, EPA530-R-98-007.

- Paris I., Hubscher V., Leroy M. (1977) - Etude du comportement des Mâchefers de DIS utilisés en technique routière. Comparaison avec des mâchefers d'OM. *Techniques Sciences et Méthodes*, 4, p. 27-34.
- Pascual C., Boos B., Troesch O., Bearez R., Hermann M. (1994) - Etude de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques d'un stock de mâchefer. *Environnement et Techniques/ Info-Déchet*, 140, p. 86-92.
- Pavasars I. (2000) - Composition of organic matter in bottom ash from MSWI, Proceedings Waste Materials in Construction, Wascon2000, Pergamon, G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (eds), p. 241-246
- Pecqueur G., Crignon C., Quénée B. (2000) - Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash. Actes du congrès WASCON 2000, Harrogate, Grande Bretagne. Eds Woolley G.R., Goumans J.J.J.M. et Wainwright P.J., Pergamon Press, Londres, p. 541-547
- Pépin G., Bartet B., Nominé M. (1996) - Détermination des formes du carbone organique dans les déchets Application aux MIOM, *Déchets - Sciences et Techniques*, 4, p. 7-10
- Pépin G., Bartet B. (1999) - Evolution de la solubilité des sulfates dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. In *Stab des Déchets et Environnement 1999*, Posters, Méhu, Keck, Navarro éditeurs, vol 2, Posters, p. 71-73.
- Pfang-Stotz G., Schneider J. (1995)- Comparative studies of waste incineration bottom ashes from various grate and firing systems, conducted with respect to mineralogical and geochemical methods of examination. *Waste Management & Research*, 13, p. 273-292.
- Pfang-Stotz G., Reichelt J., Roos R. (2000) - Chemical-mineralogical valuation of leachate potential of Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) bottom Ashes. Proceedings Waste Materials in Construction, Wascon2000, Pergamon, G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (eds), p. 975-983.
- Piantone P., Bodénan F. avec la collaboration de Bény C, Gilles C., Jézéquel P. , Legendre O., Pillard F. (1999) - Mise au point d'un protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération. Rap. BRGM R 40845, 198 p.
- Picquet I., Videau G., Benzaazoua M., Marion P. (1995) - Inertage de stériles miniers arséno-sulfurés dans des liants hydrauliques. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets, Nancy, SAP, p. 311-318.
- Pineau J.L., Ranguis-Barale I., Massiani C., Prone A. (1995) - La masses de l'échantillon d'ordures ménagères en vue d'une étude descriptive quantitative. *TSM*, 12, p. 941- 944.

- Pöllmann H., (1995) - Immobilisation of toxic wastes by forming stable mineral assemblages (reservoir mineras) in waste disposals for landfill technology. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets, Nancy, SAP, p. 284-288.
- Quenee B., Guanshu L., Siwak J.M., Basuyau V. (2000) - The use of MSWI (Municipal Solid Waste Incineration) bottom ash as aggregates in hydraulic concrete. Actes du congrès WASCON 2000, Harrogate, Grande Bretagne. Eds Woolley G.R., Goumans J.J.J.M. et Wainwright P.J., Pergamon Press, Londres, p. 422-437.
- Reardon E., Fagan R. (2000) - The calcite/portlandite phase boundary : enhanced calcite solubility at high pH. Applied Geochemistry, 15, p. 327-335.
- Reimann D. (1986) - Mercury output from garbage incineration, Waste Manage. Res, p 45-56.
- Rougeau P., Thomassin J.H., Ménager M.T., Pineau F. (1999) - An example of natural analogs for the prediction of radionuclide migration in cement matrixes. Mineralogical and chemical characterization of altered concrete from a uranium mine : mass transfer balance. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets 1999, Lyon, SAP, p. 349-358.
- Sakai S, S Mizutani, T Uchida, T Yoshida. (2000) - Substance flow analysis of persistent toxic substances in the recycling process of municipal solid waste incineration residues, Proceedings Waste Materials in Construction, Wascon2000, Pergamon, G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans, P.J. Wainwright (eds), p. 893-903.
- Schneider J., Vehlow J., Vogg H. (1994) - Improving the MSWI Bottom Ash quality by, simple in-plant measures in Environmental Aspects of the Construction with Waste Materials, Goumans J., van der Sloot H. et Aalbers Th. Editors, p. 605-620.
- Schroy J.M., Hileman F.D., Cheng S.C., (1985) - Chemosphere 14, p. 877-880.
- Shiu W.Y., Doucette W., Gobas F.A., Andren A., (1988) - Env. Sci. Technol. 22, p. 651-658.
- Silvestre P. (1996) - Caractérisation du mâchefer. Conférence Mâchefer et REFIOM, retours d'expérience et perspectives de traitement. Pollutec 96, publication ATTE, p. 14-20.
- Silvestre P., Rampignon J. (1995) - Valorisation en structure routière du mâchefer d'incinération d'ordures ménagères de l'usine de Lyon-Sud. *Techniques Sciences et Méthodes*, 5, p. 427-430.
- Soulard H., Provost A., Boivin P. (1992) - CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (CMASN) at 1 bar from low to high Na<sub>2</sub>O contents: topology of an analogue for alkaline basic rocks. Chem. Geol., 96, p. 459-477.

- Taylor H.F.W. (1992) - Cement Chemistry. Ed. Academic Press, Londres, 475 p.
- Trouvé G., Delfosse L. (1998) - La formation des dioxines dans les incinérateurs. Quel mécanisme ?, Déchets - *Sciences et Techniques*, 11, p. 17-25
- Tuppurainen K., Halonen I., Ruokojärvi P., Tarhanen J., Ruuskanen J. (1998) - Formation of PCDD/F in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review, *Chemosphere*, 36, p. 1493-1512
- Tiruta-Barna L., Barna, R., Moszkowicz P. (2000) - Modelling of solid/liquid/gas mass transfer for environmental evaluation of cement based solidified waste. Soumis à Waste Management and Research.
- Valls S., Vazquez E. (2000) - Durability study of a sewage sludge-cement-sand system and its environmental impact. Actes du congrès WASCON 2000, Harrogate, Grande Bretagne. Eds Woolley G.R., Goumans J.J.J.M. et Wainwright P.J., Pergamon Press, Londres, p. 151-161
- Vassilev, S.V., Braekman-Danheux C. (1999) - Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste : 2 Occurrence, abundance and source of trace elements. *Fuel Processing Technology*, 59, p. 135-161.
- Van der Sloot H.A. (1999) - Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets 1999, Lyon, SAP, p. 131-139
- Vendetti, D., Durécu S., Thauron J., Fraysse G. et Berthelin J. (1996) - Stabilisation des résidus solides de l'incinération par le procédé TREDI-ASH étape 1 : traitement des mâchefers. Déchets, *Sciences et Techniques*, 4, 15-19.
- Wolery T.J. (1992) - EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-I, Lawrence Livermore National Laboratory.
- Violante A., Huang P. (1993) - Formation mechanism of aluminium hydroxides polymorphs. *Clays and Clay minerals*, 41, p. 590-597.
- White T.J. (1995) - Synthetic mineral immobilisation technology for the ultimate disposal of hazardous inorganic waste. Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets 1995, Nancy, SAP, p. 93-97
- Wolery T.J. (1992) - EQ6, A computer program for reaction path modelling of aqueous geochemical systems : theoretical manual, user's guide and related documentation (version 7.0). UCRL-MA-110662-PT-IV, Lawrence Livermore National Laboratory.

Zevenbergen C. (1994) - Natural weathering of MSWI bottom ash. Ph D. thesis from University of Utrecht.

Zhang R., Shinnishi N., Imai F. et Nakazawa T. (1998) - Content of carbon dioxide combined in concrete and its relationship with depth of carbonation. *Cem. Con. Tech.*, 52, p. 718-725.

Ziegler F., Jonshon C.A., Giere R. (1999) - Heavy metal binding mechanisms in cement-based waste materials : incorporation of zinc in calcium silicate hydrate (CSH). *Actes du Congrès international sur les procédés de solidification et de stabilisation des déchets 1999, Lyon, SAP*, p. 36-40.



**BRGM**  
**SERVICE ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET PROCÉDÉS INNOVANTS**  
**Unité Déchets et traitement des matériaux**  
B.P. 6009 - 45060 Orléans cedex 2 - France - Tél. : 02 38 64 34 34