



HAL
open science

Vers de nouvelles matrices minérales pour l'immobilisation et la valorisation des déchets ultimes de l'incinération des déchets ménagers

Katerina Krausova Rambure

► **To cite this version:**

Katerina Krausova Rambure. Vers de nouvelles matrices minérales pour l'immobilisation et la valorisation des déchets ultimes de l'incinération des déchets ménagers. Autre [q-bio.OT]. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1118 . tel-00975213

HAL Id: tel-00975213

<https://theses.hal.science/tel-00975213v1>

Submitted on 8 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT
UNIVERSITE PARIS EST

ÉCOLE DOCTORALE 531. Sciences, Ingénierie et Environnement
Laboratoire Géomatériaux et Environnement (EA 4508)

Présentée par

Kateřina KRAUSOVÁ

**VERS DE NOUVELLES MATRICES MINERALES
POUR L'IMMOBILISATION ET LA VALORISATION
DES DECHETS ULTIMES DE L'INCINERATION DES
DECHETS MENAGERS**

Soutenue le 5 Décembre 2013 devant le jury composé des personnes suivantes :

Pr.	Kui YU-ZHANG	Rapporteur	Université de Reims
Dr.	Daniel R. NEUVILLE	Rapporteur	Institut de Physique du Globe de Paris
Pr.	Laurent GAUTRON	Directeur	Université Paris Est
Pr.	Ta-Wui CHENG	Examineur	National Taipei University of Technology
Pr.	Gilles FORET	Examineur	Directeur de Recherche IFSTTAR ENPC
Ing.	Patrick TETE	Invité	Directeur technique & exploitation, SUEZ

Résumé

L'objectif général de cette thèse est de transformer les déchets de l'incinération, ultimes et dangereux contenant des métaux lourds, en matériaux minéraux chimiquement stables.

L'augmentation de la production des ordures ménagères (OM) est un problème qui concerne et préoccupe le monde entier. Parmi les différentes méthodes de traitement des déchets municipaux, l'incinération est une technologie qui peut fournir une solution efficace et respectueuse pour l'environnement. Le problème de ce traitement est la production de résidus solides ultimes : les REFIOM (cendres) et les MIOM (mâchefers). Les REFIOM peuvent contenir de grandes quantités de composés métalliques toxiques et sont considérés comme des déchets dangereux, ce qui oblige à les placer dans des centres de stockage spécifiques.

Trois types de matériaux pour l'immobilisation du plomb et du cadmium ont été étudiés : les vitrocéramiques, les céramiques frittées et les géopolymères.

Deux voies de synthèse des vitrocéramiques ont été testées à partir des déchets : i) synthèses avec des « déchets bruts », c'est-à-dire mélange de REFIOM et de MIOM ; ii) synthèses avec des « déchets synthétiques » reconstitués en mélangeant des oxydes commerciaux. Nous sommes notamment parvenus à synthétiser une vitrocéramique à partir de cendres incinérées pures et nous avons diminué la volatilisation lors de sa production. Nous avons pu synthétiser de nouveaux matériaux par vitrification-dévitrication de déchets : nous avons pu observer une certaine reproductibilité des synthèses quelle que soit l'origine géographique des déchets, et certaines des vitrocéramiques se sont révélées prometteuses en termes de résistance à la lixiviation (protocole TCLP) ou de propriétés physiques telles que porosité, absorption d'eau ou dureté.

Un autre axe important de cette thèse a consisté à cibler des minéraux pour l'incorporation des éléments toxiques Pb et Cd : des mélanges d'oxydes ont été choisis afin de générer des cristaux au sein de matrice vitreuse de vitrocéramiques, dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$. Des résultats prometteurs ont été obtenus pour une vitrocéramique dans le système CaO-MgO-SiO_2 , qui a montré une grande capacité à incorporer durablement une quantité élevée de cadmium dans les structures des cristaux et le plomb dans la matrice amorphe. Les vitrocéramiques montrent en général une grande résistance aux attaques acides par lixiviation, du fait d'une double barrière de protection lorsque les éléments toxiques sont incorporés dans des cristaux eux-mêmes englobés dans une matrice vitreuse. Ces travaux ouvrent de nombreuses perspectives, notamment celle de créer de nouveaux matériaux en ajoutant des oxydes commerciaux aux résidus d'incinération.

RÉSUMÉ

Un autre minéral dans le système BaO-MgO-TiO₂, a été ciblé dans cette thèse, avec un mode de synthèse par frittage à haute température : ce minéral de composition type Ba_xMg_xTi_{8-x}O₁₆ (avec x = 1,1), présente une structure type hollandite pressentie pour accueillir des cations volumineux. Le matériau obtenu s'est révélé particulièrement résistant aux attaques acides de lixiviation (protocole TCLP), et le partage des 2 éléments toxiques introduits, plomb et cadmium, est très net, avec des phases cristallines différenciées qui incorporent préférentiellement le plomb ou le cadmium.

Un autre type de matériaux prometteur a été étudié dans cette thèse : les géopolymères. Ces matériaux minéraux présentent un intérêt essentiel : ils sont relativement peu coûteux et faciles à mettre en œuvre par simple mélange liquide(L)-solide(S). Différentes conditions de synthèse ont été testées (rapport L/S, séchage étuve ou ambiante, traitement thermique, MIOM et/ou REFIOM ajouté, ajout de calcin déchet de verre) : nous avons pu déterminer les conditions optimales de synthèse pour obtenir un matériau géopolymère résistant en termes de lixiviation et avec de bonnes propriétés physiques (densité, dureté, porosité, absorption d'eau). De nouvelles phases cristallines ont été observées au sein de ces géopolymères, phases qui contribuent à les renforcer.

Des matériaux minéraux de types différents ont donc été synthétisés et analysés au cours de cette thèse : certains se sont révélés capables de retenir des quantités importantes d'éléments toxiques, de manière durable puisque très résistants à des attaques acides par exemple. Ce travail devra être poursuivi notamment afin de minimiser les coûts de fabrication de ces matériaux, pour qu'ils puissent être utilisés comme matériaux ou agrégats dans des secteurs industriels comme celui de la construction.

Mots-clés : immobilisation, REFIOM, plomb, cadmium, vitrocéramiques, géopolymères, céramique frittée, traitement thermique, résidus d'incinération d'ordures ménagères.

Abstract

The overall objective of this thesis is to transform ultimate and hazardous waste containing heavy metals, into chemically stable mineral materials.

The increasing municipal solid waste (MSW) generation is a problem ranging to global concern. Among various MSW treatment methods, incineration is a technology, which may provide an efficient and environmental friendly solution. Problem of this treatment is the production of fly ash. Fly ash may contain large amounts of toxic metal compounds and is considered as hazardous waste with obligation of final disposal into specialized landfills.

Three types of materials for immobilization of lead and cadmium have been investigated: glass ceramics, sintered ceramics and geopolymers.

We manage to synthesize a glass-ceramic based purely on the incinerated ashes and to decrease the volatilization during its production. Promising results have been obtained for Ca-Mg-Si-O bearing glass-ceramic with high sustainable incorporation of cadmium into crystalline structures and lead into an amorphous structure. Crystalline structure was evaluated being more resistant against acid attack because of its embedding into a glass matrix that generates a double protection. The future research should be done on possibility obtaining this phase by addition of commercial oxides into fly ash.

Sintered ceramic investigated was based on Ba-Mg-Ti-O system. We obtained three mineral phases presented in SYNROC (hollandite, perovskite and rutile) where cadmium substituted the site of magnesium while lead occupied the site belonging to barium. The sintered ceramic is satisfactory in terms of toxic elements incorporation and of chemical and mechanical resistance.

For production of resistant geopolymer from fly ashes, it is favorable to use ratio L/S = 1.2 and drying at room temperature. It was observed that sintering affects the rate of structural reorganization with apparition of sodalite phase $[\text{Na}_4\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}]$, which consists of tunnels where heavy metals can be incorporated. Lead and cadmium stay mainly below the limit of TCLP standards. The heat treatment over 500°C increases density of the sample. When fly ash mixed with other types of waste such as bottom ash or waste glass powder, it is possible to obtain a more resistant.

It was found that all three matrices are a good prospect for a stabilization technique with respect to the major pollutants lead (Pb) and cadmium (Cd).

Keywords : immobilization, fly ash, lead, cadmium, glass-ceramic, geopolymers, sintered ceramic, heat treatment, municipal solid wastes incineration ash.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	v
Table des matières	vii
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures	xvii
Remerciements.....	xxvii
Introduction	1
I. Contexte.....	7
1. La problématique des déchets.....	7
1.1. Définition.....	7
1.2. Les déchets ménagers et assimilés en France et dans le Monde.....	8
2. Traitement de déchets ménagers	14
2.1. Opérations d'élimination	15
2.1.1. Décharge.....	15
2.1.2. Incinération sans récupération d'énergie	15
2.2. Opérations de réexploitation	16
2.2.1. Incinération avec récupération d'énergie	16
2.2.2. Recyclage	16
2.2.3. Valorisation organique.....	17
2.3. Incinération	17
2.3.1. Fonctionnement d'une usine d'incinération des ordures ménagères	18
2.3.2. Electrofiltre	20
2.3.3. Filtre à manches.....	21
2.3.4. Les sous-produits générés	22
3. La toxicité des métaux lourds et ses effets biologiques.....	26
3.1. Cadmium.....	26
3.2. Plomb	27
4. Possibles Traitements et immobilisation des résidus d'incinération des ordures ménagères	29
4.1. Séparation physique et chimique	29
4.2. Les processus de solidification / stabilisation	30
4.2.1. Ciment.....	30

TABLE DES MATIÈRES

4.3.	Méthodes thermiques	35
4.3.1.	Verre.....	36
4.4.	Méthodes combinées	39
4.5.	Matériaux prometteurs.....	39
4.5.1.	Vitrocéramiques	39
4.5.2.	Céramique frittée.....	46
4.5.3.	Géopolymères.....	52
5.	Conclusion.....	64
II.	Méthodes expérimentales.....	65
1.	Procédures expérimentales de synthèse	65
1.1.	Synthèse des vitrocéramiques	65
1.2.	Synthèse des géopolymères.....	66
1.3.	Synthèse des céramiques frittées	68
2.	Techniques expérimentales de caractérisations.....	70
2.1.	Caractérisation chimique	70
2.1.1.	La résistance chimique.....	70
2.1.2.	Spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (ICP-AES) 71	
2.1.3.	Minéralisation (méthode de fusion alcaline).....	72
2.1.4.	Spectrométrie de Fluorescence (XRF).....	73
2.2.	Caractérisations structurales.....	73
2.2.1.	Diffraction des Rayons X	73
2.2.2.	Microscope Electronique à Balayage (MEB)	76
2.2.3.	Binoculaire.....	78
2.3.	Propriétés physiques	78
2.3.1.	Mesure de densité.....	79
2.3.2.	Porosité + Coefficient d'absorption de l'eau	80
2.3.3.	Résistance à la rupture en flexion	81
2.3.4.	Dureté	81
2.4.	Caractérisation des déchets bruts	82
2.4.1.	Observations générales.....	83
2.4.2.	Granulometrie.....	84
2.4.3.	Composition chimique	87
2.4.4.	Le pourcentage d'eau (humidité)	92
2.4.5.	Microstructure	93

3.	Les autres matériaux de départ	97
4.	Conclusion	99
III.	Vitrocéramique à base des résidus d'incinération des ordures ménagères.....	101
1.	Méthodologie	102
2.	Etudes antérieures	103
3.	Protocoles expérimentaux.....	104
4.	Synthèses de vitrocéramiques de déchets synthétiques.....	105
4.1.	« Reconstruction » d'échantillon de prof. Cheng.....	105
4.1.1.	Verre.....	105
4.1.2.	Vitrocéramique	106
4.2.	Synthèse des échantillons dopés au plomb et au cadmium.....	111
4.2.1.	Verre.....	111
4.2.2.	Vitrocéramique	112
4.2.3.	Vitrocéramique lixiviée.....	118
4.2.4.	Analyses EDX des phases cristallisées.....	120
4.2.5.	Analyses ICP des lixiviats.....	123
4.3.	Conclusion.....	123
5.	Synthèses de vitrocéramiques de déchets bruts.....	125
5.1.	Synthèse des échantillons témoins	125
5.1.1.	Verre.....	125
5.1.2.	Vitrocéramique	128
5.1.3.	Vitrocéramique lixiviée.....	133
5.1.4.	Diffraction des rayons X.....	136
5.1.5.	Propriétés Physiques	138
5.2.	Synthèse d'échantillons dopés au plomb et au cadmium.....	139
5.2.1.	Verre.....	139
5.2.2.	Vitrocéramique	142
5.2.3.	Diffraction des rayons X.....	147
5.3.	Conclusion.....	148
6.	Conclusion générale	151
IV.	Matrices avec minéraux ciblés	153
1.	Vitrocéramique.....	154
1.1.	Méthodologie	154
1.2.	Vitrocéramique à base de Diopside	154
1.2.1.	Etudes antérieures.....	154

TABLE DES MATIÈRES

1.2.2.	Diopside -échantillon témoin (GCD10).....	155
1.2.3.	Diopside dopé au plomb et au cadmium (GCD11).....	161
1.2.4.	Conclusion	174
1.3.	Vitrocéramique à base de Diopside/Ca-Tschermak.....	175
1.3.1.	Etudes antérieures.....	175
1.3.2.	Diopside/Ca-Tschermak – échantillon témoin (GCT12).....	176
1.3.3.	Diopside/Ca-Tschermak dopés au plomb et au cadmium (GCT13).....	178
1.3.4.	Conclusion	184
2.	Céramique frittée de structure hollandite Ba-Mg-Ti	186
2.1.	Méthodologie	186
2.2.	Etudes antérieures	186
2.3.	Protocoles expérimentaux.....	187
2.4.	Hollandite - échantillon témoin (SCH14).....	188
2.5.	Hollandite dopée au plomb et au cadmium (SCH15).....	191
2.6.	Conclusion – Perspectives	200
3.	Conclusion générale	202
V.	Géopolymères.....	205
1.	Influence de la composition.....	209
1.1.	Caractérisation de la microstructure	210
1.2.	Calcin et durcissement / gonflement des géopolymères	212
1.3.	Résistance chimique	215
1.4.	Propriétés physiques	219
2.	Influence du rapport liquide/solide (en masse).....	223
2.1.	Caractérisation de la microstructure	223
2.2.	Résistance chimique.....	224
2.3.	Propriétés physiques	225
3.	Influence du type de séchage.....	227
3.1.	Caractérisation de la microstructure	227
3.2.	Résistance chimique	229
3.3.	Propriétés physiques	231
4.	Influence du traitement thermique	234
4.1.	Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie.....	234
4.1.1.	Diffraction des rayons X.....	234
4.1.2.	Microscopie électronique à balayage	238
4.2.	Résistance chimique	245

4.3. Propriétés physiques.....	249
5. Influence du mûrissement.....	253
6. Synthèse des résultats.....	257
7. Conclusion.....	261
Conclusion générale.....	265
Perspectives.....	269
Bibliographie.....	i
Annexes.....	i
Chapitres de livre.....	i
Revue Internationale.....	i
Conférences Internationales avec actes.....	i

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Production des ordures ménagères (kg/hab/jour) dans les métropoles mondiales.	11
Tableau I-2 : La classification des mâchefers (Ademe, 2008).....	25
Tableau I-3 : La résistance chimique des minéraux nommés et synthétisés au sein de cette thèse	46
Tableau I-4 : Liste des rayons ioniques et des possibles substitutions du plomb et du cadmium dans les différents minéraux (en Angström), (données prises de Shannon et Prewitt, 1969 ; Shannon, 1976).....	49
Tableau I-5 : La composition chimique des blocs de Tel-Ramad (Langton et al., 1984), de Turah (Davidovits, 1986) et de pierres de pyramide analysées par Brown (1975).....	54
Tableau I-6 : Les plus importantes investigations dans le domaine des activations alcalines (la liste est en partie prise de Pecheco-Torgal et al., 2008).....	58
Tableau I-7 : La demande d'énergie d'une tonne des géopolymères à base des résidus d'incinération des ordures ménagères (Kynclova, 2006).....	62
Tableau I-8 : Catégories de l'application potentielle des géopolymères suivants à Si/Al ratio (Davidovits, 1999).....	63
Tableau II-1 : Limites selon les standards TCLP (en mg/l, selon TCLP (2001)).....	71
Tableau II-2 : Le classement de la porosité selon le diamètre des pores (Schaefer, 1994)	81
Tableau II-3 : Dureté des roches selon l'échelle de Mohs prises comme des références.....	82
Tableau II-4 : Analyse XRF et EDX des REFIOM de Saint-Thibault des Vignes en France et de Beitou à Taiwan (poids %)	88
Tableau II-5 : Analyse XRF des MIOM de Saint-Thibault des Vignes en France et de Beitou à Taiwan (poids %)	90
Tableau II-6 : Concentrations en métaux lourds analysées dans les déchets bruts (ppm)	91
Tableau II-7 : Concentrations en métaux lourds analysées dans les déchets bruts après lixiviation TCLP (ppm)	91
Tableau II-8 : Concentration en chlore dans les déchets bruts (ppm)	92
Tableau II-9 : Humidité des résidus d'incinération des ordures ménagères.....	93
Tableau II-10 : Pics de diffraction d'halite et pics non identifiés	94
Tableau II-11 : Pics de diffraction non identifiées.....	96
Tableau II-12 : Oxydes commerciaux utilisés pour l'élaboration des vitrocéramiques de cette étude.....	97
Tableau III-1 : Nomenclature des échantillons à base des déchets bruts.....	102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III-2 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Anorthite, Wollastonite, Grossulaire et une phase non identifiée, avec précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,6%.....	110
Tableau III-3 : Quantité des métaux lourds, calculés à partir du volume et de la répartition des phases.	116
Tableau III-4 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Anorthite, Wollastonite, Gehlénite et un pic non identifié, avec précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,5%	118
Tableau III-5 : Changements des compositions après le test de lixiviation (en poids%).....	121
Tableau III-6 : Quantité massique des métaux lourds dans la zone non altérée et la zone altérée	123
Tableau III-7 : Les pertes massiques de GCFBR5, GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8.....	126
Tableau III-8 : Résultats d'analyse ICP-AES des échantillons de vitrocéramiques synthétisées à partir des déchets bruts (valeurs en ppm).....	136
Tableau III-9 : Pics de diffraction non identifiés	138
Tableau III-10 : Propriétés physiques des échantillons GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8 par rapport au béton	139
Tableau III-11 : Pics de diffraction non identifiés	148
Tableau IV-1 : Nomenclature des échantillons à base des minéraux ciblés.....	154
Tableau IV-2 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Anorthite, Augite, Wollastonite et Diopside, avec une précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,6%	159
Tableau IV-3 : Quantité de métaux lourds, calculés à partir du volume et de la répartition des phases.	167
Tableau IV-4 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Diopside, Forsterite et Wollastonite	169
Tableau IV-5 : Propriétés physiques des échantillons GCD10 et GCD11 par rapport au béton	169
Tableau IV-6 : Changements des compositions après le test de lixiviation	172
Tableau IV-7 : Quantités massiques des métaux lourds dans la zone altérée.....	174
Tableau IV-8 : Résultats de l'analyse ICP-AES de GCD11 (valeurs en ppm).....	174
Tableau IV-9 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Augite, Anorthite, Diopside et Gehlénite avec une précision sur d_{HKL} inférieure à 0,6%.....	178
Tableau IV-10 : Quantités des métaux lourds, calculées à partir des volumes et répartitions des phases individuelles.	182
Tableau IV-11 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Akermanite, Diopside, Gehlénite et Diopside/Ca-Tschermak avec une précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,6%	183
Tableau IV-12 : Propriétés physiques des échantillons GCT12 et GCT13 par rapport au béton et aux vitrocéramiques vues dans ce chapitre	184

Tableau IV-13 : Nomenclature des échantillons de céramique frittée à base de hollandite	186
Tableau IV-14 : Résultats de lixiviation pour SCH15 en comparaison avec les limites autorisées TCLP	195
Tableau IV-15 : Pics de diffraction trouvés pour les phases de SCH14.....	199
Tableau IV-16 : Pics de diffraction trouvés pour les phases de SCH15.....	200
Tableau V-1 : Nomenclature des échantillons avec les détails de leurs synthèses.....	209
Tableau V-2 : Compositions en masse des oxydes dans la série GP9 (en g) calculées à partir de la composition initiale de l'ensemble (déchets avec solution alcaline)	214
Tableau V-3 : Quantités des métaux lourds lixiviés en comparaison avec les limites standards et normées pour les tests TCLP (en ppm).....	216
Tableau V-4 : Compositions en masse des oxydes dans la série GP9 (en g) calculées à partir de la composition initiale de l'ensemble (déchets avec solution alcaline)	222
Tableau 0-1 : Classement de matrices étudiées selon leurs propriétés	266

Liste des figures

Figure I-1 : La production de déchets dans différents pays en 2010, en 1000 t (OCDE)	8
Figure I-2 : Production des déchets municipaux en Europe en 2009 (Eurostat, 2012)	9
Figure I-3 : La production de déchets municipaux par habitant en différents pays de l'UE (kg/hab) (Eurostat, 2012)	10
Figure I-4 : Corrélation entre la production des ordures ménagères, la population et le PIB (GDP) (Modak, 2011)	11
Figure I-5 : Composition moyenne nationale des ordures ménagères (Ademe, 2009)	13
Figure I-6 : Déchets ménagers et assimilés par mode de traitement en France (En milliers de tonnes) (OCDE)	15
Figure I-7 : UIOM en France (ADEME, 2008)	16
Figure I-8 : Schéma d'incinération des ordures ménagères à Saint Thibault en Vignes	19
Figure I-9 : Les filtres électrostatiques de conception horizontale	20
Figure I-10 : Schéma d'un filtre à manches	21
Figure I-11 : Management d'ordures ménagères	22
Figure I-12 : Classification des traitements des résidus d'incinération des ordures ménagères	29
Figure I-13 : Schéma de la production du ciment	30
Figure I-14 : La différence de la réaction du béton sans et avec cendres volatiles	32
Figure I-15 : Diagramme de formation du verre (T_f = température de cristallisation ou fusion T_g = température de transition vitreuse)	37
Figure I-16 : Traitement thermique de la synthèse de vitrocéramique (deux étapes)	40
Figure I-17 : Schéma de la transformation de verre en vitrocéramique. (a) formation des nucleus, (b) la croissance des cristaux, (c) microstructure de la vitrocéramique	40
Figure I-18 : Représentation de la microstructure d'une vitrocéramique synthétisée à partir d'un processus de nucléation/croissance (a) et d'une décomposition spinodale (b)	41
Figure I-19 : L'image d'une céramique sous MEB (Akin et al., 1996)	47
Figure I-20 : Dessins sur les murs de pyramides (Davidovits, 1988)	54
Figure I-21 : Modèle de géopolymérisation (Duxson et al., 2007)	57
Figure II-1 : a- Presse manuelle; b- Creuset avec couvercle spécial anti-volatilisation (Socachim)	66
Figure II-2 : Séparateur à vibration de Sweco	67
Figure II-3 : Moules plastiques utilisés pour la formation des géopolymères	68
Figure II-4 : Mélangeur rotatif PTR-35 GRANT-BIO pour procéder le test TCLP	71
Figure II-5 : L'appareil d'ICP-AES d'un système SPS-7800 de Seiko Instruments Inc.	72

LISTE DES FIGURES

Figure II-6 : La spectrométrie de fluorescence X-MET5100.....	73
Figure II-7 : Schéma de principe d'analyse par diffraction des rayons X. et un exemple de diffractogramme.....	74
Figure II-8. : Diffractomètre des rayons-X D8 ADVANCE BRUKER.....	76
Figure II-9 : Microscope à balayage avec analyse en dispersion d'énergie des rayons X.....	76
Figure II-10 : Volume d'interaction entre le faisceau d'électrons de quelques keV et le solide (figure partiellement extraite de la thèse de Karnis (2009)).....	77
Figure II-11 : Binoculaire KL1500 de Leica.....	78
Figure II-12 : a- Electronic densimeter SD 200L; b- balance S-64 de Denver Instrument.....	80
Figure II-13 : Testometric D220 et principe d'une éprouvette de résistance en flexion trois-points.....	81
Figure II-14 : a-REFIOM Français b-REFIOM Taiwanais.....	84
Figure II-15 : a-MIOM Français b-MIOM Taiwanais.....	84
Figure II-16 : Microtrac X100 ASVR.....	85
Figure II-17 : Distribution de tailles de particules – REFIOM de Saint Thibault, France.....	85
Figure II-18 : Distribution de tailles de particules – REFIOM de Beitou, Taiwan.....	86
Figure II-19 : Distribution de tailles de particules – MIOM de Saint Thibault, France.....	87
Figure II-20 : Distribution de tailles de particules – MIOM de Beitou, Taiwan.....	87
Figure II-21 : Cliché de diffractions de rayons X de REIOM (France et Taiwan) avec même échelle en intensité.....	94
Figure II-22 : Cliché de diffractions de rayons X de MIOM (France et Taiwan) et pics non identifiées avec même échelle en intensité.....	96
Figure II-23 : Calcin récupéré du centre de triage à Taiwan (a), calcin broyé (b).....	97
Figure II-24 : Cliché de diffractions de rayons X du calcin.....	98
Figure III-1 : Profil thermique de la vitrification, A- GCFBS1, B- GCFBS2.....	105
Figure III-2 : Eclat de verre de « GCFBS1 » sous loupe binoculaire.....	106
Figure III-3 : La composition chimique et spectre EDX de GCFBS1.....	106
Figure III-4 : Profil thermique de dévitrification de GCFBS1 et GCFBS2.....	107
Figure III-5 : Image de vitrocéramique « GCFBS1 » sous loupe binoculaire.....	107
Figure III-6 : Image MEB de GCFBS1.....	108
Figure III-7 : La composition chimique et spectre EDX de la zone claire de GCFBS1.....	108
Figure III-8 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCFBS1.....	109
Figure III-9 : Image du verre témoin GCFBS1 et verre dopé GCFBS3 sous loupe binoculaire.....	111
Figure III-10 : Composition chimique et spectre EDX du verre de GCFBS3.....	112
Figure III-11 : Image de MEB de GCFBS3.....	113

Figure III-12 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBS3 correspondant à la phase vitreuse (analyse zone 1 sur image MEB de la Figure III-11)	113
Figure III-13 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBS3 correspondant à l'anorthite (analyse zone 2 sur image MEB de la Figure III-11)	114
Figure III-14 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBS3 correspondant à la wollastonite (a) et la gehlénite (b) (analyses zones 3 et 4 sur image MEB de la Figure III-11)	115
Figure III-15 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCFBS3	118
Figure III-16 : Image MEB de GCFBS3 après lixiviation, vue générale	119
Figure III-17 : Image MEB de GCFBS3 après lixiviation, vue à la limite des zones altérée et non altérée.....	119
Figure III-18 : Les images MEB et spectres EDX de GCFBS3 après lixiviation, correspondant à la zone non altérée (a) et à la zone altérée (b).....	120
Figure III-19 : cycle de vitrification.....	125
Figure III-20 : Composition chimique et spectre EDX du verre de GCFBR8	128
Figure III-21 : Profil thermique de dévitrification des échantillons	128
Figure III-22 : Images MEB de GCFBR8 pour deux différents agrandissements, a) vue globale ; b) vue zoomée de la zone repérée par le cadre sur la photo a). Les zones de contrastes différents (numérotées de 1 à 4), ont été analysées par spectrométrie EDX.....	129
Figure III-23 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant au point d'analyse 1 sur image MEB de la Figure III-22b.....	130
Figure III-24 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase pyroxène (point d'analyse 2 sur l'image MEB de la Figure III-22b)	131
Figure III-25 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase larnite (point d'analyse 3 sur l'image MEB de la Figure III-22b).....	131
Figure III-26 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase grossulaire (point d'analyse 4 sur l'image MEB de la Figure III-22b).....	132
Figure III-27 : Images MEB de GCFBR8 avec les grains noirs sous forme de possibles traces dendritiques. (Ces formes dendritiques pourraient correspondre à des traces d'un ancien liquide avant le refroidissement).....	132
Figure III-28 : Image MEB de GCFBR8 après lixiviation (vue générale). On peut voir en haut une couche altérée impactée par l'attaque acide, sur une épaisseur de 20 à 50 μm (après une expérience de lixiviation dynamique de 20h, soit des vitesses de 1 à 2,5 $\mu\text{m}/\text{h}$).....	133
Figure III-29 : Image MEB de GCFBR8 : a) zone non altérée et b) zone altérée	134

LISTE DES FIGURES

Figure III-30 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la zone blanche après lixiviation (analyse zone 1 sur l'image MEB de la Figure III-29b).....	134
Figure III-31 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase gris foncé après lixiviation (analyse zone 2 sur l'image MEB de la Figure III-29b).....	135
Figure III-32 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase gris clair après lixiviation (analyse zone 3 sur l'image MEB de la Figure III-29b)	135
Figure III-33 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase noire après lixiviation (analyse zone 4 sur l'image MEB de la Figure III-29b).....	136
Figure III-34 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCFBR5, GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8	138
Figure III-35 : Profil thermique de vitrification de GCFBR9	140
Figure III-36 : Images MEB de GCFBR9 : a) vue globale ; b) les « délinéaments » des anneaux blancs contenant des éléments lourds ; c) l'étoile au centre	141
Figure III-37 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase majoritaire (croix blanche sur Figure III-36a)	142
Figure III-38 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant aux anneaux blancs (Figure III-36a)	142
Figure III-39 : Images MEB de GCFBR9, a- vue générale, b- vue zoomée du cadre blanc indiqué dans a), avec la numération de phases individuelles	144
Figure III-40 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase blanche (point d'analyse 1)	145
Figure III-41 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant aux grains de couleur gris foncé (point d'analyse 2)	145
Figure III-42 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase gris foncé (point d'analyse 3).....	146
Figure III-43 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase gris clair (point d'analyse 4)	146
Figure III-44 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant aux grains gris « aux bords un peu arrondis » (point d'analyse 5).....	147
Figure III-45 : Clichés de diffraction de rayons X sur GCFBR8 et GCFBR9	148
Figure IV-1 : Profil thermique utilisé pour la préparation de GCD10, GCD11, GCT12 et GCT13	155
Figure IV-2 : Composition chimique et spectre EDX de GCD10 correspondant à la phase vitreuse	156
Figure IV-3 : Image MEB de GCD10.....	157

Figure IV-4 : Composition chimique et spectre EDX de GCD10 correspondant à la zone gris foncé. La phase correspondante a une formule chimique possible suivante : $(Ca_{0,42}Mg_{0,44}Al_{0,14})Mg(Si_{0,88}Al_{0,12})_2O_6$ (phase type diopside).....	158
Figure IV-5 : Composition chimique et spectre EDX de GCD10 correspondant à la zone gris clair. La phase correspondante a une formule chimique possible suivante : $(Ca_{0,31}Mg_{0,54}Al_{0,15})(Si_{0,92}Al_{0,08})O_6$ (phase type wollastonite).....	158
Figure IV-6 : Cliché de diffraction des rayons X sur GCD10.....	159
Figure IV-7 : Schéma des masses volumiques des phases dans GCD10.....	161
Figure IV-8 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la phase vitreuse.....	162
Figure IV-9 : Images MEB de GCD11 (a) et GCD10 (b).....	163
Figure IV-10 : Image MEB de GCD11.....	164
Figure IV-11 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone blanche (phase vitreuse a priori).....	164
Figure IV-12 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone de couleur grise. La phase correspondante à une formule chimique possible : $(Ca_{0,69}Cd_{0,1}Pb_{0,02}Mg_{0,1}Al_{0,09})Mg(Si_{0,92}Al_{0,08})_2O_6$ (phase type diopside).....	165
Figure IV-13 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone gris clair.....	166
Figure IV-14 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone noire. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Mg_{0,99}Cd_{0,01})_2(Si_{0,98}Al_{0,02})O_4$ (phase type forsterite).....	166
Figure IV-15 : Cliché de diffraction des rayons X sur GCD10 et GCD11.....	168
Figure IV-16 : Image MEB de GCD11 après lixiviation avec la zone d'altération délimitée par la double flèche en blanc.....	170
Figure IV-17 : Image MEB de GCD11 (avant et après lixiviation).....	170
Figure IV-18 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone blanche après lixiviation (phase type vitreuse).....	171
Figure IV-19 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone grise après lixiviation. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Ca_{0,69}Cd_{0,1}Pb_{0,02}Mg_{0,1}Al_{0,09})Mg(Si_{0,92}Al_{0,08})_2O_6$ (phase type diopside).....	172
Figure IV-20 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone noire après lixiviation. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Mg_{0,99}Cd_{0,1})_2(Si_{0,98}Al_{0,02})O_4$ (phase type forsterite).....	173
Figure IV-21 : Cliché de diffraction des rayons X sur GCT12.....	177

LISTE DES FIGURES

Figure IV-22 : Composition chimique et spectre EDX de GCT13 correspondant à la phase vitreuse	178
Figure IV-23 : Image MEB de GCT13.....	179
Figure IV-24 : Compositions chimiques et spectres EDX de GCT13 correspondant : a) à la zone blanche (phase vitreuse) ; b) à la zone gris foncé. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Ca_{0,75}Mg_{0,17}Pb_{0,01}Cd_{0,07})(Mg_{0,63}Al_{0,37})(Si_{0,86}Al_{0,14})_2O_6$ (phase type diopside/Ca-Tschermak) ; c) à la zone gris clair. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Ca_{0,86}Al_{0,08}Pb_{0,05}Cd_{0,01})_2(Mg_{0,81}Al_{0,19})(Si_{0,92}Al_{0,08})_2O_7$ (phase type akermanite).....	181
Figure IV-25 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCT12 et GCT13.....	183
Figure IV-26 : Schéma d'une structure de hollandite, a- vue montrant la possible incorporation des cations volumineux (Ba^{2+} , Cs^+) dans les tunnels (Site A), b- structure quadratique ($a = b$) de la hollandite (Aubin-Chevaldonnet et al., 2007)	187
Figure IV-27 : Profil thermique de frittage de SCH14 et SCH15.....	188
Figure IV-28 : Image de céramique frittée « SCH14 » sous loupe binoculaire.....	189
Figure IV-29 : Image MEB de SCH14.....	189
Figure IV-30 : Composition chimique et spectre EDX de SCH14 correspondant à la zone gris clair. La phase correspondante a une formule chimique possible : $MgTi_2O_5$ (phase type armalcolite)	190
Figure IV-31 : Composition chimique et spectre EDX de SCH14 correspondant à la zone gris foncé. La phase correspondante a une formule chimique possible : $Ba_{1,2}Mg_{1,3}Ti_{6,7}O_{16}$ (phase type hollandite).....	190
Figure IV-32 : Image MEB de SCH15 : a- vue générale, b- vue zoomée (du cadre présenté en a-) avec les quatre contrastes analysés (points marqués de 1 à 4).....	191
Figure IV-33 : Cartographie de répartition des éléments dans SCH15	192
Figure IV-34 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone gris clair (point d'analyse 1 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Ba_{0,91}Pb_{0,09})_{1,33}Mg_{1,33}Ti_{6,67}O_{16}$ (phase type hollandite de baryum)	193
Figure IV-35 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la première zone gris foncé (point d'analyse 2 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : $MgTi_2O_5$ (phase type armalcolite)	193
Figure IV-36 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la seconde zone gris foncé (point d'analyse 3 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Mg_xCd_y)TiO_3$ (phase type geikielite)...	194

Figure IV-37 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone claire (point d'analyse 4 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : $(\text{Ba}_{0,24}\text{Pb}_{0,73}\text{Cd}_{0,03})\text{TiO}_3$ (phase type pérovskite).....	194
Figure IV-38 : Image MEB de SCH15 après lixiviation.....	196
Figure IV-39 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone gris foncé après lixiviation (point d'analyse 1 sur la photo de la Figure IV-38). La phase correspondante a une formule chimique possible : $\text{Mg}_{0,89}\text{Cd}_{0,11})\text{TiO}_3$ (phase type geikielite)	196
Figure IV-40 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone gris clair après lixiviation (point d'analyse 2 sur la photo de la Figure IV-38). La phase serait de type hollandite de baryum.	197
Figure IV-41 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone blanche après lixiviation (point d'analyse 3 sur la photo de la Figure IV-38). La phase serait de type pérovskite.	197
Figure IV-42 : Cliché de diffraction de rayons X pour SCH14 et SCH15	199
Figure V-1 : Clichés de diffraction de rayons X pour les échantillons GPFB5, GPFB19 et GPF26	211
Figure V-2 : Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons GPFBC43, GPFBC46 et GPFBC49.....	212
Figure V-3 : Effet du calcin sur le gonflement de la matrice.....	213
Figure V-4 : Image MEB des échantillons GPF26 et GPFBC49	215
Figure V-5 : Graphique du pH des lixiviats des différents échantillons à base de REFION et/ou MIOM	217
Figure V-6 : Influence du calcin ajouté au REFION sur le pH de lixiviat (% massiques).	218
Figure V-7 : Quantités de métaux relâchés dans le lixiviat des géopolymères à base de mélange des trois déchets bruts (REFION, MIOM, calcin).....	218
Figure V-8 : Masse volumique des différents échantillons à base de REFION ou MIOM	219
Figure V-9 : Évolution de la masse volumique et de la porosité avec l'ajout de calcin	221
Figure V-10 : Valeurs de la porosité, de l'absorption d'eau et de la masse volumique dans les géopolymères à base de mélange des trois déchets bruts.....	222
Figure V-11 : Quantités de métaux lourds relâchés dans le lixiviat de certains géopolymères de la série GP3.....	224
Figure V-12 : a) Masse volumique des échantillons GP3 ; b) Dureté des échantillons GP3.....	225
Figure V-13 : Évolution de la masse volumique et de la porosité selon le rapport L/S pour les échantillons de la série GP9.	226

LISTE DES FIGURES

Figure V-14 : Cliché de diffraction de rayons X a) sur GPFB26 et GPFB30 (Série GP4).....	227
Figure V-15 : Photos des géopolymères GP9 après 96h	228
Figure V-16 : Graphe du pH des lixiviats de différents échantillons à base de REFION et/ou MIOM et/ou calcin.....	230
Figure V-17 : Quantités de chrome relâché dans le lixiviat des géopolymères à base de REFION ou MIOM (série GP4).	231
Figure V-18 : Masse volumique des différents échantillons à base de REFION ou de MIOM (a) et à base de mélange de REFION et de MIOM (b), séchés à température ambiante ou à l'étuve	232
Figure V-19 : Clichés de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION, traités en température.....	235
Figure V-20 : Clichés de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION et de MIOM, traités en température.....	236
Figure V-21 : Cliché de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION, MIOM et calcin.....	237
Figure V-22 : Clichés de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION et de calcin, traités thermiquement	238
Figure V-23 : Image MEB de géopolymères à base de REFION nettoyé.....	239
Figure V-24 : Composition chimique et spectre EDX de GPFB26 (partie grise, croix blanche sur la Figure V-23)	239
Figure V-25 : Images MEB d'échantillons de la série GP3 (GPFB19, GPFB23, GPFB24, GPFB25), traités thermiquement	241
Figure V-26 : Images MEB des « microsphères » de la série GP3 (GPFB19, GPFB23, GPFB24, GPFB25), traités thermiquement	241
Figure V-27 : Composition chimique et spectre EDX de GPFB23 (2), fond gris généralisé d'une « microsphère ».....	242
Figure V-28 : Image MEB de GPFB49 (sans traitement thermique) et GPFB51 (800°C). Les 2 photos du bas sont des agrandissements des cadres indiqués sur la photo en haut à droite.	244
Figure V-29 : Images MEB d'échantillons de la série GP3 avant et après lixiviation TCLP.	246
Figure V-30 : Quantités de métaux lourds relâchés dans le lixiviat des géopolymères à base de REFION et MIOM, traités thermiquement.....	247
Figure V-31 : Graphe du pH des lixiviats des différents échantillons à base de REFION et (MIOM ou calcin), traités thermiquement.....	248

Figure V-32 : Quantités de métaux lourds relâchés dans les lixiviats des géopolymères à base de REFION, MIOM et calcin	249
Figure V-33 : Masse volumique et porosité de différents échantillons géopolymères à base de REFION et de MIOM, traités thermiquement	250
Figure V-34 : Masse volumique et porosité de différents échantillons géopolymères à base de REFION et (MIOM ou calcin), traités thermiquement	251
Figure V-35 : Évolution de la dureté des échantillons des séries GP2, GP3, GP4 et GP8, en fonction du traitement thermique	252
Figure V-36 : Evolution de la masse volumique après 18 mois pour les géopolymères à base d'un seul type de déchet (MIOM ou REFION)	254
Figure V-37 : Evolution de la masse volumique et du coefficient d'absorption d'eau après 18 mois, pour des géopolymères à base de mélanges de REFION + MIOM.....	255
Figure V-38 : Evolution de la masse volumique et du coefficient d'absorption d'eau après 18 mois, pour des géopolymères à base de mélanges de REFION + MIOM + Calcin.	256

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur le Professeur Laurent GAUTRON pour m'avoir encadré durant ces trois ans de thèse. Il m'a permis de découvrir le milieu des matériaux. J'ai pu apprécier ses idées et ses conseils et il m'a permis de voir des horizons différents à travers sa vision enthousiasmante.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et leurs conseils avisés. Je remercie, Madame la Professeure Kui YU-ZHANG et Monsieur Daniel NEUVILLE directeur de recherche CNRS d'avoir rapporté ma thèse ainsi que Messieurs les Professeurs Ta-Wui CHENG et Gilles FORÊT d'avoir accepté d'être mes examinateurs.

Je remercie, Monsieur le Professeur Michel MADON directeur du Laboratoire de m'avoir accueillie.

Merci à Gilles et Rossana pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont donnés.

Enfin, je tiens à remercier de tout mon cœur mon mari, pour avoir eu la patience de me supporter durant ces trois années, pour ce qu'il est et pour l'amour qu'il m'apporte.

Merci aussi à Josiane, Pierre et Sébastien d'avoir eu le courage de corriger une partie de cet ouvrage.

Merci à ma famille et à mes proches qui m'ont soutenue depuis toujours.

Introduction

La production mondiale de déchets municipaux est estimée à 1,5 milliards de tonnes de déchets solides en 2012. Les deux tiers ont été produits par les 2,2 milliards de citoyens soit 1,6 kg par personne et par jour. En 2025, il est estimé que ce volume sera de 1,42 kg par personne et par jour et que la population urbaine va doubler soit une hausse de 70% de déchets solides municipaux. Cette hausse est due à la croissance démographique mondiale, au développement économique ainsi qu'à l'évolution des modes de consommation et des habitudes alimentaires.

Le traitement des déchets contribue aux émissions de gaz à effet de serre principalement le CH₄ issu des opérations de stockage et le CO₂ due à leurs collectes et leurs incinérations. Une gestion performante des déchets constitue un levier significatif sur le changement climatique. L'augmentation de la fréquence et de l'intensité des risques naturels implique des enjeux de protection des installations de stockage et de traitement des déchets pour la maîtrise du risque de pollution des sols et des eaux.

La France et Taïwan font parties des pays qui ont choisi comme voie principale pour leurs traitements des déchets l'incinération avec récupération d'énergie. Pendant ce traitement, le volume de déchet est radicalement réduit, mais des déchets secondaires ultimes sont générés.

Au cours de cette thèse, nous avons mené une étude comparée de déchets ultimes français et taïwanais. Ces déchets proviennent de zones différentes : zone semi-urbaine en Seine et Marne « intermédiaire entre ville et campagne » et la zone très urbanisée des faubourgs Bei-Tou de la capitale taïwanaise Taipei. Cette étude minéralogique, structurale et chimique a certes révélé des différences entre ces déchets, mais est marquante par les similitudes fortes observées dans ces deux types de déchets aux origines si différentes.

Les déchets d'incinérations sont composés de MIOM (Mâchefer d'Incinération d'Ordures Ménagères) environ 30% du poids des déchets qui sont aujourd'hui considérés comme peu dangereux, assez stable et donc relativement bien valorisés et de REFIOM (Résidu d'Épuration de Fumée d'Incinération d'Ordures Ménagères) environ 3% du poids des déchets qui contient des métaux lourds (Cd, Pb, Hg, Cr, ...) ce qui en fait un déchet potentiellement dangereux pour l'environnement et la santé humaine. Ces déchets sont actuellement stockés systématiquement dans des centres spécialisés, ce qui est un traitement relativement coûteux et qui ne correspond pas à un développement durable. La possibilité de les valoriser est aujourd'hui un enjeu écologique, mais aussi économique.

INTRODUCTION

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans le cadre de l'inertage des résidus solides issus de l'incinération des déchets ménagers. L'inertage repose sur deux piliers fondamentaux :

- La solidification qui consiste à solidifier le déchet, c'est-à-dire à éliminer son caractère dispersible ce qui est particulièrement le cas pour les REFIOM qui sont une poudre fine et sèche.
- La stabilisation qui consiste à immobiliser les éléments toxiques et dangereux pour éviter qu'ils ne soient relâchés dans l'environnement.

Les travaux de recherche exploratoires exposés dans cette thèse ont pour objectif d'exploiter les connaissances sur les minéraux et les matériaux pour réaliser une matrice capable d'incorporer les métaux lourds et suffisamment adaptée à résister aux conditions météorologiques extrêmes. Pour ce travail, nous nous sommes consacrés aux développements de trois types de matrices de stockage : vitrocéramique, céramique et géopolymères. Ces matrices devront être capables d'incorporer durablement le plomb et le cadmium qui sont les deux métaux lourds les plus présents dans les REFIOM ainsi que solidifier les déchets ultimes avec la contrainte d'être relativement simples à mettre en œuvre.

Deux voies principales ont été suivies pour la fabrication des matrices :

- D'un part, une voie par traitement thermique, soit par un processus de vitrification – dévitrification afin de créer une vitrocéramique où les phases cristallines incorporant les métaux lourds qui sont englobées dans une matrice vitreuse ce qui fait une double barrière (cristaux + verre), soit par un processus de frittage à haute température qui offre l'avantage de densifier le déchet et de le renforcer mécaniquement et chimiquement.
- D'autre part, par géopolymérisation qui offre l'avantage d'être peu coûteuse et simple à mettre en œuvre, car il suffit de mélanger le déchet à la solution liquide. La solution liquide – solide va réagir par polycondensation.

Pour comprendre les mécanismes d'incorporation des métaux lourds dans leur structure, nous réalisons des échantillons à base de déchets bruts ou de déchets synthétiques qui nous permettent de bien connaître les éléments constitutifs et nous les dopons en métaux lourds (PbO et CdO) pour mieux mettre en évidence les tendances en termes d'incorporations. Cette étude est menée de manière systématique avec une analyse microstructurale et minéralogique afin de bien connaître la nature des matrices synthétisées. L'autre aspect important de ce travail consiste à explorer la résistance chimique des matrices et donc leur capacité d'incorporation durable des métaux lourds. Pour cela, nous réalisons des tests de lixiviation dynamique. L'analyse des lixiviats et des surfaces d'altération nous permet de mieux comprendre et prévoir le

vieillesse des matrices de stockage. Nous évaluons également la possibilité d'utiliser les matrices créées comme matériau de construction en mesurant leurs propriétés physiques (densité, porosité et dureté).

Ces travaux de recherche ont été effectués au sein du Laboratoire de Géomatériaux et Environnement (LGE) à l'Université Paris-Est Marne la Vallée et dans l'Institut for Mineral Resources and Engineering (IMRE) de l'université technologique de Taipei (lors d'un séjour doctoral de 3 mois).

Le premier chapitre permet de présenter le contexte environnemental sur la situation des déchets dans différents pays, les principaux systèmes de traitement des déchets et met en évidence la dangerosité potentielle des éléments nocifs présents dans les résidus d'incinération. La deuxième partie de ce chapitre décrit les différents types de matrices déjà utilisés ou envisagés et actuellement étudiés pour l'immobilisation des résidus d'incinération.

Dans le chapitre deux, les protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser les échantillons sont décrits en détail. Il y a également une liste des techniques d'élaboration pour analyser les échantillons. Pour l'identification et l'observation de la microstructure de nos échantillons, nous avons utilisé la diffraction des rayons-X et la microscopie électronique à balayage. Pour déterminer la résistance aux attaques chimiques et les propriétés physiques, le protocole de lixiviation TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) et le densitomètre ont été exploités. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons une caractérisation globale des déchets ménagers incinérés utilisés au cours de ces travaux. Ces déchets ultimes proviennent de l'incinérateur de Saint Thibault des Vignes en région Parisienne et de l'incinérateur de Beitou de Taipei à Taïwan. Les observations et analyses ont été faites principalement d'un point de vue qualitatif et le bilan des résultats collectés a pour but de choisir le traitement adapté et de comprendre de phénomènes pendant la synthèse.

Dans le chapitre trois, nous avons cherché des matériaux vitrocéramiques présentant des structures cristallines résistantes pour une longue durée de stockage. Pour cela, nous avons bénéficié de la connaissance et du savoir-faire sur ces matériaux déjà développé au laboratoire depuis de nombreuses années. Nous avons consacré tout d'abord nos travaux à la synthèse et à la caractérisation de vitrocéramiques réalisées à partir d'oxydes commerciaux simulant un déchet synthétique de Taïwan. Notre choix s'est ensuite porté sur des vitrocéramiques à base de 50 poids% de REFION et 50 poids% de MIOM de Saint Thibault des Vignes. L'idée de mélanger les deux types des déchets bruts sans aucun ajout vient des travaux du prof. Cheng et de son

INTRODUCTION

équipe à Taiwan, avec qui nous avons collaboré. Nous avons ensuite synthétisé une vitrocéramique composée de 38 poids% de REFION et 38 poids% de MIOM et dopée par 12 poids% de PbO et 12 poids% de CdO. Le but est d'observer l'incorporation des deux métaux lourds dans la structure des divers minéraux/phases et voir leurs capacités à immobilisation et leurs résistances chimiques.

Nous nous intéressons dans un quatrième chapitre à la création de deux types de vitrocéramiques de minéraux ciblés à base des oxydes commerciaux. Le but est de synthétiser un diopside et un diopside/Ca-Tschermak qui pourraient être capables d'incorporer le plomb et le cadmium dans leurs structures et leurs cristaux sont chimiquement et mécaniquement résistants. Nous avons synthétisé dans un deuxième temps une céramique frittée qui est un matériau complètement cristallisé. Nous élaborons alors des cristaux d'hollandite de baryum. C'est une matrice déjà envisagée pour l'incorporation de déchets nucléaires sous le nom de SYNROC (SYNthetic ROCK) et les résultats ont montré une grande efficacité et une résistance importante. La hollandite est potentiellement capable d'incorporer d'importantes quantités de métaux lourds, car ses cristaux présentent une structure relativement ouverte avec des canaux ou sortes de tunnels pouvant accueillir des quantités importantes d'élément volumineux.

Dans le dernier chapitre, nous décrivons le troisième grand axe d'étude de cette thèse : les géopolymères. C'est un matériau qui a des ressemblances avec le ciment car on peut parler de prise et de durcissement mais l'eau ne joue pas le même rôle. Pour réaliser notre géopolymère, nous mélangeons la solution riche en sodium à haute alcalinité avec le REFION qui est riche en silicate et calcium. Au cours de ce travail expérimental, nous présenterons successivement la méthode de synthèse avec le but de déterminer les paramètres et les phénomènes influençant les propriétés de ces géopolymères. Ainsi, nous présentons l'influence :

- de la composition de départ ; où nous ajoutons plus ou moins de MIOM au REFION pour stabiliser la matrice et diluer la concentration des métaux lourds, ou en ajoutant du calcin pour augmenter le taux de silicate et favoriser la formation de la structure aluminosilicate ;
- du rapport liquide/solide, qui joue sur les réactions de géopolymérisation ;
- du type de séchage qui joue sur la prise et sur le durcissement du géopolymère ;

Et deux critères ou paramètres plus originaux dans cette thèse :

- un traitement thermique limité à des températures relativement faibles (par rapport aux deux précédents cas : vitrocéramique et céramique frittée) pour

renforcer les matériaux, les densifier et améliorer leurs résistances mécanique et chimique. A notre connaissance, aucune équipe n'a effectué à ce jour de recherche similaire.

- la possibilité d'étudier les déchets sur une période de 18 mois ce qui donne des informations sur le mûrissement des géopolymères, ce qui est important dans une perspective de valorisation en matériaux de construction

La conclusion propose une synthèse des analyses de résultats obtenus et leurs interprétations. Nous discutons aussi des perspectives d'une éventuelle valorisation des matrices étudiées dans cette thèse qui ont un fort potentiel d'immobilisation durable des éléments toxiques contenus dans les résidus solides d'incinération des déchets ménagers.

Contexte

1. La problématique des déchets

1.1. Définition

Le déchet peut être défini comme un produit à la fin de sa vie. Nous pouvons trouver les déchets partout sur la terre même dans les endroits où les populations de consommation ne vivent pas, tels que les sites sous-marine de dépôt de déchets. Quelque soit le matériau, un «déchet» peut toujours être réintroduit dans le cycle de production, mais c'est le marché qui décide de cette possibilité en fonction de son coût de traitement.

Au regard du Code de l'environnement de la loi française n° 75-633 du 15 juillet 1975, le déchet est défini comme étant " un résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon" (article L.541-1 du Code de l'environnement). La directive du Conseil Européen en 1991 reprend la notion de déchet comme « une substance ou un objet dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire ».

La législation française définit quatre classes de déchets : dangereux, non dangereux, banals et inertes. On peut également distinguer les déchets selon leur origine comme déchets ménagers, industriels, agricoles, hospitaliers, etc. Pour connaître la classification des déchets, il faut consulter le catalogue européen des déchets (Décision 94/3/CEE) qui liste les différents types de déchets et identifie leur caractère dangereux. Il identifie également quels déchets peuvent être assimilés aux déchets ménagers.

Cette étude est centrée sur les résidus des déchets ménagers. Les déchets ménagers sont les déchets provenant de l'activité usuelle des ménages et les déchets assimilés en raison de leur nature ou de leur composition. Les sources d'information montrent qu'une définition uniforme et sans ambiguïté de « déchet municipal » n'existe pas dans l'Union Européenne. Dans certaines définitions la distinction entre les différents types de déchets est décidée par le facteur de la fréquence de la collecte (Agence européenne pour l'environnement, 2000). L'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) ne définit pas ce qu'est un déchet municipal. Pour l'OCDE, tout déchet collecté par la municipalité ou par une société ayant

reçu l'ordre de la municipalité est un déchet municipal - "municipal waste are waste collected by municipalities or by order of them" (OCDE, 2005).

1.2. Les déchets ménagers et assimilés en France et dans le Monde

Pour évaluer l'enjeu environnemental que pose la quantité des déchets produits en France donc la quantité qui devrait être traitée, nous l'avons comparée à la production d'autres pays avec différents degrés de développement.

La Figure I-1 compare la quantité totale des déchets générés dans les plus importants pays du monde. En 2010, la France a généré environ 35 millions de tonnes de déchets municipaux et de déchets des ménages similaires (OCDE, 2012).

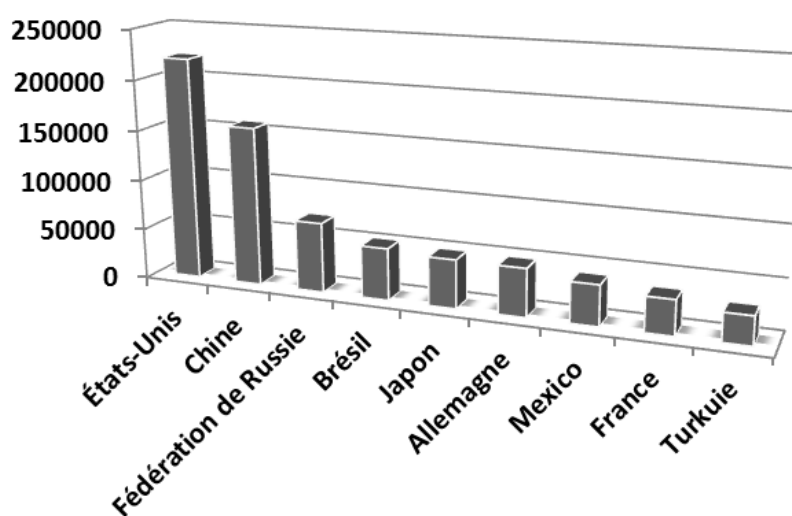


Figure I-1 : La production de déchets dans différents pays en 2010, en 1000 t (OCDE)

Pour mieux comprendre la situation en France, nous nous focalisons sur la quantité de déchets produits par habitant et par an. Sur la Figure I-2 l'Europe est représentée en différentes couleurs selon la quantité de déchets municipaux produits. En Europe (UE27), la production moyenne de déchets municipaux est évaluée à 525 kg/hab./ans en 2008 (Eurostat, 2012). Elle recouvre des disparités importantes, en effet elle varie de 316 kg par personne en République tchèque à 833 kg au Danemark. Malgré le fait que ce dernier pays ait une politique favorable écologique, on voit que la production des déchets dépend surtout du montant du Produit Intérieur Brut. La France se situe à un niveau légèrement supérieur à la moyenne.

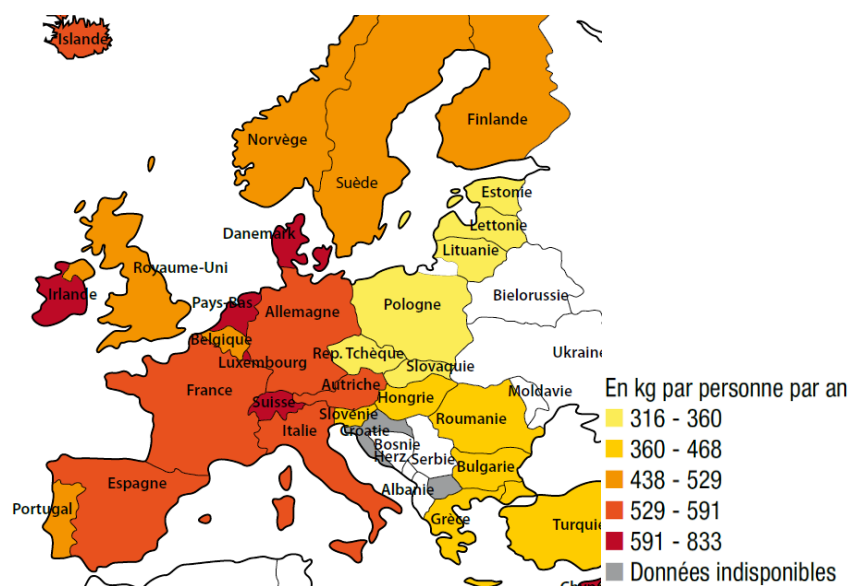


Figure I-2 : Production des déchets municipaux en Europe en 2009 (Eurostat, 2012)

Quand nous regardons l'évolution de la production de déchets en France, elle est progressive et influencée par une modification du mode de vie et par un baby-boom dans les années 60' (augmentation de 20 millions d'habitants). La modification du mode de vie est liée à la progression de la technologie sans cesse en évolution. Avec les nouvelles technologies, la durée de vie des produits a tendance à continuellement raccourcir pour maintenir la demande des consommateurs au même niveau. Tout cela génère l'augmentation du volume des déchets. Sur la Figure I-3 est présentée la quantité de déchets municipaux produite par personne de quatre pays chaque année pendant quinze ans. Nous voyons que la tendance de la production pour les dix dernières années semble être liée à la richesse économique du pays avec l'exemple suivant : Suisse, Allemagne, France et la République Tchèque. L'Allemagne a une courbe qui diminue depuis 1991 quand leur gouvernement a lancé un système de consignation qui baisse considérablement la quantité de déchets (Federal Ministry for the Environment, 2006).

C'est seulement en 1999 en raison de la directive d'UE (1999/31/CEC) que la politique française s'est tournée vers la problématique des déchets. La loi française concernant les déchets est adoptée dix ans plus tard avec la loi n°2009-967 relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement avec le but entre autres de renforcer la politique de réduction des déchets. L'objectif est une baisse de la quantité d'ordures ménagères de 5 kg par habitant et par an jusqu'à 2014.

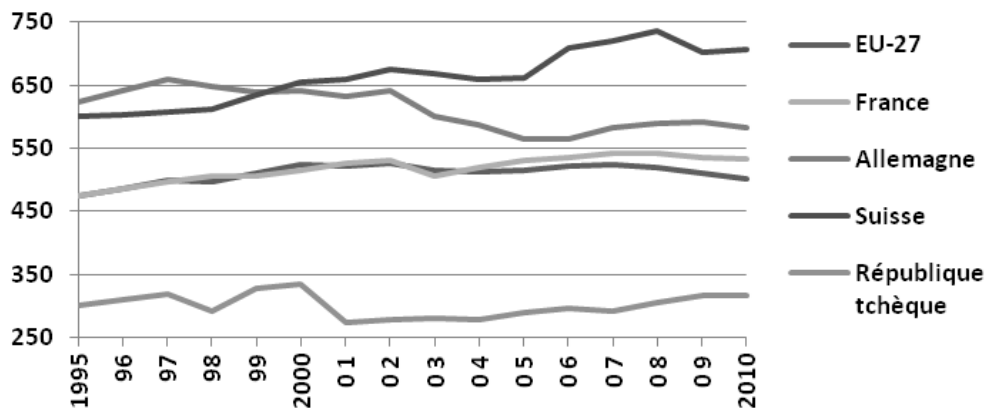


Figure I-3 : La production de déchets municipaux par habitant en différents pays de l'UE (kg/hab) (Eurostat, 2012)

Les mesures nécessaires pour atteindre le but de la réduction de déchets se concentrent surtout dans les grandes villes, car la différence entre la production des ordures en campagne et dans une grande métropole est très importante. Néanmoins la surface occupée par les grandes villes et les métropoles est seulement 2% de la surface terrestre, mais 53% de population habite sur cet espace. Il est estimé qu'une personne d'une métropole hautement développée produit plus de 2 kg de déchets par jour - principalement dans les grandes mégapoles aux États-Unis ou en Europe (Gutberlet et al., 2003). Contrairement aux villes d'Amérique Latine qui produisent environ 1kg par jour et par habitant (Chung et al., 1998). Dans les pays avec une basse prospérité comme certains pays en Afrique, la production peut encore baisser jusqu'à 300g (Achnkeng et al., 2003).

Dans le Tableau I-1 est présentée une production annuelle des déchets (kg/hab/an) des grandes métropoles du monde avec le dénombrement de la population et année de référence. Malheureusement, nous n'avons pas réussi à collecter les données de la même année pour tous les pays, car l'estimation n'est pas faite ou la source n'est pas crédible. Néanmoins, nous avons une vision de la relation entre la prospérité d'une ville et la production des déchets qui est similaire à la conclusion précédente. Tandis que les villes développées comme Hong Kong ou New York ont une production de déchets supérieurs à 2 kg/hab/jours, les villes en développement ont une production qui varie de 1 à 2 kg et les métropoles pauvres ont une production des déchets inférieurs à 1kg par habitant et par jour.

Ville	année	Population urbaine	La production déchets (kg/hab/jour)
Hong Kong	2007	6 926 000 ¹	2,47 ¹
New York	2000	8 008 000 ³	2,3 ²
Mexico city	2001	8 615 955 ¹	1,38 ¹
Zagreb	2006	784 900 ¹	1,24 ¹
Rio de Janeiro	2001	5 857 904 ¹	1,20 ¹
Shanghai	2000	12 887 000 ¹	0,9 ¹
Delhi	2005	10 306 452 ¹	0,57 ¹

Sources : 1. Hoornvoh et Bhada-Tata, 2012 ; 2. U.S. EPA, 2002; 3. New York City Department of City Planning, 2005

Tableau I-1 : Production des ordures ménagères (kg/hab/jour) dans les métropoles mondiales

Sur la Figure I-4 est illustrée une corrélation de la production des ordures ménagères, la population et la PIB (Produit Intérieur Brut) fait par Modak et al. (2011). Son équipe démontre qu'il y a une grande croissance du taux de production des déchets en Asie (Inde et Chine) en réponse aux attitudes sociales et aux habitudes d'achats qui sont en train de s'approcher de celles des villes développées.

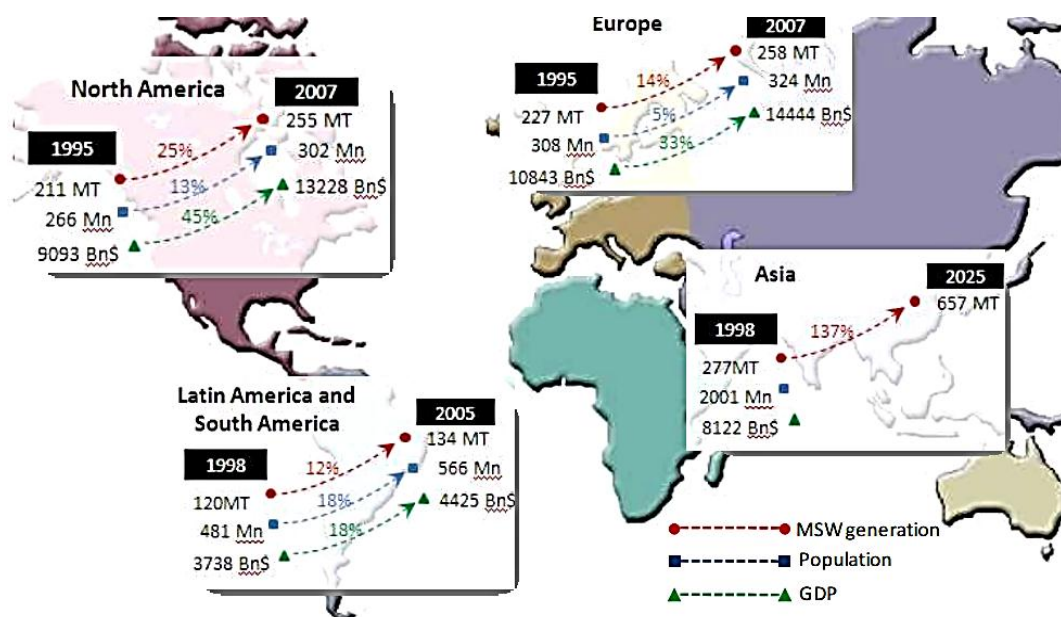


Figure I-4 : Corrélation entre la production des ordures ménagères, la population et le PIB (GDP) (Modak, 2011)

En Europe ça n'est pas seulement la relation entre la prospérité et la production des déchets, mais un rôle important de la politique de chaque pays. Selon la statistique de l'Agence européenne pour l'environnement (2007), nous constatons que Rome et Naples produisent autour de 600 kg par habitant tandis que les villes allemandes comme Munich et Berlin produisent le moins des métropoles européennes (au-dessous de 500kg/hab/ans) dont une grande partie vient d'assemblage séparé pour le recyclage futur. Nous avons essayé de faire notre

CONTEXTE

propre estimation pour calculer la production des ordures ménagères par habitant et jour à Paris en utilisant le modèle de circulation fait par Beige et al. (2004). Il a écrit trois formules pour évaluer la production des ordures ménagères en fonction de la prospérité des villes. Le PIB de la France par habitant en 2009 était de 29200€ ce qui fait de la France un pays avec un niveau de grande prospérité (supérieure à 20200 €). L'équation est donc la suivante :

$$OM = \frac{359,5 + 0,014 \times PIB - 197,1 \times \log(M_{INF})}{356}$$

OM sont les Ordures Ménagères produites par habitant et par jour (en kg) et M_{INF} est la mortalité infantile (taux de mortalité néonatale, de mortalité post-néonatale et de mortalité infantile pour 10000 naissances) à Paris ce qui faisait 3,6 en 2009 (Institut Nationale de la Statistique et des Etudes Economiques (INSEE), 2009). Le résultat obtenu est de 1,89 kg/hab/jour ce qui fait une production estimée par habitant et par an en 2009 de 690 kg d'ordures ménagères. La métropole française a selon l'Agence européenne pour l'environnement (2007) une production moyenne parmi les autres pays européens.

L'autre aspect à part la quantité de production de déchets qui est spécifique à chaque pays ou ville est la composition de ces déchets qui est différente. Comme dans le cas précédent, cette propriété est liée à la richesse du pays ou de la ville. Les déchets générés dans les villes ayant de faible ou de moyens revenus ont une forte proportion de déchets organiques, alors que les déchets produits dans les villes à haut revenu sont plus diversifiés avec des parts relativement importantes de matières plastiques et de papier. La Figure I-5 est un exemple de la composition moyenne de déchets ménagers produits en France en 2009. La plus grande partie est composée par des déchets putrescibles qui ont la capacité de fermenter par exemple les déchets de légumes et de fruits ou tontes de gazon. Le reste est composé principalement par des matériaux servant aux emballages comme le papier, le plastique ou le verre.

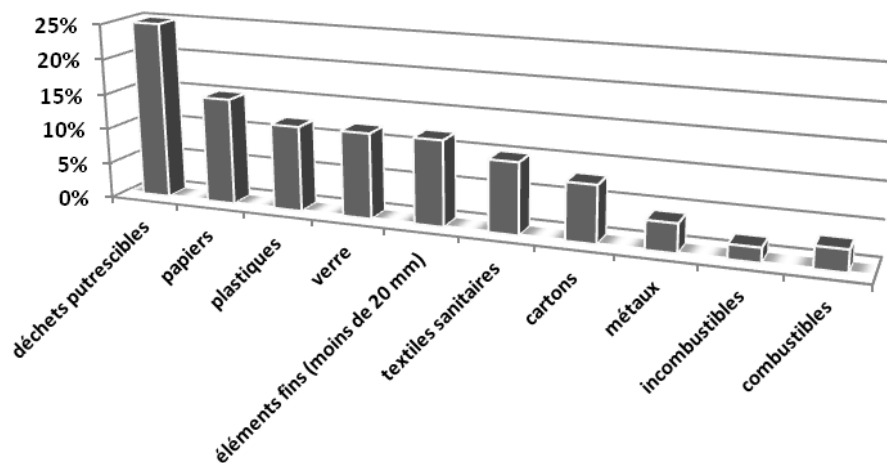


Figure I-5 : Composition moyenne nationale des ordures ménagères (Ademe, 2009)

Tous ces matériaux peuvent constituer une menace spécifique pour l'environnement. Le danger n'est pas seulement dans le contenu, qui peut être lixivié et libéré dans l'environnement, mais aussi la quantité dans laquelle les déchets se présentent. Et c'est principalement la quantité qui est un facteur décisif au choix du traitement.

2. Traitement de déchets ménagers

La question très débattue aujourd'hui est de trouver une solution, de comment traiter les déchets sans poser de problèmes à l'environnement et en même temps raisonner l'investissement face à la richesse du pays. Même si ce problème n'est pas nouveau, il est toujours très actuel et il est souvent très problématique à résoudre.

Au cours du 20^e siècle, le traitement des déchets le plus utilisé a été la mise en décharge dans différents endroits souvent non autorisés. Depuis le milieu des années 90', où environ la moitié des déchets étaient toujours mis en décharge, la proportion a commencé à décroître de façon importante : elle atteignait 43 % des tonnages en 2000 et 35 % en 2008. Les quantités sont cependant restées stables au cours de ces dernières années (Figure I-6). Dans les pays les plus développés, qui ne disposent pas d'une grande surface de terrains et qui ont une législation de l'environnement restrictive, la tendance est de réduire les autorisations d'enfouissement autant que possible. (Banar et al., 2008; Moy et al., 2008; Johannessen et al., 1996). Comme exemple, le Japon qui est un pays riche et petit et la Chine qui est un pays relativement pauvre et disposant d'une très grande surface. Au Japon, environ 80% des déchets municipaux solides sont incinérés alors qu'en Chine, plus de 80% des déchets municipaux solides finissent en décharge. Dans certains pays riches européens comme le Benelux, la Suède, le Danemark, l'Allemagne ou l'Autriche, la mise en décharge n'est pratiquement plus utilisée. Malgré tout, la mise en décharge reste aujourd'hui un mode important d'élimination des déchets dans nombre de pays européens.

La priorité aujourd'hui est donnée au recyclage, à la réutilisation et à l'incinération avec récupération d'énergie (ADEME, 2008). En Europe, les pays qui recyclent le plus les déchets sont également ceux qui recourent le plus à l'incinération. Les taux de recyclage et de compostage de déchets ménagers pour l'Allemagne, la Belgique et les Pays-Bas est d'environ 60%. Le taux de déchets incinérés dans ces pays est environ de 36% (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012). La stratégie en France est donnée par le Grenelle de l'environnement (article 46) qui a pour but de suivre la politique de pays comme l'Allemagne afin d'augmenter le taux du recyclage de déchets ménagers et assimilés et de baisser le taux de déchets mis en décharge.

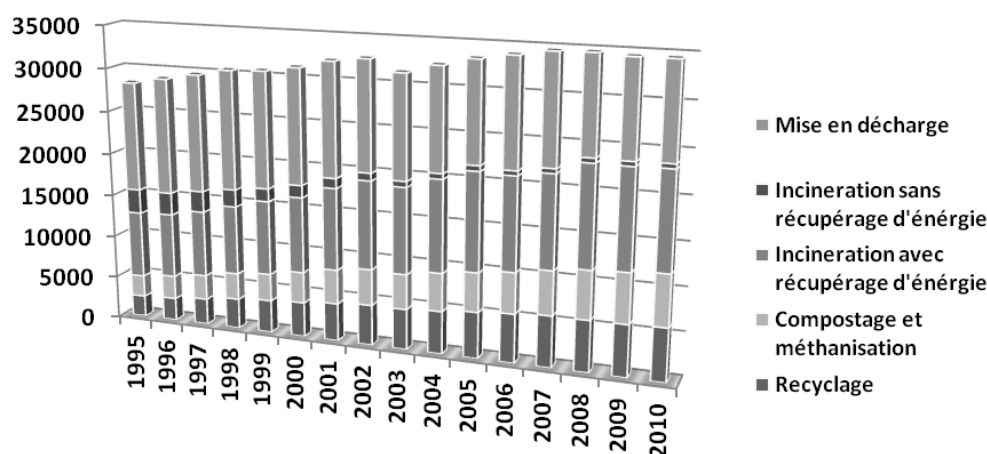


Figure I-6 : Déchets ménagers et assimilés par mode de traitement en France (En milliers de tonnes) (OCDE)

2.1. Opérations d'élimination

2.1.1. Décharge

Le site d'enfouissement est la méthode la plus courante pour se débarrasser des déchets. Dans le passé, les décharges étaient en forme de trous dans le sol où les déchets étaient jetés et laissés à l'abandon. Au jour d'aujourd'hui des agents contaminants (par exemple les métaux lourds et substances toxiques) peuvent facilement pénétrer dans le sol et polluer d'autres composantes de l'environnement (l'eau, l'air ou la biosphère). Aujourd'hui, les sites d'enfouissement rassemblent de grandes installations modernes protégées par des isolations et possèdent des systèmes de collecte pour les substances liquides et les gaz qui s'échappent du corps d'enfouissement. Lorsque la décharge atteint sa capacité de stockage, elle est fermée et couverte pour que la zone soit utilisée à d'autres fonctions, telles que des installations de récréation.

Bien que les déchets municipaux soient triés dans la plupart des communautés en France, la majorité de ces déchets finissent encore en sites d'enfouissement malgré la directive d'UE (1999/31/CEC) qui impose que seuls les déchets ultimes soient mis en décharge.

2.1.2. Incinération sans récupération d'énergie

L'incinération est la deuxième méthode de traitement des déchets la plus utilisée dans l'UE. Pendant le processus d'incinération, il est possible de récupérer de l'énergie pour la production d'électricité ou pour le chauffage. La plupart des unités d'incinération des Ordures Ménagères (UIOM) ont la possibilité de récupérer l'énergie. Comme, il est évident sur la Figure I-7 le nombre d'installations sans cette possibilité est marginal. En 2008, il restait seulement 17 UIOM sans valorisation énergétique sur 129 (ADEME, 2008).

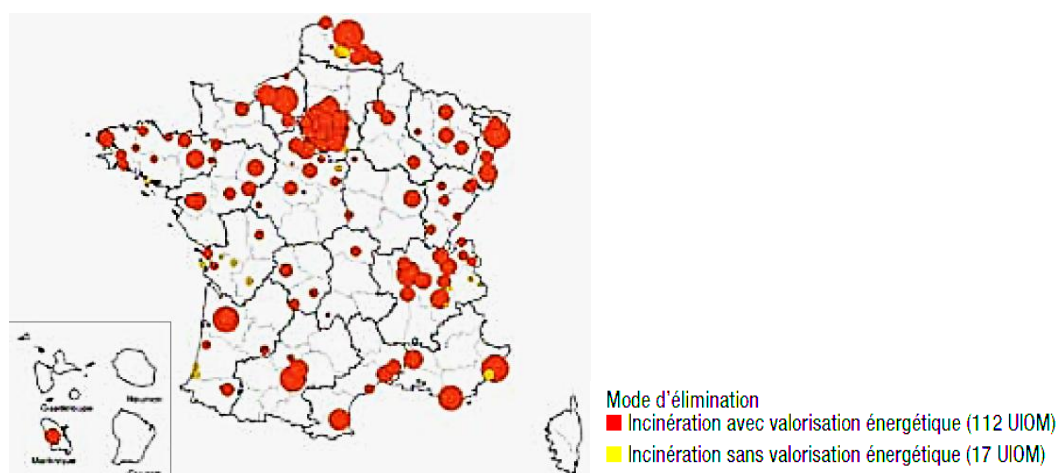


Figure I-7 : UIOM en France (ADEME, 2008)

Mise à part la combustion, d'autres procédés thermiques existent, la pyrolyse, la gazéification, le frittage, la vitrification ou la fonte. Le processus de traitement thermique le plus courant pour les MSW (Municipal Solid Wastes) reste l'incinération.

2.2. Opérations de réexploitation

2.2.1. Incinération avec récupération d'énergie

À l'inverse de l'incinération sans valorisation d'énergie, le taux d'incinération avec récupération d'énergie augmente. L'énergie récupérée est souvent vendue au grand distributeur d'électricité. Par exemple l'usine d'incinération d'ordures ménagères à Saint Thibault des Vignes, d'où viennent les résidus solides d'incinération utilisés dans cette étude, produit 70 000 MWh d'électricité par an dont plus de 80% sont fournis aux réseaux d'EDF (Centre de traitement et de valorisation des déchets de Saint-Thibault-des-Vignes, 2008). Les détails de cette méthode sont répertoriés dans le chapitre 2.3.1.

Les pourcentages les plus élevés de déchets municipaux incinérés en Europe ont été observés au Danemark (54% des déchets traités), en Suède (49%), aux Pays-Bas (39%), en Allemagne (38%), en Belgique (37%), au Luxembourg (35%) et en France (34%).

2.2.2. Recyclage

Le mot recyclage signifie le retour d'un produit à la fin de sa vie dans un nouveau cycle de vie. Cette méthode de traitement convertit donc le déchet vers un produit. Le recyclage des déchets économise de manière significative les ressources naturelles et protège l'environnement. Carton et papier recyclés peuvent être utilisés par exemple dans la production de nouvelles boîtes, fournitures de bureau, tissus, serviettes en papier, papier hygiénique, couches ou boîtes à œufs. Les plastiques recyclés peuvent être utilisés dans de nouveaux produits, tels que les conduites

d'eau, les tapis, l'isolation pour les sacs de couchage, en bouteilles ou dans les voitures. Le verre recyclé est refondu à plusieurs reprises pour fabriquer des récipients en verre ou des fibres de verre.

La société avec un taux de recyclage de 100% n'existe pas encore, mais la valorisation des déchets progresse fortement. C'est aussi du fait du développement de la collecte sélective par l'ouverture de nombreuses déchèteries au début des années 2000. La quantité de déchets orientés vers le recyclage s'élève à 6,3 millions de tonnes en 2008, contre 3,8 huit ans plus tôt (soit une hausse de 65 %) (Ministère de l'Ecologie, 2011).

Le recyclage des déchets municipaux est le plus fréquent en Allemagne (45% des déchets traités), en Belgique (40%), en Slovénie (39%), en Suède (36%), en Irlande (35%) et aux Pays-Bas (33%). Les États membres ayant les taux de compostage de déchets municipaux les plus élevés sont l'Autriche (40%), les Pays-Bas (28%), la Belgique (22%), le Luxembourg (20%), le Danemark (19%) et l'Espagne (18%).

2.2.3. Valorisation organique

Cette catégorie comprend le compostage et la méthanisation. Le compostage est la méthode aérobie, qui, grâce à des micro-organismes décomposés des déchets organiques riches en minéraux. Le processus de méthanisation est la transformation des déchets organiques en méthane, qui peut être utilisé pour produire de l'énergie.

En France, nous observons une augmentation des quantités de déchets orientés vers les installations de valorisation organique, compostage et méthanisation. Entre 2000 et 2008 le taux a augmenté de 55% (Ministère de l'Ecologie, du développement durable, des transports et du logement, 2011).

2.3. Incinération

Aujourd'hui l'incinération est le deuxième mode de traitement des déchets ménagers le plus utilisé en France et en Europe, après la mise en décharge. L'incinération est un traitement thermique adapté à toutes les sortes de déchets (dangereux et non dangereux, solides ou liquides) contrairement aux autres modes de valorisation (traitement biologique par exemple). L'incinération brûle les déchets à très haute température (~ 1000°C) pour détruire les éléments pathogènes et pour réduire le volume au maximum. Le traitement thermique des déchets permet de réduire de 70% leur masse et de 90% leur volume.

L'incinération, peut être aussi une voie de valorisation énergétique des déchets. Les incinérateurs valorisent l'énergie produite par chaleur sous forme de chauffage et/ou d'électricité. L'électricité et la chaleur produites par l'incinérateur ne sont pas différentes de l'énergie

provenant d'autres sources. La chaleur pour fournir l'énergie au chauffage est pour la plupart des incinérateurs cruciale car elle assure la stabilité économique du fonctionnement d'incinérateurs, mais aussi elle accroît leur efficacité économique. La grande majorité des incinérateurs fait aujourd'hui partie du système du chauffage central urbain. La quantité de chaleur produite est souvent supérieure à la quantité d'électricité. Les incinérateurs sont actuellement construits directement dans les zones urbaines, ce qui présente deux avantages. Il n'est pas nécessaire de transporter les déchets à longue distance, et la chaleur produite sur le site peut être utilisée pour le chauffage des bâtiments.

La problématique liée à l'incinération est la préoccupation au sujet des émissions, les odeurs et la charge de trafic associé aux transports de déchets vers les incinérateurs. En ce qui concerne les émissions dans l'air, elles sont négligeables grâce au système de contrôle d'air. Les risques sont aujourd'hui bien maîtrisés. Les limites européennes d'émission pour les incinérateurs de déchets qui s'appliquent sont si étroites que l'incinérateur normal ne produit pas plus de poussières et de monoxyde de carbone que les chaudières au gaz naturel.

2.3.1. Fonctionnement d'une usine d'incinération des ordures ménagères

Selon les termes de la proposition de directive du Conseil sur l'incinération des déchets, « une installation d'incinération est tout équipement ou unité technique, fixe ou mobile, affecté au traitement thermique de déchets, avec ou sans récupération de la chaleur produite par la combustion » (Sénat encadre no 12, 2005).

La première unité d'incinération a été implantée au Royaume-Unis en 1870 puis dans toute l'Europe (Dhir et al., 2000). La France dispose aujourd'hui d'environ 300 installations d'incinération d'ordures ménagères.

Le processus d'incinération est séparé en trois parties principales: l'incinération, la récupération d'énergie et la filtration contre la pollution de l'air. La Figure I-8 montre un schéma du processus d'incinération d'ordures ménagères à Saint-Thibault-en-Vignes.

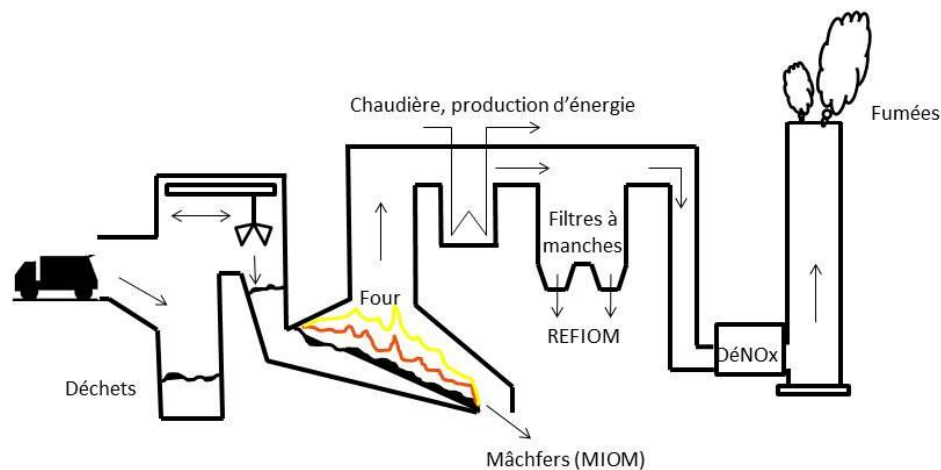


Figure I-8 : Schéma d'incinération des ordures ménagères à Saint Thibault en Vignes

Les camions poubelles déchargent leurs collectes dans la fosse de stockage des déchets. Un grappin transfère en vrac ces déchets de la fosse à la trémie d'alimentation du four d'incinération. La combustion dans le four doit respecter les trois T : haute Température, la Turbulence accrue pour exposer la surface de déchets, et un Temps de séjour des déchets dans les plus hautes températures. La température pour l'incinération doit être d'au moins 850° C avec un temps de séjour de plus de deux secondes. Au cours du processus, l'alimentation en air doit être suffisante pour assurer une combustion complète des déchets et pour empêcher la formation de dioxines et de monoxyde de carbone.

La chaleur d'au moins 850°C dégagée par la combustion des déchets permet de produire de la vapeur servant à entraîner une turbine pour faire tourner une génératrice et produire du courant électrique. La vapeur après avoir fait tourner la turbine peut être utilisée à la production de chauffage (logement, serre, piscine...) et à la production d'eau chaude. Le rendement est estimé à 20% (Usine d'incinération des déchets ménagers, industriels et agricoles).

Les nouveaux déchets produits par l'incinération sont appelés mâchefer (MIOM : Mâchefer d'Incinération des Ordures Ménagères) ce sont des composants qui n'ont pas été brûlés et qui avec un poids important subissent la force de gravitation. Ils passent ensuite par un détecteur de métaux pour récupérer la ferraille.

Les cendres avec un poids léger continuent vers la cheminée en passant les différents traitements. Par exemple l'usine d'incinération à Saint-Thibault-des-Vignes est équipée d'un procédé de traitement des fumées, dit « sèches ». Les cendres volantes sont extraites des fumées par les deux électro-filtres suivis par la neutralisation des gaz de combustion par deux réactifs avant la neutralisation. La neutralisation des polluants acides contenus dans les fumées est faite par une injection de bicarbonate de sodium, à l'entrée des filtres à manches. La solution de

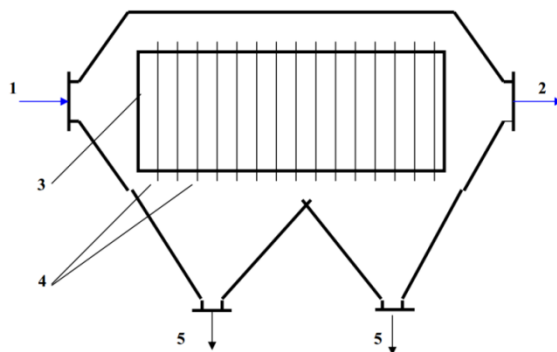
bicarbonate de sodium peut valoriser 85% des cendres volatiles sous forme de sels, réutilisables dans l'industrie. La deuxième neutralisation est l'injection de charbon actif pour absorber les dioxines et les furanes (Service public pour l'exploitation, Saint-Thibault des Vignes, 2005). Les cendres récupérées par les filtres à manches s'appellent les REFIO (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères). Les REFIO sont des déchets dangereux non recyclables enfouis en Centre d'Enfouissement Technique (CET) sécurisé. Avant d'être stockés, les REFIO sont souvent neutralisés avec chaux ou bicarbonate de sodium pour extraire les gaz acides et une partie des dioxines. L'eau extraite des boues après nettoyage est rejetée dans la nature. La fumée passée par tous les filtres est rejetée par la cheminée.

2.3.2. Électrofiltre

La fonction principale de l'électrofiltre (filtre électrostatique) est de capturer des particules de poussière portant une charge électrique négative dans un champ électrostatique sur la surface de l'électrode (sédimentaire) chargée positivement. Les particules sont chargées dans un champ électrostatique dans un environnement avec des électrons libres du gaz ionisé. Les électrons sont attachés par les interactions faibles des molécules polaires.

La vitesse d'écoulement de gaz est de 1 à 2 ms^{-1} , c'est-à-dire, un degré plus faible que l'air dans le système du tuyau normal. Par conséquent, l'installation des filtres électrostatiques est toujours de très grandes dimensions. Afin d'éviter la condensation dans l'espace du filtre électrostatique, le système est isolé thermiquement.

Les électrofiltres horizontaux ont des électrodes sédimentaires à haute tension qui sont composées par des lames droites ou profilées pour augmenter leur résistance mécanique. Les électrodes de charge en forme de fils traversent le centre entre les plaques. Le gaz s'écoule horizontalement. Les poussières captées sont enlevées depuis la surface des électrodes mécaniquement par un secouement avec des marteaux ou par pulvérisation d'une solution liquide.



1 – l'air empuisséré, 2 – l'air dépoussiéré, 3 – l'électrode sédimentaire chargée positivement (anode), 4 – Les électrodes de charge en forme de fils 5 – Côté air empuisséré

Figure I-9 : Les filtres électrostatiques de conception horizontale

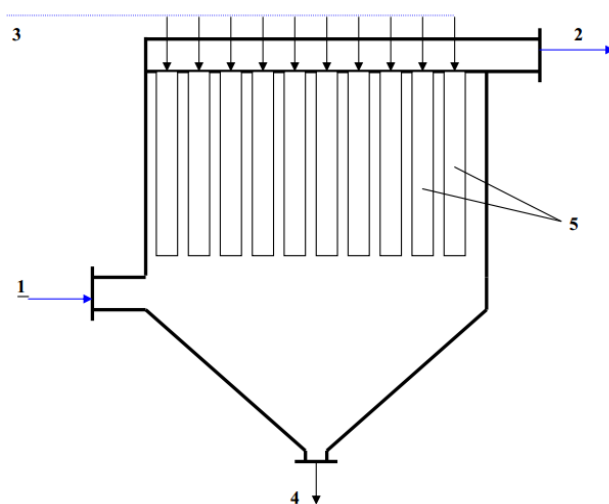
La capacité de séparation d'électrofiltres atteint des valeurs supérieures à 99,5%. Ils sont construits pour les débits de gaz purifiés dans une gamme de milliers à des millions $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ils sont également appropriés pour le nettoyage de gaz chauds avec des températures jusqu'à 400°C , puisque tous les composants sont fabriqués en acier, en céramique, en verre ou en matériaux composites.

2.3.3. Filtre à manches

Le filtre à manches existe en forme verticale ou horizontale. Il est fait en matière filtrante au travers de laquelle les fumées d'incinération sont aspirées pour être traitées et dépoussiérées. La qualité de la cloison du filtre affecte l'efficacité de filtration – la capacité de séparation du filtre, mais aussi la fiabilité, la perte de pression, et la durée de vie. La couche filtrante peut être constituée de matériaux différents, souvent textiles, papier, céramique ou métaux. Aujourd'hui, sont utilisés plus fréquemment les filtres en tissu recouverts de charbon actif et de bicarbonate.

Selon le type de filtres et la composition des poussières, on peut atteindre des rejets de poussières compris entre 1 et $10 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ¹. Les dépôts (REFIOM PSR- Produit Sodique Résiduel) sont ensuite récupérés et stockés dans un silo.

La Figure I-10 présente le schéma d'un filtre à manches. La poussière séparée est enlevée du filtre par rinçage inversé avec de l'air comprimé. Comme l'air nettoyé par filtration est plus propre que l'air extérieur normal, il peut être renvoyé aux bâtiments climatisés sans nécessiter d'installer des échangeurs de chaleur.



1 – Réseau de canalisation véhiculant l'air empoussiéré jusqu'au filtre, 2 – Ventilateur d'extraction -Air dépoussiéré, 3 – Alimentation en air comprimé pour rinçage inversé, 4 – Côté air empoussiéré + Vanne écluse, 5 – Manches.

Figure I-10 : Schéma d'un filtre à manches

¹ $\text{Nm}^3 = \text{m}^3$ ramené aux conditions normatives 0°C et 1 bar absolu.

Les filtres atteignent une excellente efficacité de 99,99%. C'est le système mécanique qui est le plus efficace. La perte de pression de filtration est d'environ 1000 N.m². Les filtres sont généralement conçus pour un débit de gaz à 50.000 Nm³.jour⁻¹. Mais les systèmes de filtres ont souvent une performance beaucoup plus importante.

La pollution atmosphérique est un problème majeur pour l'incinération. Dans les incinérateurs modernes, un système de contrôle de la pollution après les filtres est conçu pour minimiser le danger pour l'environnement et assurer la conformité avec les normes européennes.

2.3.4. Les sous-produits générés

L'état des déchets générés pendant la combustion peut être gazeux, liquide ou solide. Le volume de déchets solides dépasse largement les autres déchets provenant de ces procédés. En principe plusieurs types de déchets solides sont différenciés selon le processus de combustion. Ce sont:

- les mâchefers récupérés en sortie de fours (MIOM : Mâchefer d'Incinération d'Ordures Ménagères) ;
- les fumées épurées (REFIOM : Résidu d'épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères) ;
- les fumées ;
- des rejets liquides éventuels suivant les installations ;

Sur la Figure I-11 est illustré un système de traitement des résidus d'ordures ménagères. D'après les bilans massiques d'incinérateur de Saint-Thibault des Vignes, la combustion d'une tonne d'ordures ménagères produit 24 kg de REFIOM ce qui est dix fois moins que le MIOM, qui est produit dans l'usine d'incinération ordinaire en quantité environ 250kg par tonne d'ordures ménagères.

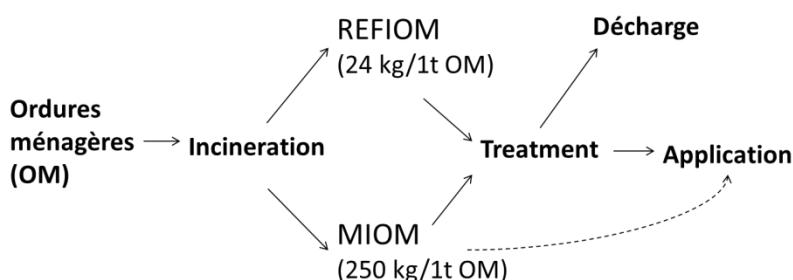


Figure I-11 : Management d'ordures ménagères

Les cendres de fumées d'épuration d'incinération d'ordures ménagères finissent généralement de deux façons, éliminées par leur mise en décharge ou réutilisées comme matières premières secondaires (MPS). L'option la plus fréquente est l'élimination dans les décharges spécialisées qui reçoivent uniquement les résidus des UIOM (Eighmy et al., 1996; Sakai et al., 1996 ; Millrath et al., 2004). En Chine, les déchets finissent majoritairement en décharge, et seulement peu des processus impliquant le recyclage de cendres ont été entrepris (Li et al., 2004). En Allemagne, également, les résidus des fumées sont principalement éliminés dans les sites d'enfouissement, exemple les vieilles mines de sel (Vehlow et al., 1996.). La plupart des usines d'incinération aux Etats-Unis mélangent les résidus fumées et mâchefers d'incinération pour ensuite les mettre en décharge en tant que cendres combinées. Si les cendres sont mises en décharge, elles doivent être stabilisées en utilisant des agents chimiques (Ecke et al., 2000 ; Sakai et al., 1996 ; Jung et al., 2004; Okada et al., 2007). En Italie, la technique la plus adoptée comprend la solidification des cendres avec des liants hydrauliques (ciment et / ou de la chaux, laitier de haut fourneau, etc.) (Poletti et al., 2001). En France les résidus des fumées sont stabilisées puis mis dans les sites d'enfouissement spéciaux (classes I et II). Les grands investissements nécessaires pour ce type de ce traitement obligent les entreprises à trouver des alternatives au traitement (Piantone et al., 2003). Certains pays préfèrent le traitement des cendres avant la mise en décharge en raison de la protection environnementale.

À l'heure actuelle, dans certains pays, un petit pourcentage de ces déchets est utilisé principalement pour la fabrication de béton, de ciment et de produits en briques (Erol et al., 2000; Barbieri, 2001; Erol et al., 2003), le restant est comme mentionné ci-dessous mis en décharge, qui est une solution peu satisfaisante tant du point de vue écologique qu'économique. Des nouveaux moyens économiques et fiables doivent être trouvés afin de préserver l'environnement ; par exemple au Japon, où la majeure partie des résidus d'incinération est recyclée et réutilisée de différentes manières très évoluées.

2.3.4.1. Résidus d'épuration de fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM)

Les résidus d'épuration de fumées sont plus dangereux que le reste des déchets solides. Leur composition est différente selon la période de production et selon le mode de traitement des fumées. Ces poudres très fines contiennent du quartz et de l'halite mais aussi des oxydes de zinc, du cadmium, du plomb, de l'arsenic et autres métaux lourds, ainsi que des métaux sous forme élémentaire métallique. La dangerosité de ces déchets est déterminée par la présence des substances qui représentent un danger spécifique pour l'homme ou l'environnement et figurent dans l'annexe figurant II (No. 94/3/CEE, 1993) ou qu'elles possèdent une ou des

CONTEXTE

caractéristiques figurant à l'annexe III du catalogue des déchets (No. 94/3/CEE, 1993). Les particules ont une taille de 0,2-0,5 nm et peuvent pénétrer dans les poumons et causer des maladies graves.

Grâce à la connaissance du pourcentage d'élimination des déchets ménagers par incinération et les ratios massiques des Résidus d'épuration des fumées après incinération (R_r) par rapport à la quantité totale avant incinération (D_i) (OCDE, 2005), on peut calculer l'estimation de la masse produite en France en 2012 :

$$D_i * R_r = 11730 * 106 * 0,01 = 117,3 * 106 \text{ kg}$$

En France, les REFIOM sont actuellement éliminés dans les installations de stockage de déchets dangereux (classe 1). Bien que les cendres contiennent des concentrations élevées de polluants dangereux, ce qui peut limiter les applications de réutilisation, leur traitement peut permettre d'améliorer les caractéristiques environnementales et de rendre possible leur réutilisation.

2.3.4.2. Mâchefer d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)

Le MIOM est appelé un matériau obtenu après la combustion à grains grossiers avec des bords tranchants, de couleur noire et éclats de verre. La composition chimique est variable selon les productions. Le mâchefer courant contient principalement de la silice (20 à 65 %), de la chaux (1 à 50 %), de l'alumine (1 à 35 %), et de l'oxyde de fer (1 à 25 %). Avec une teneur élevée en oxyde de calcium et de magnésium, le mâchefer est considéré comme plutôt basique, tandis qu'avec une teneur élevée de dioxyde de silicium le mâchefer est plutôt acide.

Le mâchefer contient tout de même des métaux lourds nocifs comme le plomb ou le cadmium, mais en petite quantité qui n'empêche pas la possibilité de le valoriser. Le mâchefer est actuellement hautement exploité principalement de deux manières : en sous-couche routière ou en matériau de comblement (remblais). Malgré tout, les possibilités de réutilisation sont de plus en plus limitées par la législation européenne qui devient plus stricte. En France, il existe plusieurs entreprises vendant le mâchefer comme un produit par exemple les sociétés Valenseine (11) ou Sitcom (40). Son prix est autour de 3 € TTC par tonne.

Dans la loi française, c'est la circulaire du ministère de l'Environnement qui précise et limite les possibilités et les conditions d'utilisation des mâchefers. Selon les arrêtés (du 21 janvier 1991 et du 9 mai 1994), il est interdit de mélanger les mâchefers avec d'autres cendres d'O.M., il est aussi interdit de les utiliser à une distance inférieure de 30 m de tout courants d'eau ou dans les zones inondables, enfin la teneur en imbrûlés doit être inférieure à 5%. La législation classe aussi les mâchefers en trois catégories selon le Tableau I-2.

Catégorie	Possibilité de valorisation
« V »	peuvent être directement valorisés,
« M »	doivent faire l'objet d'une maturation de 1 à 4 mois avant valorisation,
« S »	doivent être éliminés en centre de stockage de déchets ultimes de classe II. Cela ne concerne qu'une faible proportion de la production (~2 %).

Tableau I-2 : La classification des mâchefers (Ademe, 2008)

La loi de l'UE est actuellement dirigée vers la nouvelle réglementation qui pourrait considérablement limiter la valorisation de MIOM dans le domaine de la construction. La nouvelle réglementation 305/2011 remplace la directive 89/106/CEE dont l'aspect crucial est lié à l'information relative aux substances dangereuses. Selon la politique d'UE, il est nécessaire de s'orienter vers l'efficacité écologique.

3. La toxicité des métaux lourds et ses effets biologiques

Les cendres provenant d'incinération des déchets ménagers sont dangereuses et toxiques par leurs composés. Les composés organiques sont normalement détruits lors de l'incinération des déchets pendant que les composés inorganiques restent dans les cendres et ce sont des éléments qui présentent des traces métalliques et halogénures composés (chlorures).

Malgré le large éventail de la toxicité des métaux, il y a un certain nombre de caractéristiques toxicologiques qui sont communes à de nombreux métaux par exemple d'interaction avec d'autres substances (Hodgson, 2004).

L'exposition directe interne peut survenir à la suite de l'ingestion de la matière alimentaire et de particules comme la poussière, ou par inhalation de l'air contaminé dans les poumons. Une fois dans la circulation sanguine, le polluant traverse la membrane et pénètre facilement dans la membrane lorsqu'il est lié à des protéines telles que le cadmium-métallothionéine, le métal est pris dans la cellule par endocytose; d'autres métaux (comme le plomb) peuvent être absorbés par la diffusion passive. Les effets toxiques des métaux impliquent généralement une interaction entre le métal libre et la cible cellulaire. L'exposition biologique aux métaux lourds peut se faire par contact externe avec la peau à travers laquelle certains composés peuvent ensuite être absorbés dans le sang, soit par diffusion directe à travers la peau ou par la présence de coupures ou de blessures (Hodgson, 2004).

L'effet de la toxicité d'une substance dépend d'un certain nombre de facteurs, y compris son absorption, distribution, métabolisme et l'excrétion par l'organisme ainsi que l'âge, le sexe, la nutrition et la santé génétique et la susceptibilité, la nature et la durée de l'exposition, doivent être prises en compte (Squibbles, 1999). Aujourd'hui L'Union Européenne s'est engagée à éviter au maximum le danger lié aux émissions contenant les métaux lourds.

3.1. Cadmium

Le cadmium se trouve dans la nature surtout en association avec des minerais de plomb et de zinc. Il est libéré à proximité des mines et des fonderies de transformation de ces minerais. Il est exploité comme pigments, dans la production de plastique, des alliages et des batteries (par exemple, les batteries nickel-cadmium). Le cadmium peut ensuite apparaître dans les résidus d'incinération d'ordures ménagères. Les sels de cadmium et des composés y compris le chlorure de cadmium, le nitrate de cadmium, le sulfure de cadmium et de séléniure de cadmium.

Le cadmium est reconnu comme une substance cancérigène dont l'exposition conduit au cancer du poumon et de la prostate. L'exposition peut aussi conduire à des altérations génétiques héréditaires, y compris les dommages aux chromosomes et à l'ADN, une maladie des os, des

lésions cérébrales, des lésions du système nerveux central, les reins et le système immunitaire, elle peut aussi favoriser la pneumonie et l'emphysème. Le cadmium peut également interférer avec la fonction des enzymes et d'induire la formation de radicaux libres. Les symptômes chroniques de l'empoisonnement au cadmium incluent la faiblesse, fièvre, maux de tête, douleurs musculaires et de l'estomac, hémorragie gastrique et intestinale, la diarrhée et des vomissements.

L'exposition maximale admissible dans l'air est de 0.1 mg/m^3 . Il est considéré comme un danger immédiat à la vie et à la santé pour des concentrations de 9 mg/m^3 (Hodgson, 2004).

3.2. Plomb

Les composés de plomb présentent des valences Pb^{2+} à Pb^{4+} . Les plus stables sont composés du plomb divalent, le plomb quadrivalent est la plupart du temps agent oxydant.

En raison de l'utilisation de plomb depuis longtemps et en divers domaines, il est l'un des métaux toxiques le plus omniprésent au monde. L'exposition quotidienne au plomb remonte à l'époque romaine par diverses voies, y compris le jus de raisin bouillant dans des pots de plomb et des denrées alimentaires stockées dans des vases en plomb, les récipients de céramique émaillée, l'utilisation du plomb pour les conduites d'eau et, plus récemment, l'utilisation de plomb dans l'essence. Dans les temps anciens, des sels de plomb ont même été utilisés pour sucrer le vin. Heureusement, la plupart de ces voies d'exposition sont aujourd'hui minimales. La source principale du plomb qui peut actuellement pénétrer dans les ordures ménagères comprend la peinture au plomb, des équipements électriques et électroniques avec des connexions soudées, des papiers, des cartons, des pesticides ou des piles.

En raison de sa similarité chimique avec le calcium, l'exposition du corps au plomb résulte par son incorporation dans la moelle osseuse, les reins, les tissus nerveux et le cerveau. L'exposition au plomb chronique peut causer sa déposition dans les dents et les os. L'absorbance peut se produire par ingestion ou inhalation du plomb. L'intoxication par le plomb peut provoquer une maladie le saturnisme. Dans cette maladie, le plomb substitue dans différents organes le calcium, le fer ou le zinc. Le plomb et ses composés peuvent également être cancérigènes, associés à un risque du cancer du poumon, de l'estomac et de la vessie, il est également impliqué dans les tumeurs du foie et des reins. Le système nerveux central est particulièrement vulnérable à l'exposition au plomb, où il est déposé dans la région de l'hippocampe du cerveau. Les enfants sont particulièrement sensibles et le plomb est effectivement plus absorbé dans la circulation sanguine. Les concentrations dans le sang au taux aussi faible que $10 \text{ } \mu\text{g/dL}$ peuvent nuire au développement physique et mental chez les enfants, ce qui conduit à des difficultés dans la lecture et l'apprentissage et un QI plus faible. La forte

CONTEXTE

exposition au plomb est désormais connue pour induire la formation de radicaux libres qui donnent lieu à des dommages oxydatifs à des biomolécules critiques, des lipides, des protéines, des chromosomes et l'ADN (Ahamed et al., 2007). Les ions de métaux lourds comme le plomb sont considérés comme agissant tels des enzymes par mimétisme et inhibant ainsi les éléments essentiels tels que Mg, Ca, Fe, Cu et Zn.

L'exposition basse pourrait être associée à plusieurs maladies humaines, y compris l'hypertension des artères et les maladies rénales. Des niveaux dans le sang aussi bas que 3,5 µg/dL sont susceptibles de conduire à un risque accru de maladie cardiaque. L'exposition au plomb a également montré l'affaiblissement du système immunitaire entraînant une sensibilité accrue aux infections bactériennes et virales. Les symptômes chroniques de l'empoisonnement au plomb incluent une soif intense, maux de tête, hypertension artérielle, l'anémie, perte de poids, la perte de mémoire et de l'irritabilité, délire, tremblements, faiblesse musculaire ou une paralysie, des douleurs abdominales et des vomissements, et la stérilité. À des concentrations élevées dans le sang, ≈ 80 µg/dL, le plomb peut causer des convulsions, le coma et finalement la mort.

Dans les années 1960 un taux sanguin de 60 µg/dL a été considéré comme acceptable (Lidsky et al., 2003), mais avec une conscience croissante de la toxicité du plomb au niveau acceptable réduit à 25 µg/dL en 1985 et à 10 µg/dL, en 1991 par les « Centers for Disease Control and Prévention » aux Etats-Unis, qui restent néanmoins au-dessus du niveau auquel les effets cliniques peuvent être remarqués.

4. Possibles Traitements et immobilisation des résidus d'incinération des ordures ménagères

Bien que l'incinération soit un type d'élimination des déchets, de nouveaux résidus sont produits et ils nécessitent un traitement supplémentaire. L'objectif du traitement et de l'immobilisation des cendres d'UIOM est de choisir une voie écologiquement et économiquement durable. Les méthodes de traitement des déchets dépendent fortement de la nature des déchets ainsi que des moyens économiques.

En raison de production des résidus d'incinération par des processus à haute température, ils sont thermodynamiquement instables dans les conditions ambiantes. Cela signifie qu'ils changent leurs caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques ainsi que leur résistance à la lixiviation tant que les conditions d'équilibre thermodynamique avec le milieu environnant ne sont pas atteintes (Sabbasa et al., 2003).

Les traitements appropriés pour les résidus d'incinération peuvent être regroupés en trois catégories (Chandler et al., 1997): un processus de séparation chimique et physique, solidification /stabilisation (S/S) et des méthodes thermiques. La Figure I-12 montre un schéma de cette classification.

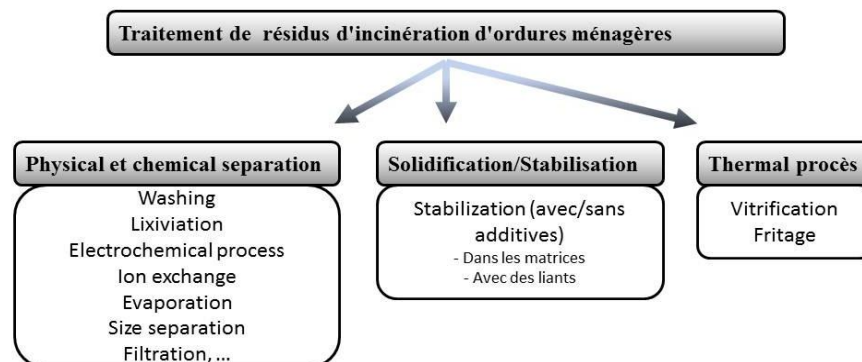


Figure I-12 : Classification des traitements des résidus d'incinération des ordures ménagères

4.1. Séparation physique et chimique

Les méthodes de séparation englobent toutes les techniques qui permettent l'extraction d'un élément à partir des déchets, avec le but de récupérer les matériaux (métaux lourds) et/ou d'améliorer la qualité (détoxifier) du résidu pour une utilisation future.

Les procédés de séparation chimiques et physiques peuvent être appliqués aussi bien aux REFIOM et aux MIOM. Un grand nombre de méthodes de traitement ont été proposées en utilisant des acides inorganiques (Hong et al, 2000; Katsura et al, 1996; Laethem et al, 1994).

4.2. Les processus de solidification / stabilisation

Les processus de solidification/stabilisation (S/S) utilisent des additifs ou des liants afin d'immobiliser physiquement et/ou chimiquement des composants dangereux présents dans les déchets (Wiles, 1996). Le traitement solidification/stabilisation est parmi les procédés les plus utilisés pour les résidus d'incinération. La résistance à lixiviation et l'efficacité d'immobilisation d'un produit final sont en fonction du contaminant, ainsi que sur le type de liant utilisé. Les procédés les plus couramment utilisés sont des liants hydrauliques comme le ciment ou la chaux.

4.2.1. Ciment

Le ciment est de loin un des matériaux les plus utilisés sur la Terre, atteignant actuellement environ 10 km^3 de production par an (Gartner et al, 2011). Sur la Figure I-13 est présenté un schéma de sa production. La roche calcaire ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) est extraite de la carrière. Elle est envoyée aux installations de granulats et à la cimenterie. La première étape dans une cimenterie est l'analyse de la composition chimique de la roche pour ajuster la quantité d'ajouts fondants ($\pm 17\%$ d'argile) et les proportions du sable. Le mélange du point de vue chimique est riche en CaO ($\sim 40\%$) et en SiO_2 (13%). La matière est ensuite introduite dans un broyeur pour être réduite en poudre appelée "cru". Il traverse ensuite le four qui porte la matière à 1450°C . Elle en ressort sous forme de granules appelées "clinker". Pour obtenir un ciment aux propriétés hydrauliques actives, le clinker doit être à son tour broyé très finement.

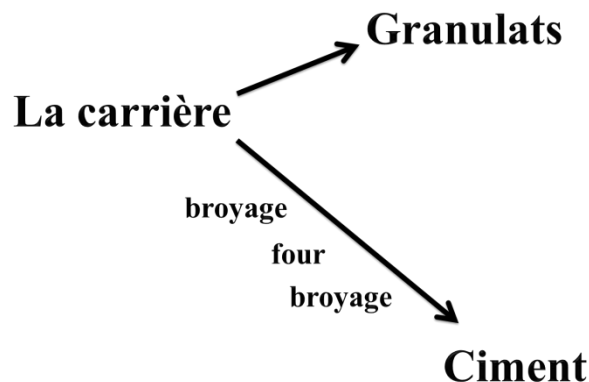


Figure I-13 : Schéma de la production du ciment

Le ciment est utilisé pour fabriquer un mélange final pour faire un béton. Le béton est défini dans les normes ASTM internationales (organisme de normalisation, Analytical Standard for Testing Materials) aux termes relatifs au béton et aux granulats du béton (norme 125 C) en tant que "matériau qui se compose essentiellement d'un milieu de liaison dans lequel sont incorporés des particules ou des fragments d'agrégat; dans le cas de ciment hydraulique, le liant est formé à partir d'un mélange de ciment hydraulique et de l'eau." (Lamond et Pielert, 2006).

Le ciment hydraulique est défini dans la norme ASTM (219 C) en tant que « ciment qui durcit par réaction chimique avec l'eau et qui est capable de se faire sous l'eau ». Le ciment Portland est le ciment hydraulique le plus utilisé. Il est produit par pulvérisation d'un clinker de ciment Portland (le nom vient de l'île de Portland en Angleterre). Il est constitué essentiellement de silicate de calcium hydraulique, habituellement avec l'addition de petites quantités de composés de sulfate de calcium qui contrôlent les vitesses de réaction. La réaction est basée sur un mélange de ciment Portland ou des ciments similaires avec de l'eau (hydrate) qui ensemble créent un gel qui durcit en absorbant le dioxyde de carbone. Comme le mélange durcit, le ciment lie les granulats (sable et généralement de la pierre concassée) ensemble, en créant le béton.

Le ciment pour la fabrication du béton peut être remplacé en partie par des matières supplémentaires à base de CaO , SiO_2 , par exemple les cendres volantes, le laitier granulé de haut fourneau, de fumée de silice, ou de l'argile calcinée. Le mélange avec les autres matériaux est souvent même nécessaire pour renforcer les propriétés mécaniques. L'ajout des déchets peut malgré tout limiter certaines applications dans le secteur de la construction.

L'incorporation des résidus d'incinération peut être une bonne solution pour l'immobilisation des métaux lourds et pour économiser l'énergie nécessaire pour produire du ciment. Les cendres d'incinération possèdent des propriétés pouzzolaniques (capables de réagir avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$) similaires aux pouzzolanes naturelles d'origine volcanique ou sédimentaire trouvées dans de nombreuses régions dans le monde. Cela fait environ 2000 ans que les Romains mixaient les cendres volcaniques avec la chaux, granulats et de l'eau pour produire du mortier et du béton (Vitruvius, 1960). Le premier essai d'utilisation des déchets pour la production de béton a été fait avec des résidus d'incinération du charbon dans les années 1930. Un des premiers travaux de recherche a été réalisé en 1937 par R. E. Davis qui a réussi à produire du béton mélangé avec des cendres volatiles (Davis et al., 1937). Hills et al présentent en 1993 une étude sur la relation du ciment portland avec les déchets où la diminution de la quantité de ciment Portland et l'augmentation de la quantité de déchets incorporés causent la réduction de la capacité de stabilisation chimique.

Les cendres volantes dans le béton réagissent avec le ciment Portland selon le processus suivant : (1) les solutions de calcium et d'hydroxyde alcalin, mélangées avec les particules de cendres volantes, forment un milieu de cimentation ; (2) La chaleur produite par l'hydratation du ciment Portland est un facteur important dans l'initiation de la réaction de la cendre volante. Lorsque la réaction du béton contenant des cendres volantes est en étape de durcissement, les particules de cendres remplissent les espaces entre les particules de ciment, cet effet réduit la perméabilité qui influence la résistance du béton à l'eau et aux produits chimiques agressifs (Manmohan et Mehta, 1981). La perméabilité est l'aspect le plus important de la durabilité du

CONTEXTE

béton. En général, une faible perméabilité signifie une grande durabilité (Joshi et Lohtia, 1997). La perméabilité du béton est influencée par de nombreux facteurs tels que la quantité de matériaux à base de ciment, la teneur en eau, granulométrie ou la consolidation et le durcissement.

Le schéma de la réaction du ciment sans et avec l'ajout des résidus d'incinération est illustré sur la Figure I-14. Nous pouvons observer que l'ajout des cendres volatiles classe F (riches en silicates) a une influence positive sur le béton, ce qui élimine la formation d'hydroxyde de calcium qui forme des liens cristallins fragiles. Les cendres volatiles de classe C (riches en calcium), pourraient supporter probablement la création des faibles cristaux de calcaire et rendre les résistances du béton moins favorables. Les travaux de recherche qui ont été publiés par Ramme et al (1989), ont présenté deux cas où 70% des résidus d'incinération de classe C ont remplacé le ciment pour la production du béton en créant des blocs routiers avec une épaisseur de 254 mm. Ramme et al. (1989) ont obtenu un mélange avec une grande ouvrabilité, mais la résistance chimique n'a pas été l'objet d'évaluation. Une étude sur l'incorporation de cendres volatiles d'incinérateur des déchets (classe C), originaires des centres médicaux, dans le ciment est présentée par Lombardi et al (1998). Ils ont observé que pour la réaction de production du béton, cela nécessite beaucoup plus d'eau que pour la production du béton sans les déchets. La quantité d'eau a également dégradé les propriétés mécaniques qui font dépasser les normes de lixiviation autorisées. En 2006, Yvon et al. ont étudié des bétons dopés aux REFIOM (riches en calcium). Comme l'étude précédente, ils ont observé de moins bonnes performances mécaniques et l'apparition de microfissures qui pourraient fortement affaiblir la résistance contre lixiviation.

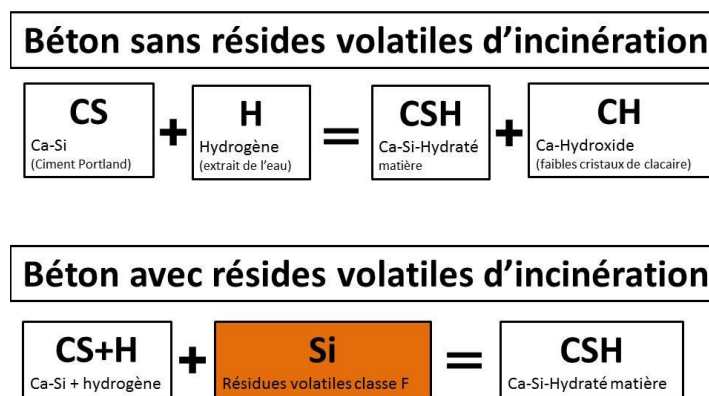


Figure I-14 : La différence de la réaction du béton sans et avec cendres volatiles

Après les essais sur l'incorporation des résidus de fumées restant après incinération du charbon pour la production d'électricité, les intérêts se tournent vers les résidus d'incinération des ordures ménagères (REFIOM) (dont la production est en croissance), pour des raisons économiques et environnementales. Les cendres volantes sont un sous-produit industriel, dont

une grande partie devrait être déposée dans des décharges sécurisées (s'il n'est pas utilisé dans le béton). Un autre point positif pour l'environnement, favoriser l'utilisation des cendres, ce qui diminuerait la demande de ciment Portland, ce qui diminuerait sa production et donc les émissions de CO₂.

Quantité de travaux de recherche sur la solidification des cendres provenant d'UIOM ont été menés aux États-Unis (Spooner et al., 1984 ; Conner, 1993 ; LaGrega, 1994; USEPA, 1999). Il a été montré qu'il est possible de remplacer jusqu'à 30 poids% de béton par des cendres. Le nouveau matériau s'appelle « High Volume Fly Ash Concrete (HVFC) ». L'exploitation de HVFC pourrait donner des avantages économiques considérables et des avantages techniques. Plusieurs études observant les modifications structurales ont été réalisées (Dunstan et al., 1992 ; Malhotra et al., 1994).

Malhotra et al. (1990, 2002) ont étudié en détail les propriétés des bétons avec une large concentration de cendres volantes de classe F (58 poids % de partie solide). Ces bétons ont été testés pour la résistance à la compression, au fluage et à la résistance à la pénétration des ions chlorures à différents âges jusqu'à un an. Les investigations faites ont montré que le béton dopé avec un grand volume de cendres volantes possède d'excellentes caractéristiques de durabilité. Le matériau est très résistant au passage des ions chlorure et réduit considérablement la dilatation due à la réaction alcali-silice. Une autre recherche avec des cendres volantes de classe F sur la pénétration des ions chlorure qui cause l'instabilité de la structure et une possible corrosion (dans le cas du béton armé), a été effectuée par Bouzoubaa et al. (2000, 2004). Il a obtenu des résultats très satisfaisants confirmant l'étude précédente sur la résistance et durabilité de la structure en ajoutant les cendres volantes d'incinération en grande quantité. L'étude orientée sur l'aspect économique indique que le niveau de remplacement de cendres volantes en quantité de 50 poids%, pourrait réduire les coûts de 16% (Joshi et al., 1994). Une étude publiée récemment a présenté un type de ciment sans addition de chaux, mais en mélangeant des REFION (Ca~32 poids%), fumée de silice et poudre de calcaire avec l'eau (Turgut, 2012). Grâce à la propriété pouzzolaniques des REFION riches en Ca, le mélange durcit seulement en contact avec l'eau. Ce processus est très simple en respectant l'environnement. Les tests de durabilité et de lixiviation n'ont été pas effectués, mais cela pourrait être une bonne voie pour le ciment vert du futur.

Actuellement, le ciment peut être remplacé par du REFION à plus de 50% du poids en ayant des résultats satisfaisants pour des applications industrielles. La compagnie américaine Fargo, utilise un mélange de 80% en poids de résidus de fumée et 20% de ciment pour la production de pavés de béton pour les parkings. L'industrie du bâtiment aux États-Unis a de plus en plus de restrictions, la quantité de déchets ne peut pas dépasser une limite de 30 poids% (ACI 318-05). L'exploitation de déchets dans la production du béton est employée même dans les pays

en développement comme l'Inde, où ils ont lancé un projet sur l'utilisation d'un volume plus élevé de cendres volantes (50%) dans le béton pour la construction des routes.

Diverses études ont aussi été menées sur la solidification et stabilisation des déchets radioactifs à l'aide de ciment (Jantzen et al., 1984; McCulloch et al., 1984; Kidness et al., 1994. Duerden et al., 1997). Le rôle du ciment en immobilisant les déchets radioactifs a été examiné par Glasser (1985 et 1992). Atkins et Glasser (1992), ont présenté les résultats des expériences sur les interactions d'uranium, d'iode et de strontium avec du ciment. Ils ont souligné que la hausse des températures est un facteur important qui influe sur la performance des ciments. Selon eux les températures élevées peuvent provoquer la cristallisation du gel de CSH et donc un abaissement du pH qui cause la diminution de la réaction.

Bien que les REFOM puissent être utilisés dans la production du ciment, la matrice de ciment présente plusieurs inconvénients. Le béton produit à partir du ciment est un matériau relativement prédisposé à avoir une faible résistance lors du changement climatique qui peut apparaître pendant les périodes longues de construction. En plus, toutes les structures du béton se fissurent à un moment donné. Le béton peut également se fissurer en raison de la contraction, ce qui arrive quand il se dessèche. Ces fissures se développent quelques jours après la pose de la structure. Généralement cela ne diminue pas la durée de vie d'une structure, mais il y a un danger de lixiviation et d'échappement des éléments potentiellement toxiques (présents dans le REFOM). L'efficacité d'incorporation des métaux lourds dans la matrice du béton a été évaluée par de nombreuses études (Gougar et al., 1996) avec différents tests de lixiviation. Quand il s'agit d'oxyde de plomb et d'oxyde de cadmium, Murat et al. (1996) ont observé une grande absorption de ces oxydes par la structure du béton, mais en conséquence cela conduit à une augmentation du temps de prise et une diminution de la résistance mécanique. Barros et al. (2004) ont également montré que le béton est capable d'incorporer des métaux lourds, mais il n'a pas effectué le test de la résistance chimique contre la lixiviation ni l'observation des propriétés mécaniques. Une des premières études pointées sur la lixiviation a été menée en Allemagne par Hohberg et al. (1997) indiquant que le lessivage des métaux lourds du béton n'est pas vraiment en fonction de la quantité de ces métaux dans le ciment. Plusieurs travaux d'une équipe de l'Université d'Ohio, se focalisant sur le mercure ont montré que ce métal s'incorpore assez bien dans des conditions de températures élevées et que la lixiviation du mercure n'est pas non plus dépendante de la quantité contenue dans la matrice du béton (Danlod et al., 2008, 2009). Contrairement à ces études, les recherches des universités en Chine et au Japon ont montré que les métaux lourds sont lixiviés des mortiers de béton en relation avec la quantité des cendres volantes solidifiées (Yu et al., 2004). D'autres observations de l'étude ont confirmé que les cendres volantes contiennent une

certaines quantités de métaux lourds et de substances toxiques augmentant la lixiviation lorsque le rapport des cendres volantes et de l'eau au ciment est augmenté.

Très peu d'études ont porté sur le mécanisme d'incorporation des métaux lourds dans la matrice. Il a été trouvé que dans le système de C-S-H, le calcium est remplacé par le cadmium dans le cas d'un dopage comparable à celui de matériaux à base de céramique (4.5.2).

Le problème environnemental du ciment pendant sa production est la grande consommation d'énergie nécessaire pour décomposer le carbonate de calcium (CaCO_3) en chaux (CaO) et qu'une énorme quantité de dioxyde de carbone est émise lors de sa production (pour 1t du ciment, 700-900 kg de CO_2 est émise ; ce qui représente environ 5 à 8% des émissions de CO_2 causées par l'homme (National Ready Mixed Concrete Association, 2008)). Le ciment Portland représente près de 80% du total d'émission de CO_2 des ciments en général (Pacheco-Torgal et al., 2013). Si 25% du ciment Portland est remplacé par des résidus fumés d'incinération, on pourrait réduire jusqu'à 15% les émissions du CO_2 (Flower et al., 2007). Bien qu'il existe des inconvénients du ciment, il est aujourd'hui le matériau le plus approprié pour la construction. Une des solutions de réduction des effets négatifs pourrait être dans l'implication des résidus d'incinération dans la production du béton, ou le remplacement du béton par liants activés par réaction alcaline comme les géopolymères.

Dans la recherche bibliographique que nous avons effectuée, la majorité des travaux ont été faits avec des cendres volantes d'incinération riches en silicates (classe F), qui favorisent la durabilité, la résistance du béton et la création des liaisons silicates qui sont plus fortes. Au contraire les résidus de classe C, ne semblent pas être convenables pour la production de béton, car ils semblent dégrader les propriétés des bétons. Dans cette étude, nous utilisons deux cendres volantes d'incinérateur d'ordures ménagères de Taiwan et de France toutes les deux sont riches en calcium (classe C), c'est pour cette raison que nous avons décidé de ne pas les immobiliser dans la matrice à base de ciment.

4.3. Méthodes thermiques

Le traitement thermique sur les résidus d'incinération est utilisé pour atteindre une densification qui pourrait améliorer une résistance à la lixiviation des résidus et une résistance mécanique pour que le matériau soit réutilisable. En plus, les températures élevées sont très efficaces pour détruire les dioxines, les furanes et autres composés organiques toxiques qui peuvent potentiellement rester imbrûlés.

Les traitements thermiques peuvent être divisés en deux catégories: la vitrification et le frittage.

La vitrification est un processus par lequel les résidus (REFIOM et/ou MIOM) sont chauffés à des températures d'environ 1200-1500°C en une seule fois. La matrice synthétisée a un caractère amorphe avec l'incorporation d'éléments toxiques dans la matrice de verre par des moyens chimiques et/ou de l'encapsulation.

Pendant le frittage, la température est augmentée jusqu'au point où les éléments chimiques d'intérêt atteignent une reconfiguration. Habituellement, les températures impliquées dans ce processus sont de l'ordre 1000°C. Pendant le frittage se produit une liaison de particules reconfigurées par rapport au départ.

Le cas spécial de traitement thermique est la dévitrification, pendant que nous transformons la phase amorphe (vitreuse) en phase semi-cristalline avec des températures élevées comme pendant le frittage. Ce processus permet aux atomes de se déplacer et de s'orienter pour obtenir des propriétés à la fois de phase cristalline et de phase amorphe en même temps. Ces matériaux sont appelés vitrocéramiques.

Quel que soit le procédé thermique, les résidus de l'incinération dans la plupart des cas conduisent à un produit plus dense, plus homogène avec des propriétés de lixiviation améliorées. Un inconvénient majeur de ces méthodes est qu'elles nécessitent des quantités d'énergie importantes et particulièrement pour la vitrification pendant l'immobilisation des éléments volatils tels que Hg, Pb et Zn (Sabbasa et al., 2003). Il est aussi important de noter qu'au cours de ces traitements thermiques, les nouvelles cendres volantes produites contiennent en grande quantité des espèces volatiles telles que Pb, Cd, Cl, S et Zn. La récupération de ces éléments est donc nécessaire.

4.3.1. Verre

Le verre est un des plus vieux matériaux fabriqués par l'homme. Pour obtenir une matrice vitreuse appelée « vitrifiant » (matrice solide avec une structure amorphe), il faut avoir une composition des oxydes convenables qui sont fondus et ensuite refroidis très rapidement. Pendant le refroidissement, la viscosité monte vite jusqu'au moment où le matériau est solide sans nucléation et sans que les atomes forment une structure ordonnée. De ce fait aucune discontinuité de l'enthalpie libre ne se produit et sa pente en fonction de la température reste identique. Ce matériau est métastable et sur une longue période de temps ou avec des températures élevées, peut devenir cristallisé par nucléation non contrôlée. Sur la Figure I-15 est illustré un diagramme de variations de l'enthalpie libre ou du volume d'un verre et d'un solide cristallisé en fonction de la température.

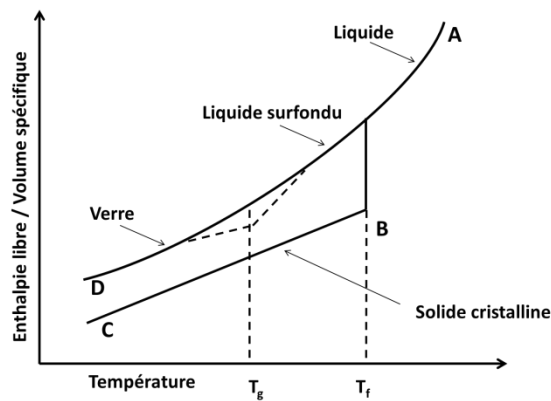


Figure I-15 : Diagramme de formation du verre (T_f = température de cristallisation ou fusion T_g = température de transition vitreuse)

L'incorporation des éléments dangereux par vitrification a été observée au début pour les déchets hautement radioactifs. Pour cet objectif, plusieurs types de verre ont été exploités comme les verres silicatés ou phosphatés. Les verres silicatés et plus particulièrement borosilicatés ont été considérés longtemps comme les plus adaptés pour les déchets de Haute Activité et à Vie Longue (HAVL) et pour certaines catégories de déchets de moyenne activité. C'est parce que ces verres se dissolvent facilement et qu'ils peuvent facilement être modifiés afin d'optimiser leurs propriétés. Ils ont été étudiés depuis de nombreuses années et aujourd'hui ils sont bien connus et compris. L'évaluation du verre silicaté pour déchets HAVL a été faite par plusieurs équipes (Lutze, 1988 ; Kibben et al., 1993 ; Pegg, 2001). Même si la majorité des études favorisent l'immobilisation des déchets HAVL dans les verres borosilicatés, certaines études se sont intéressées aux verres à base de phosphate (Stefanovsky et al., 1995 ; Sales et al., 1988). Les liaisons atomiques sont différentes de celles du verre borosilicaté, ce qui change leurs propriétés chimiques (Abe, 1989). Le verre phosphaté est moins thermiquement stable et aussi moins stable dans l'environnement aquatique, mais en ajoutant Fe_2O_3 ou Al_2O_3 , il est possible d'améliorer la résistance et la durabilité du verre. Le plus durable des verres phosphatés est le verre alcalin aluminophosphate (Sun et al., 2004). Les autres types de verre qui ont été étudiés sont les verres aluminosilicates (Vance et al., 1986 ; Brunnell et al., 1986) pour immobiliser UO_2 et le verre à base d'oxydes de terres rares comme un hôte pour l'immobilisation de U, Pu et Am. Ce dernier montre une plus haute solubilité des éléments radioactifs dans sa structure que mentionnée avec du verre borosilicaté (Ramsey et al., 1994 ; Mertz et al., 1995).

La vitrification est aussi utilisée pour stabiliser les résidus d'incinération des ordures ménagères grâce aux hautes températures. Le produit final sous forme de verre est moins nocif pour l'environnement et peut être stocké dans un centre d'enfouissement standard ou être réutilisé. Plusieurs études avec différentes conditions de vitrification des résidus d'incinération ont été effectuées. Pour améliorer les propriétés et diminuer la température de fusion, il est

possible d'ajouter certains additifs. Par exemple les MIOM et REFION sont mélangés avec du calcin ou un sous-produit d'argile comme le feldspath qui enrichit le mélange en silicate et sodium, puis chauffés à 1450°C (Barbieri et al., 2000; Andreola et al., 2008). Le Feldspath est riche en alumine et renforce la résistance du produit final. Park et al (2002) utilisent le REFION en provenance de Corée avec l'addition de >5 wt.% SiO₂ et MgO pour produire un verre. Le mélange est chauffé à 1500°C pendant 30 min pour volatiliser les chlorides présents. Le verre a montré une excellente résistance à la lixiviation des ions de métaux lourds (Cd²⁺<0.04 ppm, Pb²⁺<0.2 ppm). Il ont aussi conclu que le REFION ne peut pas être vitrifié sans aucune addition ce qui a été démontré quelques années plus tard par Arvelakis et al. (2008). Il a fait un verre à partir de REFION qui était nettoyé et délivré des chlorides et sels de sulfate qui peuvent être limitants pour les futures applications. Il a obtenu des résultats satisfaisants en montrant notamment que le REFION peut être fondu à des températures en dessous de 1300°C sans additifs.

Peu de recherches ont été effectuées sur la vitrification uniquement de MIOM, car il est considéré comme un déchet non dangereux et il peut être directement utilisé dans le secteur routier. On peut cependant citer celles de Lapa et al. (2006) et Monteiro et al. (2006) faites au Portugal ou aussi celle de Xiao et al. (2008) faite aux Pays-Bas, qui ont démontré une bonne durabilité du MIOM vitrifié sans additifs ajoutés.

La vitrification de REFION est actuellement appliquée par l'industrie sous processus appelé VitroArc® développé par la compagnie suédo-norvégienne (Enviroarc). Les résultats de lixiviation montrent une bonne résistance chimique sauf pour l'antimoine qui est un élément limitant une possible application dans le secteur du bâtiment. (Haugsten et al., 2000). En France, le projet VIVALDI a été initié par la société EUROPLASMA qui a construit une installation pilote de la vitrification d'UIOM près de Bordeaux. Les résidus sont chauffés par plasma avec des températures d'environ 1400°C. L'installation à Bordeaux est capable de vitrifier jusqu'à 7 tonnes de cendres volantes par jour. Les substances métalliques se séparent pendant la fusion du fait de leur différence de densité. Les études ont montré que le vitrifié a un statut de déchet non dangereux et également une bonne faisabilité de technique de l'application. Le produit final peut être utilisé comme une substitution à des granulats pour la fabrication de pavés et dalles en béton pour voiries. Des améliorations du procédé sont envisagées, essentiellement au niveau du traitement des gaz et aussi pour respecter des nouvelles réglementations. La vitrification de REFION peut se faire aussi par arc électrique qui apparaît entre deux électrodes de graphite. Ce procédé est utilisé par exemple par le groupe Stein Heurtey à Evry.

Pour conclure, le matériau vitreux est un candidat pour l'immobilisation des résidus des déchets, nous pouvons constater que les résultats obtenus par les études précédentes ont été

plutôt satisfaisants. Le processus de synthèse est en principe simple, mais même si en France il est techniquement possible, le surcoût face à la filière actuelle peut apparaître élevé et il faut le mettre en balance avec le bilan environnemental qui reste à évaluer précisément. L'évaluation du comportement des vitrifiats dopés aux résidus d'incinération à long terme est compliquée à étudier et comme les verres sont des matériaux thermodynamiquement métastables, il peut arriver un changement structurel ou une dégradation du matériau qui ne pourrait pas résister aux attaques chimiques ou mécaniques. La contamination des sols, de l'eau ou de l'air serait un risque. Néanmoins, la vitrification pourrait être prochainement une alternative pour le traitement des déchets.

4.4. Méthodes combinées

Une des stratégies possibles pour le traitement des résidus produits lors de l'incinération des déchets ménagers peut être les différentes combinaisons des traitements mentionnés ci-dessus.

4.5. Matériaux prometteurs

Le principal objectif de stabilisation des résidus d'incinération des déchets est de produire un matériau dont les caractéristiques physiques (surface spécifique, porosité, etc.), mécaniques (durabilité, résistance mécanique, etc.) et les propriétés chimiques (la résistance contre l'attaque acide ou basique) sont plus favorables à l'égard de l'environnement, de la rentabilité et des utilisations possibles. L'objectif principal dans cette étude est de trouver un matériau qui a une capacité de convertir le Pb et Cd en formes moins solubles ou moins toxiques. Pour cela, nous nous sommes inspirés des modifications observées lors de la solidification d'autres systèmes et par le traitement thermique.

4.5.1. Vitrocéramiques

Comme son nom l'indique, une vitrocéramique contient à la fois une phase vitreuse et à la fois une phase cristalline. Les vitrocéramiques sont des matériaux relativement nouveaux, à l'origine découverte par Donald Stookey et publiées sous un titre « Corning Glass Works » dans les années 1950 (Stookey, 1960) et par la suite défini comme « un matériau polycristallin à base de céramiques préparées par la cristallisation contrôlée des verres appropriés » (McMillan et Patridge, 1965 ; McMillan, 1979 ; Pickney et Beall, 2008).

La vitrocéramique a plusieurs avantages du verre et de la céramique en même temps. L'avantage le plus important est la grande variété de microstructures. La plupart des types de microstructures qui se forment dans une vitrocéramique ne peuvent pas être produits dans les autres matériaux et ils sont donc bien spécifiques pour la vitrocéramique. La vitrocéramique est

CONTEXTE

cristallisée à environ 30-90% du volume total. Parmi les propriétés prometteuses peuvent être mentionnées la porosité qui est basse, la résistance mécanique élevée, la basse dilatation thermique et la haute résistance chimique.

Le principe du processus d'élaboration d'une vitrocéramique (Figure I-16) commence par la synthèse du verre à partir de poudre des oxydes contenant les agents qui vont être formateurs du verre. Ce dernier est produit en appliquant des températures élevées, variables selon la composition. Le verre est ensuite rapidement refroidi (trempe). Ensuite pour le dévitrifier, le verre est chauffé jusqu'à une température dite de nucléation (qui est plus basse que la température de fusion). Pendant ce traitement, la matrice vitreuse avec la structure amorphe se transforme partiellement en phase cristalline, c'est-à-dire en céramique. Les paramètres qui influencent qualitativement et quantitativement la structure finale pendant la nucléation sont principalement le processus de traitement thermique et la composition du mélange au départ.

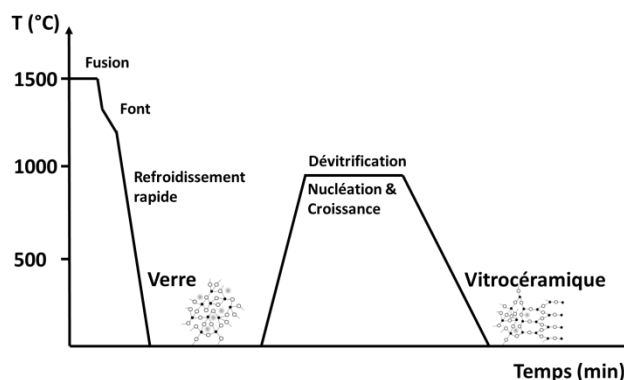


Figure I-16 : Traitement thermique de la synthèse de vitrocéramique (deux étapes)

Le processus de nucléation est divisé en deux étapes. Sur la Figure I-17 sont illustrées la nucléation puis la croissance. Pendant la nucléation les germes (nuclei) sont formés et la nouvelle phase apparaît. La nucléation peut se produire de manière homogène (aléatoire) dans tout le matériau, ou de la manière hétérogène autour de centres nucléants (comme sur la Figure I-17) ou à partir de la surface.

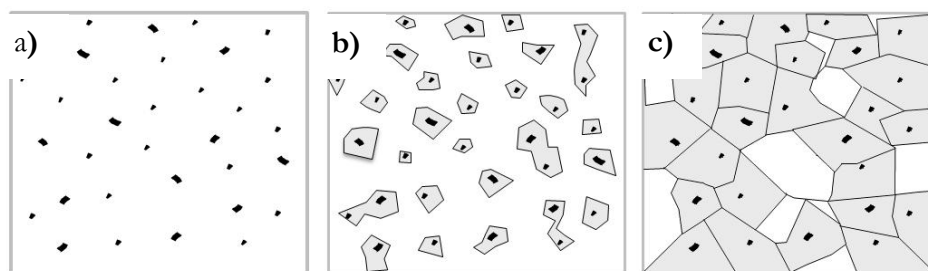


Figure I-17 : Schéma de la transformation de verre en vitrocéramique. (a) formation des nucleus, (b) la croissance des cristaux, (c) microstructure de la vitrocéramique

Pendant l'étape de croissance (coalescence), les germes grandissent. Dantelle (2006) appelle ce procédé comme un mûrissement d'Ostwald. La croissance des germes dépend de la vitesse de diffusion des atomes dans le verre et de la manière dont ils traversent l'interface verre/cristallite (Kazanskii et al., 2005). Il est possible de contrôler les phénomènes de nucléation et croissance, en maîtrisant sa température, sa durée de synthèse et la composition du verre (Kazanskii et al., 2005).

Il y a un deuxième processus conduisant à la cristallisation dans un verre. Cette transformation d'une phase vitreuse en cristalline est illustrée sur la Figure I-18b et il s'agit d'une décomposition spinodale. La phase amorphe diminue son énergie en se transformant légèrement jusqu'à la séparation en deux phases dont une (+ 70% de volume total) est cristallisée spontanément. La forme des cristaux est généralement dendritique (Mortier et al., 2000).

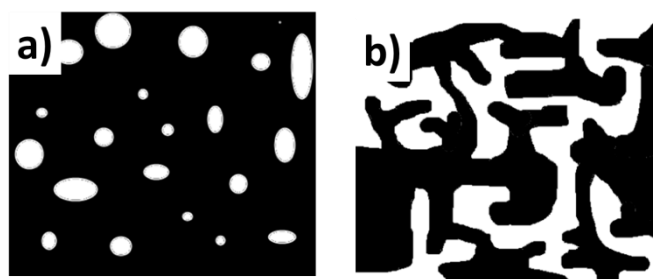


Figure I-18 : Représentation de la microstructure d'une vitrocéramique synthétisée à partir d'un processus de nucléation/croissance (a) et d'une décomposition spinodale (b)

Les vitrocéramiques peuvent posséder de très bonnes propriétés mécaniques et chimiques. C'est un matériau unique avec de nombreuses propriétés utiles et des applications allant de la cuisine à l'immobilisation de déchets toxiques et radioactifs (McMillan, 1979 ; Holand et Beall, 2002).

L'évolution de la vitrocéramique à base de déchets en utilisant différentes méthodes de traitement a été explorée ces derniers 40 ans. La composition chimique des résidus d'incinérateur des ordures ménagères la plus courante est dans le système ternaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ avec une quantité significative d'oxydes métalliques qui sont capables d'agir comme des agents de nucléation (TiO_2). De nombreux travaux de recherche les ont utilisés comme matériaux de départ pour la production de vitrocéramiques.

Le mâchefer était une première matière de déchets soigneusement étudiée pour la production de vitrocéramiques dans les années 1960 et début des années 1970 par Davies (1970). Plus tard, il a été établi une large gamme de déchets, y compris les cendres de charbon (Deguire et Risbud, 1984 ; Boccaccini et al., 1996), REFIOM (Boccaccini et al., 1995 ; Romero et al., 1999) et d'autres déchets qui ont commencé à être un centre d'intérêt de plusieurs laboratoires.

CONTEXTE

Beaucoup de travaux ont aussi été réalisés en utilisant la vitrocéramique comme matrice de stockage de déchets nucléaires (Raman, 1998).

La production de vitrocéramique à partir de mâchefers n'est pas très intéressante en vue de l'immobilisation des éléments nocifs, car le MIOM ne contient pas de métaux lourds puisqu'il est considéré comme non dangereux. En plus, la nature des mâchefers est hétérogène, avec des particules plus grossières mélangées à des résidus de carbone non brûlés, ce qui est défavorable pour la production de vitrocéramique. Le MIOM est en fait dévitrifié en termes de microstructure. La vitrocéramique produite à partir de MIOM au Portugal (Monteiro, 2006 ; Alendouro et al., 2004) contient de la wollastonite et du diopside et les analyses des vitrocéramiques montrent de bonnes propriétés mécaniques et une bonne durabilité. Cheeseman, Bethanis et son équipe (Bethanis et Cheeseman, 2002) ont observé l'effet de la température (1020°C -1120°C) sur la porosité qui était plus élevée avec des hautes températures, probablement du fait de la décomposition de sulfates. La phase majoritaire au départ est le quartz et la calcite, après la synthèse de vitrocéramique, l'échantillon était composé de diopside, wollastonite et de la phase amorphe. Barbieri et al. (2000c, 2003) ont préparé un mélange de MIOM et de calcin en différentes proportions (10-100% en masse de MIOM). Son équipe a observé qu'avec une petite quantité du calcin, il est possible d'obtenir une vitrocéramique compacte en utilisant des températures assez basses (850°C).

Avant l'exploitation de REFIOM, c'était d'abord les résidus d'incinération du charbon qui ont été utilisés en procédé de dévitrification. Dans cette partie sont mentionnées deux méthodes de synthèse pour produire une vitrocéramique. La méthode la plus appliquée est celle avec deux étapes où une fusion des résidus d'incinération peut atteindre des températures supérieures à 1400°C et où le mélange est refroidi brutalement à température ambiante. Ce procédé (Figure I-16) est suivi par traitement thermique souvent avec deux paliers différents et des températures moins élevées (autour de 500-1000°C). Ces deux paliers séparent l'étape de nucléation au cours de laquelle un grand nombre de petites hétérogénéités sont formées à l'intérieur de la phase vitreuse, puis la température est augmentée pour que la croissance des cristaux à partir de noyaux puisse se produire. La majorité des études ont été effectuées en utilisant des additifs pour faciliter le processus de synthèse ou améliorer les propriétés. Pour baisser le prix de la synthèse, d'autres types de déchets ont été ajoutés en remplacement d'oxydes commerciaux. Il s'agit principalement du calcin, qui est une poudre fine provenant d'un broyage de déchets en verre. Le calcin augmente la quantité de SiO₂, Na₂O et CaO qui baisse la température de la fusion donc le coût. Les mélanges de cendres de charbon et de calcin ont été utilisés pour la fabrication de vitrocéramiques, par exemple par l'équipe de Boccaccini et al. (1993, 1996, 1997). Une des études complètes à partir de résidus de fumées d'incinération du charbon a été faite par Barbieri et son

équipe (Barbieri et al., 1999, 2000). Ils ont mélangé des cendres avec du calcin, mais aussi avec du mâchefer en obtenant par différents ratios, diverses phases pyroxènes sous forme des dendrites (diopside) et une faible quantité de feldspath (anorthite). Francis et al. (2002,2004) a aussi exploré les essais avec ajout de calcin. Il a confirmé le changement de la microstructure avec la variation de la quantité de calcin ajouté, mais aussi avec la variation de traitement thermique appliqué. Avec l'augmentation du calcin, la formation de pyroxène (diopside et augite) et anorthite a été plus importante. La fabrication de la vitrocéramique seulement à base de déchets sans aucun ajout commercial est possible avec pour phases principales le diopside et l'anorthite (Erol et al. 2000, 2003).

Une autre méthode de production d'une vitrocéramique est basée sur un seul cycle de traitement thermique. Le pourcentage de la cristallisation est faible (inférieur à 25%) qui est attribué à la quantité de TiO_2 (l'agent de nucléation) (Kim et al., 2004). Kim (2004) a ajouté à la cendre de charbon du TiO_2 et des coquillages en tant que source de CaO pour réduire la température de fusion du mélange total. Le mélange fondu était déversé dans un moule préchauffé à $750^\circ C$ puis transféré dans un four pour la cristallisation.

Les techniques de vitrification utilisées aujourd'hui pour le traitement des résidus d'incinération des ordures ménagères varient des fours conventionnels électriques à la technique plus récente utilisant le plasma d'arc (Sakai et al, 2000 ; Park et al, 2001, 2002 ; Cheng et al, 2002 ; Li et al, 2003 ; Deegan et al, 2003). Le produit final de la vitrification est une matrice qui peut enrober les éléments toxiques comme les résidus de métaux lourds présents dans le REFION. L'objectif principal est le recyclage de ces déchets. Plusieurs études ont montré des résultats satisfaisants avec des suggestions pour l'application des vitrocéramiques comme briques de construction (Nishigaki et al., 2000 ; Nishida et al., 2001) ou des carreaux de grès (Andreola et al., 2001 ; Barbieri et al., 2002).

Les premières vitrocéramiques à base de résidus d'incinérations des ordures ménagères avec ou sans additifs produits par traitement thermique avec deux étapes sont rapportées par Boccaccini (Boccaccini et al., 1995, 1997). Il a préparé une vitrocéramique à partir de REFION sans additifs et comme phase majoritaire il a été observé le diopside. Ferreira et al. (2003) et Yang et al. (2008) ont confirmé que la production de vitrocéramique à partir de REFION ne nécessite pas d'additifs tels que des agents de nucléation. En général, l'ajout d'agents de nucléation n'est pas nécessaire parce que les déchets eux-mêmes contiennent une variété de constituants qui peuvent agir comme catalyseurs de nucléation, TiO_2 ou Fe_2O_3 , compris. La microstructure de la vitrocéramique produite par cette méthode à partir de déchets riches en Si (Classe F) contient souvent des nano-cristaux de groupe pyroxène (diopside ...) entourés par une phase amorphe (Boccaccini et al, 1995). Quant à la vitrocéramique produite à partir de REFION riches en Ca

(classe C), elle peut contenir des cristaux de phases telles que l'akermanite $[\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7]$ (Romero et al., 2000). Yilmaz (2012) a synthétisé une vitrocéramique à base de REFIO M en regardant de plus près la structure de ce matériau. Il a observé que la vitrocéramique contient du feldspath et du quartz, qui ont leurs intensités qui diminuent lorsque la température augmente (il est monté jusqu'à 1050°C). Le traitement thermique avec un unique palier est techniquement plus facile et plus contrôlable que la méthode précédente. Cheng et al. (2003a) ont effectué un traitement thermique avec une seule étape où la vitrocéramique a été obtenue à partir de 100 poids% REFIO M. Le verre est fondu à 1500°C , recuit à 600°C et ensuite chauffé à des températures de cristallisation de 800°C - 1100°C . Ils ont alors obtenu une phase majoritaire, la gehlénite $[\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7]$.

Les travaux de recherche plus récents se dirigent vers la vitrification par torches plasma avec des températures élevées. L'équipe de Cheng (2011) a vitrifié les REFIO M par un système plasma avec des températures de 850 - 1150°C avec de très bons résultats de lixiviation et de propriétés physiques. Les minéraux obtenus sont la gehlénite et le diopside.

Pour améliorer les propriétés des vitrocéramiques, différents types de déchets sont parfois mélangés. Les déchets proviennent de préférence d'une même source pour baisser le coût. Divers déchets dangereux peuvent être mélangés avec d'autres déchets non dangereux ou des oxydes commerciaux pour baisser le contenu toxique. Par exemple Park et al. (2002a, 2002b) mélangent 20 poids% de SiO_2 et MgO avec 5 poids% de cendres volantes provenant de Corée. Les REFIO M contiennent une grande concentration de chlorures causée par une grande accumulation d'alimentation salée et des matériaux plastiques présents dans les déchets ménagers. Pour améliorer la formation de verre et obtenir la phase désirée, qui est dans ce cas-là le diopside, ils ont ajouté également 2 poids% de TiO_2 comme agent de nucléation. Hormis les bonnes propriétés mécaniques, ce matériau a également atteint la norme réglementaire de toxicité après lixiviation TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure de la US Environmental Protection Agency (USEPA)). Il a également été noté que les cendres en elles-mêmes n'ont pas pu être vitrifiées. Une autre vitrocéramique a été préparée à partir de REFIO M mélangé avec 30 poids% de calcin, avec clinostatite $[\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ et akermanite $[\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7]$ comme principales phases cristallines (Romero et al, 1999, 2000). Un autre essai avec addition de calcin et de feldspath aux cendres UIOM a été réalisé par Barbieri et al. (2003). Les déchets ont été fondus à 1400°C , avec ensuite une cristallisation par frittage. Plusieurs phases cristallines sont apparues comme le diopside, l'augite, l'anorthite, la gehlénite et la wollastonite. Cioffi et al (1994) a mélangé du REFIO M avec Li_2O pour favoriser la cristallisation en obtenant le diopside et eucryptite LiAlSiO_4 comme des phases majeures. Malgré tout, il ne faut pas que le mélange contienne une

concentration trop élevée de constituants vitreux. En effet la vitrocéramique pourrait être instable et la résistance chimique affaiblie (Donald, 2010).

Un mélange de REFION avec MIOM pour la production de vitrocéramique a été rapporté par Barbieri (2003). Les deux types de cendres ont été mélangés avec 30 poids% de feldspath et de poudre de verre. Il a été constaté que la densification du matériau à base de cendres volantes n'est pas fortement dépendante de la différence de taille des particules de REFION et MIOM. Le plasma était utilisé pour la production de vitrocéramique par Vu et al. (2012) en mélangeant MIOM avec REFION. Il a trouvé que le ratio idéal pour obtenir les meilleurs résultats était 80 poids% de MIOM avec 20 poids% de REFION à 950°C. La plus grande valeur de REFION incorporé était 50 poids%. Il a obtenu des phases de gehlénite [$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$], akermanite [$\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7$] et wollastonite [CaSiO_3]. Cheng (2007) a mélangé le REFION et MIOM d'incinérateur des ordures ménagères de Taïwan pour produire une vitrocéramique avec ajout de différents agents colorants. Il a obtenu une résistance mécanique et chimique prometteuse. Nous nous sommes inspirés de l'idée de mélanger les deux principaux résidus d'incinération avec pour but de stabiliser le REFION en ajoutant le MIOM. Les résultats sont discutés dans le chapitre III.

Les vitrocéramiques synthétisées à partir de REFION ont été majoritairement les objets des études sur l'efficacité d'immobilisation des métaux lourds et la durabilité chimique en général. Les résultats de lixiviation et les observations des microstructures avec hautes résolutions ont été comparés. Pour conclure sur la résistance de chaque phase minérale, il faut avoir l'exacte concentration des éléments tels que les métaux lourds dans la phase concernée. Les tests de lixiviation standards peuvent être réalisés de plusieurs façons, par exemple avec Soxhlet (allemands DEV-S4 essais), TCLP de l'Agence américaine de protection de l'environnement ou méthodes d'essai ASTM C1285. La résistance contre l'attaque acide est différente pour la phase amorphe et la phase cristalline. La phase cristalline peut être très résistante ou au contraire fragile selon la phase minérale. Dans le Tableau I-3 sont indiquées quelques phases minérales et leur résistance contre diverses substances chimiques. Les phases choisies sont les plus couramment trouvées dans les résidus d'incinération puis dans la vitrocéramique produite. Karamberi et al. (2007) a utilisé deux types de résidus d'incinération et ils ont observé comme phases cristallines majeures le diopside et l'anorthite. Les tests de lixiviation ont été effectués sur des échantillons en utilisant le test de la norme DIN 38414-S4 et de très faibles pertes ont été observées pour Cr, Ni, Cd, Cu et Zn. En comparaison avec le Tableau I-3, l'insolubilité du diopside et de l'anorthite dans l'eau est évidente. Park et Heo (2002) ont aussi étudié le relâchement des métaux lourds de vitrocéramique dont la phase majoritaire est le diopside. Le test de lixiviation a révélé des résultats inférieurs aux limites autorisées. La solubilité de la gehlénite est déterminée proche de zéro avec

CONTEXTE

une bonne résistance à la corrosion, avec toutefois une exception pour l'acide chlorhydrique où la phase est fragilisée (Cheng et al, 2002,2003a, 2003b). Cheng et al (2002) ont observé que les températures de traitement élevées diminuent la porosité, du fait probablement des effets de la croissance des cristaux qui sont apparus en dessous de 1000°C (Cheng et al., 2003b). L'influence de la composition sur les caractéristiques de lixiviation des REFION vitrifiés a été étudiée par Frugier et al. (2002) en utilisant la méthode d'essai Soxhlet. Des taux élevés d'altération initiale ont été observés, avec l'augmentation de la teneur en alcalins et la diminution de la teneur en silicium. La majorité des études utilisant le test TCLP a montré que le verre était beaucoup plus résistant à la lixiviation des métaux lourds que le REFION d'origine (Cheng et Chen, 2004).

Phase	Water	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HF	Acids minerals
Anorthite	Insoluble	Soluble avec décomposition	Insoluble	Insoluble	Pas testé	Soluble
Diopside	Insoluble	Soluble	Pas testé	Pas testé	Pas testé	Soluble
Gehlénite	Insoluble	Soluble	Pas testé	Pas testé	Pas testé	Soluble
Grossulaire	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Pas testé	Soluble
Quartz	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble	Insoluble
Wollastonite	Insoluble	Soluble avec décomposition	Insoluble	Insoluble	Pas testé	Soluble

Source : Smith, 1946 ; Lange, 1952

Tableau I-3 : La résistance chimique des minéraux nommés et synthétisés au sein de cette thèse

4.5.2. Céramique frittée

La céramique est un des plus anciens matériaux connus. Elle vient du mot grec «keramos» qui signifie « terre cuite ». La plus ancienne définition d'un matériau céramique est « un artefact en forme de terres naturelles, des minéraux ou des roches durcies par la chaleur » tandis qu'une définition de la norme ASTM (American Society for Testing and Materials) encore parfois référée est « un article ayant un corps vitrifié ou non, de structure cristalline ou partiellement cristalline, ou de verre, dont le corps est formé de substances essentiellement inorganiques et non métalliques, et qui est formé par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou qui est formé et porté à maturité, en même temps ou ultérieurement, par l'action de la chaleur » .

La structure de la céramique est cristalline et elle peut contenir un grand nombre de phases minérales avec différentes tailles de cristaux ou elle peut aussi être composée d'une seule phase minérale. Sur la Figure I-19 nous pouvons voir la structure typique pour un échantillon de céramique observé sous microscope électronique à balayage.

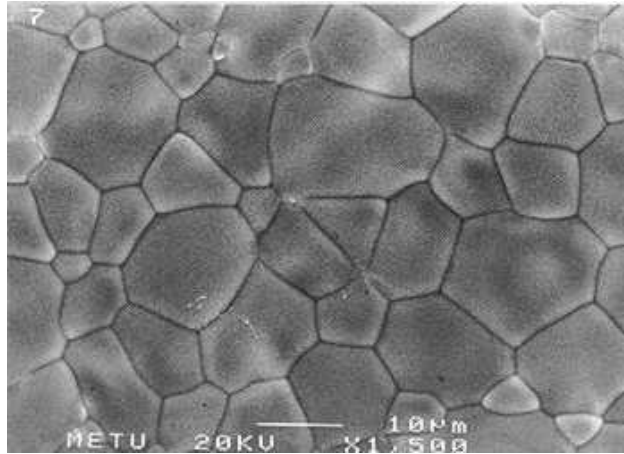


Figure I-19 : L'image d'une céramique sous MEB (Akin et al., 1996)

Les propriétés d'une céramique dépendent de la composition initiale, des conditions de synthèse et du type de liaisons qui se forment entre les ions (cations, anions). Les liaisons chimiques peuvent apparaître sous forme covalente (la plus forte) ou ionique. Le type de liaison et sa force influencent directement les propriétés chimiques et physiques des composés. Par exemple, s'il y a une liaison forte, la dureté et le point de fusion sont élevés et plus faible est le coefficient de dilatation thermique. La céramique est connue comme un matériau diélectrique, car contrairement aux conducteurs, les électrons sont piégés et l'électricité ne peut pas circuler, une céramique peut donc être utilisée comme un isolant. La céramique est aussi très résistante aux variations de température extrêmes contrairement au verre qui se brisera si la température sur une de ses faces change vite.

Les céramiques peuvent être obtenues par plusieurs méthodes. Dans cette thèse, nous utilisons le frittage qui est un procédé thermique réalisé dans un four avec températures autour de 1000°C pendant plusieurs heures avec ensuite un refroidissement lent. Le cycle de synthèse doit être suffisamment long pour que les cristaux aient eu le temps de se multiplier et grandir. Pour améliorer certaines propriétés et obtenir les phases souhaitées, il est possible d'appliquer également la pression dans le procédé. Les pressions sont employées dans l'industrie depuis longtemps, entre autres, la pasteurisation pour la conservation des aliments. L'appareil qui applique les hautes températures avec une pression relativement élevée s'appelle l'autoclave et il est décrit plus en détail dans le chapitre suivant. L'application de la pression a pour effet de densifier la matrice, diminuer la porosité et améliorer les propriétés mécaniques (Sabbasa et al., 2003).

La possible utilisation de la céramique comme matrice de stockage est discutée et examinée depuis les années 1950 (Hatch, 1953). L'immobilisation des éléments toxiques dans la vitrocéramique se fait dans la phase cristalline en général. Cela a l'avantage par rapport à une

vitrocéramique où nous ne pourrions pas être certains où l'élément sera incorporé (dans la phase vitreuse ou dans la phase cristalline). Dans la céramique, les éléments nocifs occupent des positions bien précises au sein de la matrice. Ils sont capables de substituer des ions avec une taille (rayon ionique) très proche à eux en respectant la charge des atomes (valence) et les paramètres des liaisons (coordination ou distance interatomique).

La 1^{ère} règle de Goldschmidt explique une substitution complète qui peut apparaître quand la différence des tailles de rayon ionique (en Angström) est au-dessous de 15%. Si la différence de taille est supérieure à 15%, nous pouvons observer une substitution partielle. La charge (C.N.= coordination number) indique le nombre des anions dans la structure (polyèdre) qui entoure les cations. Le plus grand nombre de coordinations est de 12 et il est aperçu géométriquement comme un dodécaèdre. Les autres polyèdres réguliers sont des cubes, octaèdres et tétraèdres en plus des triangles et des lignes résultant de nombres de coordinations 8 (cube), 6 (octaédrique), 4 (tétraédrique), 3 et 2 (Szwacki N.G. et Szwacka T., 2010). C'est le 2^{ème} règle de Goldschmidt qui précise que la différence des charges supérieures à une unité, rend la substitution plus difficile. Le 3^{ème} règle de Goldschmidt définit que lorsque deux ions différents peuvent occuper une même position dans un réseau cristallin, l'ion avec la force plus élevée forme une liaison plus forte avec les anions entourant le site. Le 4^{ème} règle qui est proposé par Ringwood (1955) explique que, même si les critères mentionnés sont satisfaisants pour une substitution, il peut y avoir des électronégativités différentes et formation de liaisons avec un caractère ionique différent, ce qui peut empêcher la substitution. Les rayons atomiques avec les coordinences correspondantes ont été pris dans les travaux de Shannon (1976). Pendant nos travaux de recherche, nous avons observé plusieurs minéraux ayant la capacité d'incorporer du plomb et du cadmium dans leurs structures (chapitre 3 et 4). La liste des minéraux étudiés est présentée dans le Tableau I-4. L'élément qui se montre prometteur est le calcium. Le site du calcium peut être occupé par les deux métaux lourds Pb et Cd.

C.N.		IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Pb ²⁺		0,98		1,19	1,23	1,29	1,35	1,40	1,45	1,49
Cd ²⁺		0,78	0,87	0,95	1,03	1,10				1,31
Anorthite CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Ca ²⁺				1,06					
Armalcolite MgTi ₂ O ₅	Mg ²⁺			0,72						
	Ti ⁴⁺			0,605						
Augite Ca(Mg)Si ₂ O ₆	Ca ²⁺					1,12				
	Mg ²⁺			0,72						
Diopside, Diopside/Ca-Tschermak CaMgSi ₂ O ₆ /CaAl ₂ SiO ₆	Mg ²⁺			0,72						
	Ca ²⁺					1,12				
Forsterite Mg ₂ SiO ₄	Mg ²⁺			0,72						
Gehlénite Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Ca ²⁺					1,12				
Grossulaire Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Ca ²⁺					1,12				
Hollandite K _{1.5} Al _{1.5} Ti _{6.5} O ₁₆	K ¹⁺					1,51				
	Ti ⁴⁺			0,605						
Hollandite Ba _{1.33} (Mg _{1.33} Ti _{6.67})O ₁₆	Ba ²⁺							1,52		
	Ti ⁴⁺			0,605						
	Mg ²⁺			0,72						
Hyalophane (K,Ba)(Al,Si) ₄ O ₈	Ba ²⁺						1,47			
	K ¹⁺						1,55			
Pérovskite BaTiO ₃	Ba ²⁺									1,61
	Ti ⁴⁺			0,605						
Rutile TiO ₂	Ti ⁴⁺			0,605						
Wollastonite CaSiO ₃	Ca ²⁺			1,00	1,06					
Zirconolite CaZrTi ₂ O ₇	Ca ²⁺					1,12				
	Ti ⁴⁺			0,605		0,74				
	Zr ⁴⁺			0,72		0,84				

C.N. : Coordination Number (la charge)

Tableau I-4 : Liste des rayons ioniques et des possibles substitutions du plomb et du cadmium dans les différents minéraux (en Angström), (données prises de Shannon et Prewitt, 1969 ; Shannon, 1976)

Voici un exemple d'une substitution possible d'un site de calcium par des métaux lourds :

Diopside CaMgSi₂O₆

$$R_{Ca^{2+}} = 1.12 \text{ \AA} \text{ (C.N. 8)}$$

En raison de rayons ioniques de Ca²⁺ (= 1.12 Å pour CN = 8) et de Cd²⁺ (= 1.10 Å pour CN = 8) qui sont très proches, leur différence de taille est seulement 0,02 Å. Cela peut être exprimé en termes de pourcentage de la différence de taille: $0,02/1,12 = 0,0179 = 1,8\%$ (ce qui est dans la limite de 15%). Ils sont également tous les deux divalents en charge, c'est pour ces raisons que le remplacement des deux éléments serait probablement complet. Pour le cas du plomb Pb²⁺ (1,29 Å pour C.N.=8), la différence fait 15,2%, ce qui est à la limite entre la substitution complète et partielle. L'électronégativité selon l'échelle de Pauling ($E_{Ca}=1$ $E_{Cd}=1,69$ $E_{Pb}=1,8$) montre que l'écart entre le calcium et les métaux lourds est assez important, mais cela n'exclut pas la substitution.

L'aspect qui pourrait affecter la force de liaison est l'électronégativité. L'électronégativité permet de mesurer l'énergie de liaison d'une molécule. C'est Pauling qui a défini l'électronégativité qui conduit à un type de liaison. Selon l'échelle de Pauling (1932), nous avons comparé les différences d'électronégativités des liaisons du calcium avec celle du plomb et du cadmium en cas de substitution dans le site de diopside $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$. La liaison Calcium-Oxygène a une différence d'électronégativité de 1,2 (2,2-1), ce qui permet de classer cette liaison chimique comme liaison covalente normalement polarisée. Nous sommes dans le même cas pour le plomb et le cadmium en liaison avec oxygène qui ont une différence d'électronégativité de 0,51 et de 0,13. Même si le type de liaison est identique, l'énergie devant être fournie à la scission de la liaison chimique est plus forte pour la liaison calcium-oxygène. Cette information n'empêche pas la substitution, mais elle fournit une information sur la stabilité d'incorporation des métaux lourds. Par exemple, selon les résultats le plomb a une énergie de liaison avec l'oxygène plus forte que le cadmium avec oxygène, cela indique que pendant la lixiviation ce serait plutôt le cadmium qui serait relâché par les cristaux qui l'incorporent.

Il existe de nombreuses applications pour les céramiques dans l'automobile, les moteurs jusqu'aux applications militaires. La large gamme d'application ajoute à l'intérêt de la céramique comme pour l'immobilisation des déchets nucléaires. Le choix de la composition idéale pour l'immobilisation des radionucléides s'est inspirée de la nature. Il a été observé que certaines phases minérales naturelles contenant des éléments radioactifs sont stables pendant des dizaines à des centaines de millions d'années, même lorsqu'ils sont en contact avec de l'eau. Un exemple d'un tel matériau est le pyrochlore.

L'incorporation de déchets HAVL (Haute Activité et à Vie Longue) dans une matrice céramique fait l'objet d'études approfondies depuis de nombreuses années. Actuellement, l'immobilisation de déchets nucléaires se fait principalement par leur incorporation dans des verres en raison de la simplicité de mise en œuvre. Cependant, les verres sont instables thermodynamiquement ainsi l'immobilisation pose un problème de durabilité. L'idée d'utiliser une céramique pour immobiliser des déchets radioactifs a été pour la première fois proposée dans les années 50 par Hatch (Hatch, 1953) avec l'un des premiers candidats à base d'argile. Il a été suivi par des candidats comme les «supercalcines» qui sont à la base des phases minérales naturelles (souvent silicates de calcium), y compris pollucite, powellite, apatites, de terres rares et de phosphates. Les supercalcines n'ont pas été considérées comme la bonne solution, car ce sont des matériaux qui nécessitent des températures de frittage relativement élevées et qui engendrent des pertes excessives de composés volatils, en particulier Cs (Donald et al., 1997 ; Caurant et al., 2009). L'étude de l'immobilisation des déchets radioactifs s'est dirigée vers les autres phases plus

prometteuses. La plus grande étude menée sur le développement de la céramique est de la famille SYNROC ou « SYNthetic ROCK » qui est à base de titanate. Cet assemblage de céramiques SYNROC a été imaginé et développé par Ted Ringwood (RESE, ANU, Canberra, Australie) et par l'Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) (Ringwood et al., 1979). Elle peut être utile comme un hôte pour l'incorporation des radionucléides et d'autres éléments nocifs dans les réseaux cristallins des différentes phases contenues dans la SYNROC. L'idée est de synthétiser une céramique moins dopée en HAVL et de contrôler la nature des phases cristallines et donc d'obtenir les propriétés souhaitées, tout en gardant un procédé de frittage à haute température ou de frittage à haute température et haute pression. Le choix de SYNROC s'est basé sur des minéraux naturels qui incorporent des actinides dans la nature. Elle est constituée par plusieurs phases dont les principales sont la hollandite $[BaAl_2Ti_6O_{16}]$, la pérovskite $[CaTiO_3]$ et la zirconolite $[CaZrTi_2O_7]$ qui permettent d'incorporer de nombreux éléments dans le site du calcium préférentiellement. Les premiers travaux ont utilisé des méthodes de synthèse classiques, en température et/ou pression. Plus tard, des travaux se sont concentrés vers les processus de chimie humide, par exemple, l'utilisation de précurseurs d'hydroxyde, alcoxyde ou sol-gel. Les différents types de SYNROC sont nommés par des lettres de l'alphabet (Synroc A,B,C,D,E,..). Les Synroc A et B sont susceptibles d'être utilisés pour l'encapsulation de déchets hautement radioactifs. Synroc C, a été développé pour immobiliser les déchets industriels venants de l'enrichissement des combustibles usés dans centrales nucléaires. Ces flux de déchets peuvent être immobilisés dans Synroc C, avec des charges de déchets jusqu'à 50% en masse (Maddrell, 2001). Synroc D a été mis au point pour les déchets de la défense et elle se compose de pérovskite, zirconolite, néphéline et des phases de spinelle avec une phase vitreuse (Ryerson, 1983). Synroc E était développé pour l'amélioration de la stabilité à long terme, et Synroc F riche en zirconolite incorpore le combustible usé non traité contenant des quantités de U et Pu importantes. La durée de vie de Synroc peut être améliorée par l'ajout d'éléments de terres rares (Vance et Thorogood, 1991 ; Vance et al., 1991 ; Li et al., 1997).

Le Synroc est formé principalement de hollandite de baryum $[BaAl_2Ti_6O_{16}]$ qui est synthétisée par la réaction de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , $BaCO_3$ ou $CsNO_3$ à la température d'environ 1200°C pendant 15h et à la pression de 120 MPa. Il est évalué comme un hôte idéal pour le césium radioactif (Leinekugel et al., 2006). Il possède une structure proche du rutile (TiO_2) avec des tunnels parallèles aux axes verticaux au sein desquels les atomes volumineux (Cs) peuvent être immobilisés. Ce matériau résiste très bien aux tests de lixiviation.

Les céramiques de phosphate ont été incluses dans de nombreuses études alternatives au Synroc pour l'immobilisation de HAVL. Il s'agit principalement de la monazite $[(Ce,Nd,Th,La,U)PO_4]$. La phase de monazite trouvée dans la nature peut contenir des quantités

importantes de matières radioactives comme Th et U. Une autre céramique est la phase de phosphate de sodium et de zirconium avec la composition $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (Yang et al., 1984 ; Bothe et Brown, 2008). La substitution de Ti par Zr a également été rapportée avec une phase de phosphate de sodium et de titane, qui, dans des conditions appropriées, peut accueillir jusqu'à 60% en masse de déchets (Yang et al., 1984). D'autres phases de phosphate ayant un potentiel d'incorporer des déchets radioactifs est le phosphate de calcium contenant l'apatite (O'Donnell et al., 2009).

Les autres types de céramiques sont par exemple des aluminosilicates connus comme « Gubka » qui ont été développés en Russie en tant qu'hôtes de déchets avec leur structure poreuse. Un mélange de métakaolin avec le déchet HAVL a été rapporté par Bao et al. (2005) pour former des phases zéolitiques. Cette céramique possède une matrice aluminosilicate hydratée qui peut incorporer des quantités importantes de métaux alcalins. Les phases uranyle ont également été proposées pour l'immobilisation des actinides, en particulier l'uranium ou le neptunium (Shuller et al., 2008).

Contrairement à la vitrification, il n'y a que peu de fabrication de la céramique à l'échelle industrielle en fonctionnement pour l'immobilisation de déchets de haute activité : on peut citer cependant quelques programmes de production industrielle de Synroc pour immobiliser des déchets radioactifs, en Australie, aux Etats-Unis et en Grande-Bretagne. Toutefois, les céramiques sont généralement des systèmes multiphasiques contenant de nombreuses phases ce qui peut rendre plus difficile la prévision du comportement à long terme.

La synthèse d'une céramique a également été appliquée pour immobiliser les résidus solides de l'incinération des déchets ménagers. Par exemple le MIOM a été compacté et fritté aux températures de 1020-1080°C avec la phase de diopside (Bethanis et al., 2002). Les observations ont conclu que le frittage aux températures élevées peut conduire à l'expansion non régulée de l'échantillon. Cheeseman et al. (2003), a fritté les MIOM à 1110°C en appliquant une pression de 32 MPa. Il a remarqué que la phase majoritaire était le diopside $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ et la wollastonite $[\text{CaSiO}_3]$. Le frittage avec ou sans pression, appliqué au domaine de l'incorporation des cendres volatiles ou des mâchefers n'a à ce jour pas été beaucoup exploré en dépit de la dangerosité des métaux lourds présents. Dans cette thèse, nous nous sommes inspirés de l'idée de Synroc. L'inconvénient de cette matrice est le coût de production, mais nous pouvons résoudre le problème des éléments toxiques et ainsi utiliser la matrice céramique dans le secteur de la construction et donc économiser les matières premières utilisées actuellement.

4.5.3. Géopolymères

Précédemment dans ce chapitre, nous avons discuté de la possibilité d'utiliser du ciment comme matrice de stockage dans laquelle une partie de la chaux est remplacée par les déchets qui

ont des propriétés proches des pouzzolanes (composition chimique capable de durcir au contact avec la chaux). Le problème du ciment est la durée de vie qui est limitée, mais aussi l'ajout de la chaux qui est nécessaire. La chaux est produite à des températures très élevées ce qui rend ce matériau un des plus énergétivores au monde (après l'aluminium et l'acier). Pendant le processus de production de la chaux, des émissions de CO₂ en quantité importante sont relâchées dans l'atmosphère. Une tonne de ciment Portland libère environ une tonne de CO₂ dans l'atmosphère (Skvara et al., 2007), ce qui correspond à environ 7% des émissions totales de CO₂ par an (Malhotra, 2002). Le ciment est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde et sa consommation augmente constamment. Pour atteindre la réduction des émissions des gaz à effet de serre, imposée par le protocole de Kyoto (1997), il faut trouver d'autres matériaux plus écologiques notamment du point de vue production.

Nous nous sommes inspirés de l'idée des constructions des époques anciennes. Les monuments comme les pyramides en Égypte, Phaistos en Crète ou Ziggurats en Mésopotamie datent de plusieurs siècles avant Jésus Christ. Ces constructions ont survécu à des conditions météorologiques extrêmes ainsi qu'à des pluies acides sans dégradations contrairement aux constructions faites à partir de ciment qui commencent à être visiblement abîmées après 20 ans. C'est Victor Glukhovski, un chercheur de l'Institut d'ingénierie civile en Ukraine, qui a proposé une théorie selon laquelle les anciennes constructions seraient faites à base d'hydrates d'aluminosilicate de calcium (1959). Il a expliqué que la structure d'une matrice peut être faite par activation alcaline avec des C-S-H (silicate de calcium hydraté) et des zéolites sous forme de N-A-S-H (alumino-silicate de sodium hydraté). En 1979, le chimiste français Joseph Davidovits a présenté une théorie dans laquelle les blocs des pierres n'ont pas été apportés sur le site de la construction des pyramides comme l'ont proposé les égyptologues, mais qu'ils ont été produits sur place à partir d'une réaction alcaline avec une poudre aluminosilicate. Il a essayé de valider cette théorie en faisant des analyses sur la composition chimique et la structure des blocs qui forment les pyramides. Nous pouvons également retrouver des dessins sur les murs des anciennes structures de construction en Égypte qui pourraient faire penser à une possible production des blocs comme nous pouvons voir sur la Figure I-20.



Figure I-20 : Dessins sur les murs de pyramides (Davidovits, 1988)

Davidovits a observé une présence de zéolite type analcime [$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: N-A-S-H gel] accompagnée par de la calcite microcristalline (C-S-H gel). Perinet et al. (1980) a également observé plus de 40 poids% d'analcime dans les blocs de Jericho en Jordanie et à Tel-Ramad en Syrie. Dans le Tableau I-5 sont répertoriées les proportions des composants analysés sur des constructions anciennes avec la partie dominante correspondant à CaO. Selon la théorie de Davidovits (1982), les Égyptiens auraient pu écraser la roche, la mélanger avec l'eau du Nil et ajouter du natron (Na_2CO_3) ou des cendres végétales (K_2CO_3 , Na_2CO_3) disponibles localement, en tant que catalyseurs pour rendre la solution alcaline. La mélange est ensuite versé dans les moules probablement en bois. Une des différences entre les matrices géopolymériques anciennes et actuelles est la nature des alcalins qui activent la polymérisation. Dans les blocs des constructions anciennes, un échange d'ions entre le Ca^{2+} et la zéolithe naturelle résulte en la libération de Na^+ et K^+ . Dans la production des géopolymères modernes, les alcalins sont ajoutés. Des études menées par Alexander (1955) ont montré qu'une quantité de seulement 1% de NaOH, est capable d'activer la réaction de la roche utilisée dans les constructions anciennes.

En 1979, Davidovits a proposé un nouveau nom pour ce matériau : géopolymère. Le terme « polymère » est utilisé parce que ces matériaux ont des structures polymérisées et parce qu'ils durcissent à basse température. Le terme « Géo » parce que ces matériaux sont stables à hautes températures, non inflammables et inorganiques. Nous pouvons retrouver ce type de matrices sous un autre nom de « Alkali-activation slag » qui a été proposé par Purdon (1940) ou comme des « granulosilikaty – gruntocementy » nommé par Glukhovski (1959). Mais c'est prof. J. Davidovits qui a rendu ce matériau relativement célèbre.

	Tel-Ramad, Syria	Turah	Cheops Pyramide	Chefren Pyramide	Teti Pyramide	Sanefru Pyramide
CaO (MgO)	41,8	97-99	94	94-96	92	86
SiO ₂	24,6	0,52-1,6	3,1	3-5	4,3	9,54
Al ₂ O ₃	4,92	0,25-0,63	0,5	0,3-0,5	0,82	2,92
Na ₂ O, K ₂ O	1,55	0,05-0,08	0,18	0,2-0,3	0,18	N.D.

N.D. : Non Détecté

Tableau I-5 : La composition chimique des blocs de Tel-Ramad (Langton et al., 1984), de Turah (Davidovits, 1986) et de pierres de pyramide analysées par Brown (1975)

Le mécanisme exact de géopolymérisation est encore mal connu en raison notamment de la grande vitesse de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs évoquent qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution des composés utilisés (comme la cendre volatile ou métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel.

Les matériaux de départ sont des matériaux solides contenant des silicates et des aluminates auxquels est ajoutée une solution alcaline. C'est l'alumine et le silicate qui réagissent avec l'hydroxyde puis entre eux pour former des chaînes polymériques. C'est pour cela que les matériaux riches en silicium (comme les cendres volantes) et les matériaux riches en aluminium (comme le kaolin) remplissent la condition pour la géopolymérisation. La solution qui a une fonction d'activateur alcalin la plus couramment utilisée dans la géopolymérisation est une combinaison d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'hydroxyde de potassium (KOH) avec du silicate de sodium (Na_2SiO_3) ou du silicate de potassium (K_2SiO_3) (Davidovits 1999; Barbosa et al 2000; Xu et van Deventer 2000). Le silicate de sodium ou de potassium apporte dans le système un silicate soluble ce qui favorise les réactions. C'est pour cela que l'ajout d'un de ces deux composants est favorable par rapport à l'utilisation seule des hydroxydes alcalins. Palomo et al. (1999) ont conclu que le type de liquide alcalin joue un rôle très important dans le processus de polymérisation. OH^- joue le rôle de catalyseur pour la réaction et le cation métallique sert à équilibrer la charge négative portée par l'aluminium tétraédrique.

Le processus d'activation alcaline a été étudié en détail d'abord par Davidovits (1999) qui a développé et breveté un liant obtenu à partir de l'activation alcaline du métakaolin. Le mécanisme de formation des géopolymères a également été décrit par Xu et Van Deventer (2000), Fernandez-Jimenez et al., (2004, 2006b) et par Nemecek (2009). La liste suivante divise la formation de géopolymères à partir de cendres volantes en trois étapes (Davidovits, 1999; Xu et al., 2000 ; Fernandez et al., 2004, 2006a, 2006b) :

1ère étape: Dissolution - C'est l'attaque chimique du milieu liquide hautement alcalin sur les particules de cendres volantes. L'hydrolyse² de la solution alcaline est suivie par la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dans la solution. Ces précurseurs se condensent et cèdent à la précipitation du produit zéolitique. Le processus laisse alors les cendres volantes sous formes sphériques avec du gaz piégé. Le procédé de dissolution ouvre partiellement la porosité interne et la solution alcaline peut pénétrer

² Il s'agit d'hydrolyse basique : contrairement à une hydrolyse classique, l'eau est remplacée par de la soude = l'hydroxyde de potassium ou sodium

à l'intérieur des particules de cendres. Les composants dilués sont principalement à base de Al et de Si. Le mélange porte une charge négative due à la substitution d'un cation Si^{4+} par un cation Al^{3+} (associé à l'hydroxyde). Ce déséquilibre électronique est compensé par un cation alcalin (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Il n'y a pas suffisamment de temps ou d'espace pour que le gel résultant évolue dans une structure bien cristallisée (Davidovits, 1999; Xu et al., 2000 ; Fernandez-Jimenez et al., 2004, 2006a, 2006b).

2ème étape: Réorganisation / création de monomères - Après la dissolution, les précurseurs ioniques à base de Al et de Si sont transportés dans l'environnement fortement alcalin. Ils réagissent avec une partie de l'eau et des alcalins, en formant des unités monomères qui commencent à former des noyaux. Fernandez-Jimenez et al. (2006a, 2006b) montrent qu'autour des particules de cendres volantes s'est formé un gel métastable à base d'aluminium originaire des cendres volantes. Il faut remarquer que l'eau dans le système géopolymère ne joue pas un rôle indispensable pour la réaction contrairement au ciment ordinaire. L'eau sert probablement seulement à la maniabilité du mélange au cours de la manipulation (Davidovits, 1999; Xu et al., 2000 ; Fernandez et al., 2004, 2006a, 2006b).

3ème étape: Polycondensation / Polymérisation - La troisième étape de polymérisation se produit lorsque les noyaux atteignent une plus grande taille et lorsque la concentration en précurseurs devient supérieure à la concentration de la saturation. Le gel crée une barrière autour des particules de cendres et empêche la pénétration de la solution alcaline. À ce moment le silicate soluble est incorporé dans le gel. Au cours de cette étape, une certaine quantité d'eau (~40 poids%) est libérée par évaporation (Davidovits, 1999; Xu et al., 2000 ; Fernandez et al., 2004, 2006a, 2006b). L'eau qui reste dans le système n'est pas évaporable au-dessous de 1050°C (Fang et al., 2013). Une dernière étape de réaction conduit à une chaîne polymère tridimensionnelle et une structure en anneaux composés de Si-O-Al-O. Pendant cette étape commence le développement de la structure des pores qui dure plus longtemps que dans le cas du ciment ordinaire (Ma et al, 2013). Le produit final de la géopolymérisation est un matériau type cimentier amorphe. Néanmoins plusieurs auteurs ont suggéré l'existence de phases semi-cristallines ou polycristallines, notamment lorsqu'aucune source de silice n'est dissoute dans la solution alcaline.

Sur la Figure II-21 est présenté un modèle décrit par Duxson et al. (2007). Le processus est expliqué en utilisant les différents mécanismes de réaction comme déjà expliqué dans la partie précédente en trois étapes.

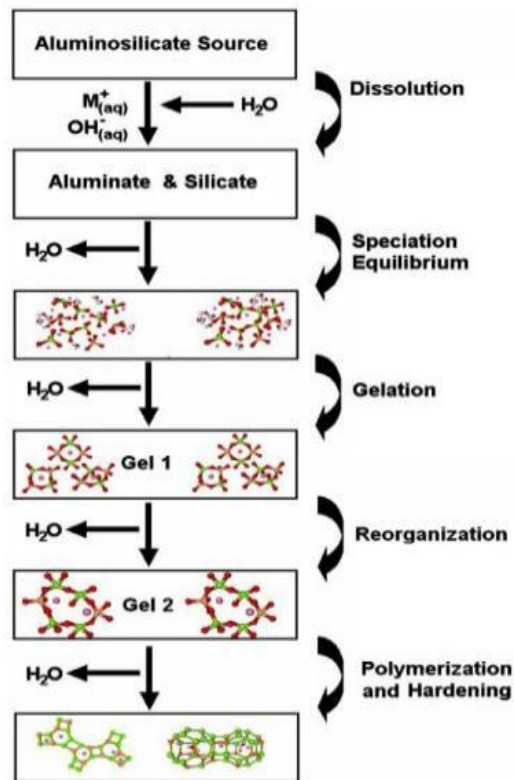


Figure I-21 : Modèle de géopolymérisation (Duxson et al., 2007)

Toutefois, ces trois étapes peuvent se recouvrir les unes avec les autres et se produire presque simultanément, ce qui rend difficile d'isoler et d'examiner chacune d'elles séparément (Palomo et al., 1999). La cinétique de chaque étape puis les propriétés des géopolymères dépendent de plusieurs facteurs comme le type de source d'aluminosilicates, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins (pH), etc.

Davidovits a introduit un modèle de géopolymère qui présente une structure tridimensionnelle, construite à partir de groupes SiO_4 et AlO_4 tétraédriques reliés par des atomes O partagés et formant des chaînes polymères (Davidovits, 1999):



où le symbole M représente le sodium, le potassium ou le calcium fournis avec activateur alcalin et la poudre, n est le degré de polymérisation, z indique la quantité d'unités monomères SiO_2 dans le gel (typiquement, entre 1 et 3 mais possible jusqu'à 32) et w est la quantité de liaisons de l'eau.

Pour la fabrication de géopolymères, nous avons utilisé des sources riches en calcium (chapitre 2) et assez pauvres en aluminium. Il est donc probable que les réactions aboutissent à la

CONTEXTE

formation de structures composées de Si-O-Ca-O au lieu de Si-O-Al-O (comme décrit dans la troisième étape de la formation des géopolymères). Nous pouvons obtenir un gel C-S-H, qui est présenté comme étant une phase accompagnant le gel N-A-S-H. En présence de quantité importante de calcium, il a également été observée la formation d'un gel C-A-S-H (calcium-alumino-silicate hydrate) (Hong et Glasser, 2002 ; Garcia-Lodeiro et al., 2011 ; Puertas et al., 2011). Selon les travaux de Chindaprasirt et al. (2013), qui a utilisé pour la synthèse de géopolymères des résidus riches en calcium, il peut apparaître la formation d'une phase ettringite $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O]$ existant sous différentes formes (Stark et al., 1999). L'ettringite est une phase formée à partir de la réaction entre l'anhydrite ($CaSO_4$) et un minéral déshydroxylé résiduel (aluminosilicate). L'inconvénient pour la structure d'un géopolymère contenant l'ettringite est l'apparition de microfissures (Sheetz et al., 2003). Comme nos matériaux de départ contiennent suffisamment de calcium, il est possible que nous obtenions la formation de l'ensemble des phases énoncées précédemment.

Dans les années 1990, un certain nombre de publications scientifiques sur les géopolymères ont commencé à apparaître. La conception du mélange et l'influence des différents facteurs ont été étudiés. Dans le Tableau I-6 sont notés les travaux de recherche importants menés sur les géopolymères.

Auteur/ équipe	Année	Observations principales
Purdon	1940	Alkali-slag combinations
Glukhovsky	1959	Theoretical basis and development of alkaline cements
Glukhovsky	1965	First called "alkaline cements"
Davidovits	1979	"Geopolymer" term
Malinowski	1979	Ancient aqueducts characterized
Langton et Roy	1984	Ancient building materials characterized
Davidovits et Sawyer	1985	Patent of "Pyrament" cement
Malek et al.	1986	Slag cement-low level radioactive wastes forms
Davidovits	1987	Ancient and modern concretes compared
Roy et Langton	1989	Ancient concretes analogs
Talling et Brandstetr	1989	Alkali-activated slag
Krivenko	1994	Alkaline cements

Tableau I-6 : Les plus importantes investigations dans le domaine des activations alcalines (la liste est en partie prise de Pecheco-Torgal et al., 2008)

Un des premiers essais pour comprendre le principe de la géopolymérisation a été réalisé en utilisant le métakaolin car il est ainsi plus facile de garder le rapport Si/Al à une valeur souhaitée (Gourley, 2003). Néanmoins, pour la fabrication du béton en masse, le métakaolin est coûteux. Au cours des dernières années, une recherche beaucoup plus fondamentale sur les géopolymères a été menée. L'intérêt des géopolymères dans différentes applications a augmenté, en particulier pour l'encapsulation des déchets. La structure géopolymérique a ainsi été testée pour l'incorporation des déchets nucléaires (Malek et al., 1986 ; Blackford et al., 2007 ; Pereira et al., 2007). L'incorporation d'UO₂ mélangé avec ZrO₂, P₂O₅, Fe₂O₃, SrO et CeO₂ dans la structure géopolymérique a abouti à une résistance chimique suffisante, malgré la présence des phases à base de sodium et de phosphates qui sont plutôt solubles.

Plusieurs déchets et sous-produits industriels étudiés dans le passé, étaient en majorité pauvres en calcium comme des cendres volantes Classe F (ASTM) (Palomo et al., 1999 ; Swanepoel et Strydom, 2002), des combinaison de cendres volantes et de métakaolin (Swanepoel et Strydom, 2002; van Jaarsveld et al., 2002) et la combinaison de mâchefer et de métakaolin (Cheng et Chiu, 2003 ; Yip et al., 2003). Barbarosa et al. (2000) ont observé la nature de la source aluminosilicate pour produire des géopolymères ainsi que l'influence du calcium dans le système. Il a démontré que les matières brutes calcinées, comme les cendres volantes ou les laitiers, font preuve d'une plus grande résistance à la compression finale par rapport à ceux fabriqués en utilisant des matériaux non calcinés comme par exemple l'argile, les résidus miniers et les minéraux d'origine naturelle (Barbosa et al., 2000). Différentes recherches montrent que le calcium améliore les propriétés mécaniques des géopolymères par accélération du processus de durcissement (Xu et van Deventer, 2000 ; Yip et al., 2005 ; Temuujin et al., 2009). Au contraire Gourley et al. (2003) a conclu que les cendres volantes avec une basse teneur en calcium sont préférables, car la présence de calcium en grande quantité peut interférer avec le processus de polymérisation et modifier la microstructure en défaveur des propriétés du produit final. Ferndandez-Jimenez et al. (2006a, 2006b) ont également présenté un mélange idéal pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, contenant 40-50 poids% de silicate et relativement peu de CaO. Cependant, Xu et van Deventer (2002) ont étudié l'effet de l'ajout du mâchefer sur la structure de géopolymère à base du métakaolin. Ils ont trouvé que l'utilisation d'une combinaison de matériau riche en calcium (par exemple des cendres volantes) avec le matériau pauvre en calcium (par exemple la kaolinite ou l'argile et l'albite) conduit à une amélioration significative de la résistance à la compression et à la réduction du temps de la réaction.

Comme cela a été indiqué dans les parties précédentes sur des matrices à base de déchets dangereux, l'immobilisation des métaux lourds doit être durable et résistante contre la lixiviation.

Les études ont montré que les matériaux géopolymériques peuvent subir des conditions agressives durant plusieurs mois sans altération en surface contrairement au ciment Portland. La réaction alcaline pendant la formation des géopolymères influence la densité, limite l'infiltration des éléments acides et sulfates dans le système géopolymère et empêche donc la dégradation potentielle. La résistance contre l'attaque chimique est importante du point de vue du relâchement des éléments toxiques dans l'environnement, comme par exemple par dégradation de la structure par les conditions hydrométéorologiques quand le pH peut baisser jusqu'à une valeur de 3. Davidovits a analysé la résistance chimique des géopolymères et en même temps la résistance du ciment Portland en utilisant 5% de HCl et 5% de H₂SO₄. Les résultats ont révélés que les géopolymères ne montrent pas de changement important contrairement aux ciments Portland. Stenee et al. (2005) ont utilisé comme test de lixiviation une exposition au sulfate et à l'acide. Les échantillons avec cendres volantes riches en silicates ont été immergés dans 0,5-2% d'acide sulfurique et 5% de solution de sulfates pendant 1 à 12 mois. Les résultats ont montré que le géopolymère possède une excellente résistance dans un environnement de sulfates. D'autre part, l'attaque acide a endommagé la surface des éprouvettes et réduit de façon significative la résistance à la compression. L'évaluation de la résistance du géopolymère à l'attaque d'acide sulfurique avec une concentration de 10% a été étudiée par Song et al. (2005). L'échantillon a été lixivié pendant 2 mois. Ce sont les ions Na⁺ et Al³⁺ qui ont été lixiviés, mais la surface observée avec un microscope à balayage n'a montré aucune dégradation. Il a été observé que l'augmentation de la résistance chimique des géopolymères est en relation avec la teneur en calcium. Suivant Buchald et al. (2005), l'ajout de CaOH ne montre aucune détérioration sur la structure ni augmentation des éléments relâchés après lixiviation. Cependant, la majorité des études se focalisent sur la résistance chimique des géopolymères en utilisant des REFIONM pauvres en calcium. Dans cette thèse, nous travaillons avec deux types de REFIONM qui ont une forte teneur en CaO et nous observons les différents paramètres qui pourraient améliorer l'efficacité d'immobilisation des métaux lourds.

Il existe deux possibilités d'immobilisation des métaux lourds. Une des possibilités est l'immobilisation physique par la capture des éléments toxiques dans l'espace des pores vides dans la matrice solide. Une autre possibilité est l'immobilisation des métaux lourds par leur remplacement d'un composant avec la même valence. La fonction de Pb ou de Cd sera après de compenser la charge négative d'aluminium. Les métaux lourds comme le Pb ou Cd ont deux cations (divalent), ce qui est identique à Ca. Nous pouvons supposer que ces métaux lourds pourraient remplacer Ca pendant la structuration de la matrice. Ca²⁺ se comporterait comme Na²⁺ c'est-à-dire, il compenserait la charge négative de l'ion d'aluminium (Fang et al., 2013) qui forme

un hydroxyde tétravalent ($\text{Al}(\text{OH})_4$). Cela favorise le REFOM riche en CaO avec lequel nous travaillons dans cette thèse. Une étude sur la fixation des métaux lourds dans les matériaux géopolymériques basés sur les cendres volantes de lignite a été réalisée par l'équipe de F. Skvara (Minarikova et Skvara, 2005). Ils ont regardé l'efficacité d'immobilisation du Cd, Cu, Cr, Pb et Zn face à la lixiviation dans l'eau déionisée puis réalisé des analyses par spectrométrie d'absorption atomique. Les valeurs de lixiviation étaient différentes pour chaque métal. Les résultats de l'immobilisation les plus prometteurs étaient pour le zinc, qu'il n'est pas possible de solidifier dans le ciment Portland. Pour les autres métaux (Pb, Cd ...) la matrice du ciment Portland a montré de meilleurs résultats en lixiviation que les géopolymères. Les métaux lourds présents dans le géopolymère riche en Ca sont contenus dans la phase C-S-H, plus précisément il y a une création d'hydrures de calcium et de métal. Similairement aux résultats de Xu et Van Deventer (2002), ils ont conclu qu'en ajoutant le calcium (sous forme de MIOM, ou gypse) aux cendres volantes (riches en Si), les résultats de lixiviation des géopolymères étaient améliorés (Minarikova et Skvara, 2005). Il a été observé que l'addition des métaux lourds n'avait pas causé de formation de nouvelles phases cristallines.

Palomo et al. (2003) ont proposé les trois possibilités suivantes d'incorporation du Pb dans le système de C-S-H:

Addition: $\text{C-S-H} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-C-S-H}$

Substitution: $\text{C-S-H} + \text{Pb} \rightarrow \text{Pb-S-H} + \text{Ca}$

Précipitation de nouveaux composants: $\text{Pb} + \text{OH} + \text{Ca} + \text{SO}_4 \rightarrow$ mélange de sels

La résistance chimique est ensuite dépendante des solubilités de ces nouveaux composants. Dans le cas des géopolymères, la solubilité est dépendante des composants qui se forment pendant la réaction alcaline. Par exemple la capacité d'immobilisation des métaux lourds (Pb et Cu) dans les géopolymères à base de sources riches en silicates, a été observée par Younsheng et al. (2007). Leur teneur dans le mélange était de 0,1-0,3 poids% en ajoutant $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. L'efficacité d'incorporation a été déterminée par TCLP (cf. II.2.1.1) à 98,5%. L'ajout de la composition de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans le système avec suffisamment de silicates a formé un composé de Pb_3SiO_5 . Ce composé est capable d'immobiliser le plomb durablement, car il est très insoluble (Ogundiran et al., 2013). L'influence des différents paramètres sur l'immobilisation des métaux lourds (Mn, Zn, Pb, Cu, Fe et Ni) a été observée en Inde par l'équipe de Srivastava (2008). La synthèse des géopolymères a été effectuée à partir des REFOM riches en silicates. Le pH faible a causé le plus important relâchement de métaux lourds. L'ordre

CONTEXTE

dans la capacité de fixer des métaux lourds a été le suivant : $Zn > Mn > Fe > Ni > Pb$. Selon le pH, l'efficacité d'immobilisation du Pb peut varier de 20% (pH=4) à 99% avec l'influence de la composition. Le zinc semble être un métal facilement immobilisé, c'est qui est en contradiction avec les résultats de Minarikova et Skvara (2005). Les géopolymères possèdent un grand potentiel pour l'immobilisation des métaux toxiques dans leur structure. Il y a une grande possibilité d'encapsulation dans la structure de géopolymère avec de bons résultats à la lixiviation (Luna et al., 2007). Cependant les échantillons contenant du kaolin et du métakaolin, une fois exposés à la lixiviation, ont relâché des métaux lourds en excès, donc ils ne sont pas recommandés comme source de géopolymères pour l'encapsulation des métaux lourds.

Les géopolymères ont plusieurs avantages. Ils sont faciles à fabriquer à température ambiante ce qui les rend économiquement favorables. Au contraire, la température pour la production du ciment est à 1450°C et l'énergie nécessaire pour la production de 1 tonne de matériau est de presque 1000 kWh. Le Tableau I-7 montre la comparaison entre l'énergie exigée pour une tonne de géopolymères à base des résidus d'incinération et une tonne du ciment [Kynclova, 2006].

Ciment	3,5 GJ	975 kWh
Géopolymère	1,33 GJ	370 kWh

Tableau I-7 : La demande d'énergie d'une tonne des géopolymères à base des résidus d'incinération des ordures ménagères (Kynclova, 2006)

De plus, leurs compositions sont très proches des zéolites, ce qui semble améliorer certaines des propriétés par rapport au ciment ordinaire. Ils sont résistants aux températures élevées et la résistance à la compression est comparable aux ciments. Selon les recherches qui ont été faites, les géopolymères sont relativement résistants aux attaques chimiques. Un seul inconvénient pourrait être le coût de la solution alcaline et son éventuelle dangerosité.

La possibilité de leur application a été décrite par Davidovits (1999) selon le rapport de silicates et d'aluminates (Tableau I-8). Nous voyons que pour des rapports allant de 1 à 35, les géopolymères peuvent être utilisés comme protection contre le feu. Ce que confirment le prof. Cheng et son équipe à Taïwan. À partir des déchets comme les MIOM ou le calcin, ils ont réussi à synthétiser une matrice géopolymérique résistante aux températures extrêmes (Cheng et al., 2003c).

Si/Al	Applications
1	Briques, céramique, protection contre le feu
2	Encapsulation des éléments toxiques ou radioactifs

>3	Protection contre le feu, équipements en aéronautique
20-35	Les composites fibreux résistants aux hautes températures

Tableau I-8 : Catégories de l'application potentielle des géopolymères suivants à Si/Al ratio (Davidovits, 1999)

Le plus grand avantage qui reste à mentionner et qui est prouvé est la longue durabilité des géopolymères aux cours des siècles. Pour la restauration des Spa de Tiberias en Israël, réalisée à partir de géopolymères, le ciment Portland a été utilisé et il a commencé rapidement à se détériorer au contact avec la source thermique, alors que la construction originale âgée de 2000 ans est restée intacte (Malinowski, 1961). Néanmoins malgré cette observation, le ciment Portland a été utilisé dans le cas de Tchernobyl pour protéger contre la radiation. Le réacteur a été emprisonné sous un sarcophage du ciment Portland avec l'idée que la protection pourrait tenir des centaines d'années. Aujourd'hui, il est possible qu'avec les températures élevées et une grande humidité venant de la pluie ou de la neige, le ciment pourrait engendrer une nouvelle catastrophe.

5. Conclusion

Ce contexte général avait pour objectif de présenter l'enjeu des déchets dont la quantité est en augmentation continue, ainsi que les possibilités de traitements. La bibliographie mentionnée dans la deuxième partie de ce chapitre donne un aperçu des principales études et hypothèses publiées à ce jour dans la littérature scientifique, sur des traitements prometteurs qui ont été effectués et abordés pendant cette thèse. Nous nous sommes focalisés sur trois traitements prometteurs : vitrocéramique, céramique frittée et géopolymère. Nous les avons caractérisés en détail avec les descriptions des expérimentations déjà effectuées par les autres équipes. Nos propres travaux de recherche sont développés dans les chapitres III, IV et V.

Méthodes expérimentales

Les différentes études présentées dans cette thèse ont nécessité l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales. Ce chapitre décrit les techniques utilisées pour l'étude des propriétés structurales et physiques ainsi que les appareils utilisés pour la synthèse des matériaux observés. Les procédures de synthèse sont présentées dans l'ordre d'apparition dans le manuscrit.

1. Procédures expérimentales de synthèse

Les procédures et les équipements employés pour les synthèses des échantillons dépendent du type de matériaux. Les mélanges ont été faits soit à partir d'oxydes commerciaux soit à partir de déchets bruts. Nous avons exploré les trois voies de synthèse présentées précédemment dans la partie sur les matériaux prometteurs.

1.1. Synthèse des vitrocéramiques

La synthèse des vitrocéramiques dopées aux métaux lourds fait suite à l'étude effectuée par Aurélie Karnis dans sa thèse (2009). Les échantillons des matrices vitrocéramiques ont été fabriqués au sein du Laboratoire de Géomatériaux et Environnement (LGE, EA4508) de l'Université Paris-Est à Marne-la Vallée (UPEM).

Le mélange initial a été préparé en respectant les proportions données puis le mélange a été broyé dans un mortier d'agate pour le rendre homogène et diminuer la taille des particules (principalement des déchets bruts). Quelques gouttes d'éthanol ont été ajoutées au mortier pour éviter la dispersion de la poudre. Pour éviter la volatilisation, nous avons utilisé une procédure de pastillage où les poudres sont mises sous forme de cylindres par compression uniaxiale pendant 3 min, à 24,5 MPa et à température ambiante avec une presse manuelle (Figure II-1a). Les pastilles, de diamètre 0,5 cm et de hauteur variable (fonction de la quantité de poudre introduite (2g~3mm)) sont ensuite placées dans un creuset (Figure II-1b) en platine avec un couvercle de la société Socachim spécialement adapté pour diminuer la volatilisation d'éléments tels que le plomb ou le cadmium lors de la fusion. Tous les échantillons ont subi un traitement thermique dans un four à haute température (HTF 1700 Carbolite). Cet appareil est également utilisé pour synthétiser les céramiques frittées dans le cas sans pression. Pour la production de verre, les températures montent jusqu'à 1500°C, sans ou avec un (ou deux) palier(s) à 300°C (permettant l'évaporation de l'éthanol ajouté lors du broyage des poudres) et un à 900°C pour la

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

décarbonatation. Une fois la température de 1500°C atteinte, nous effectuons une trempe pour obtenir un matériau amorphe. Ce matériau vitreux est ensuite homogénéisé par un broyage et ramené à une température avoisinant les 1000°C et pendant des durées différentes pour obtenir la nucléation et la croissance souhaitées.

Pour déterminer la température de fusion de l'échantillon, nous avons utilisé l'Analyse Thermique Différentielle (ATD, modèle SETSYS (1750°C) avec une résolution de 0,4 μ W et un chauffage résistif).

Pendant la réalisation des vitrocéramiques et céramiques frittées, nous avons mesuré les poids avant et après chaque traitement thermique. Pour cela nous avons utilisé une balance Mettler A166 (Delta Range) d'une précision de 10^{-4} g. Le pourcentage de perte de poids est calculé avec la formule suivante :

$$((m_i - m_f) / m_i) * 100$$

où m_i est la masse initiale, m_f est la masse après le traitement thermique. Les échantillons ont été ensuite analysés et observés par différentes méthodes.



Figure II-1 : a- Presse manuelle; b- Creuset avec couvercle spécial anti-volatilisation (Socachim)

1.2. Synthèse des géopolymères

La procédure pour la production des échantillons géopolymériques a été menée principalement pendant un stage au laboratoire à Taiwan en 2011 en collaboration avec l'équipe du Prof. Cheng (IMRE, NTUT, Taipei, Taïwan). Les travaux de recherche sur les géopolymères ont continué en France, au LGE, où nous avons acquis les appareils nécessaires pour la synthèse et les observations. Pendant cette thèse, un nouvel axe de recherche a ainsi été créé.

La poudre aluminosilicate (REFIOM, MIOM et calcin-déchets de verre avec 80% de SiO_2) a d'abord été broyée avec un mortier puis passée dans un séparateur à vibration de Sweco (Figure II-2). Le but était de diminuer la taille des grains de la poudre et de l'homogénéiser. Suite

à cela, les particules avaient une taille inférieure à 200 Mesh (74 μm) : plus petites sont les particules, plus grandes sont les surfaces d'interaction avec la solution.



Figure II-2 : Séparateur à vibration de Sweco

Nous avons préparé les échantillons en mélangeant des poudres avec la solution alcaline. La solution pour activer la synthèse de géopolymères est un mélange de NaOH (45%), Na_2SiO_3 (rapport molaire de Si/Na=1, Na_2O 8%, SiO_2 27%, H_2O 65%) et H_2O . Le mélange a été optimisé par l'équipe du Prof Cheng pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques (Communication orale). Nous avons choisi NaOH car les ions de Na^+ sont de tailles inférieures aux ions K^+ et ils peuvent migrer plus facilement, ce qui augmente la polymérisation. En théorie nous pouvons utiliser du LiOH mais son prix est élevé. Le mécanisme et la cinétique de la géopolymérisation sont très sensibles à la concentration en silicate. Du Na_2SiO_3 a été ajouté, avec comme objectif d'augmenter la concentration de silicates solubles et d'augmenter la vitesse de réaction par rapport à des solutions alcalines qui contiennent seulement de l'hydroxyde. Mais le silicate de sodium tout seul ne possède pas un assez grand potentiel d'activation pour lancer la réaction. Un haut niveau de basicité influence les propriétés mécaniques (Srivastava et al, 2008). Le pH de la solution a été mesuré avec un pH mètre MeterLab PHM210. Il est supérieur à 12. Ce mélange provoque une réaction exothermique pendant laquelle la température de la solution monte jusqu'à 60°C. Nous laissons la solution reposer dans une bouteille en plastique pendant 24h. La solution n'est utilisable que pendant les 3 semaines suivant sa production car elle perd ses propriétés d'activation avec le temps.

Le rapport des poudres aluminosilicates et de la solution alcaline a un effet sur plusieurs propriétés des géopolymères comme la résistance au feu ou les propriétés mécaniques. Pour

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

obtenir les bonnes propriétés et une matrice compacte, le rapport massique de liquide/solide a été optimisé par le prof. Cheng. Le rapport doit être le plus petit possible pour que le mélange soit bien homogénéisé et suffisamment souple. Pour nos échantillons le rapport varie de 0,48 à 1,2 en fonction de leurs compositions. Les deux constituants sont mélangés dans un récipient en plastique (Na_2SiO_3 décompose du verre) par un agitateur (STUART 220) avec une vitesse de 300 rpm (round per minute) pendant environ 3 min. Nous avons obtenu une pâte avec laquelle nous remplissons des moules en plastique de tailles : $4,5 \times 1,5 \times 1 \text{ cm}^3$ ou $2,5 \times 2,5 \times 2,5 \text{ cm}^3$ (Figure II-3). Les moules sont soumis à des ondes ultrasons (Branson type 5210-MTH ou Sonorex RK105 de Bandelin) pendant 2 à 3 min pour éliminer les bulles d'air introduites pendant la procédure. Elles sont couvertes avec des couvercles hermétiques pour éviter l'évaporation rapide d'eau et pour avoir une répartition symétrique et les mêmes conditions de séchage dans tout l'échantillon. Elles sont séchées à température ambiante ou dans une étuve (U30 de Memmert) à 100°C pendant 24h. Quand les échantillons sont durs, ils sont démoulés. La dernière étape est une densification par frittage après laquelle les échantillons sont gardés dans une enceinte à température ambiante jusqu'à l'analyse. Au total neuf séries de géopolymères ont été produites.

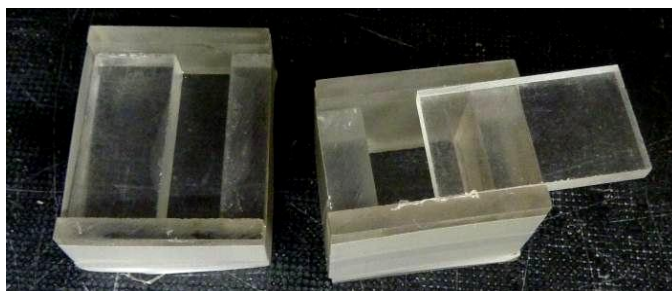


Figure II-3 : Moules plastiques utilisés pour la formation des géopolymères

1.3. Synthèse des céramiques frittées

Comme dans le cas des vitrocéramiques, la synthèse des céramiques frittées était liée à l'étude d'Aurèlie Karnis (thèse, 2009) avec une orientation sur les déchets bruts (REFIOM et MIOM). Deux voies d'élaboration des céramiques ont été étudiées lors de ce travail : en appliquant des hautes températures (frittage³) et par pressurisation à chaud (HP=hot pressing).

La synthèse par frittage nécessite des températures élevées pour entraîner une croissance granulaire importante. Cette méthode est très simple : aucune contrainte externe n'est appliquée. Les poudres d'oxydes minéraux naturels ou de déchets bruts sont mélangées dans les proportions stœchiométriques. Après avoir ajouté du PbO et du CdO, un chauffage résistif (même four que

³ Le frittage (i.e la densification des poudres) est réalisé par diffusion solide.

dans le cas de la vitrocéramique) permet l'immobilisation de ces deux métaux dans la structure des minéraux.

Le frittage HP se passe à températures plus basses et sous pression. L'appareil qui permet de faire varier la pression est appelé autoclave. C'est une enceinte hermétique où il est possible de contrôler simultanément un cycle thermique et un cycle de pression. C'est ce qui rend cette technique de synthèse parfaitement maîtrisée et reproductible. La séquence temporelle de mise sous pression est programmable. Cette pressurisation est assurée par le fluide de remplissage, ici de l'eau. Ce dispositif est également employé pour la stérilisation par vapeur (mode de stérilisation le plus utilisé en milieu hospitalier).

L'objectif est d'utiliser un autoclave à chauffage externe à joint froid de l'Ecole Nationale Supérieure de Paris (ENS). Il fonctionne dans la gamme de 0 à 60 MPa en pressions et de 25 à 650°C. Cela nous permet de travailler en pressions fluides (H₂O ou gaz) pour des volumes de quelques cm³. Les pressions et les températures de travail restent dans des gammes d'applications industrielles, avec par exemple une pressurisation à 60 MPa environ.

Nous utilisons un tube en or (de 0,4 cm de diamètre extérieur et de 3 cm de longueur) que nous soudons à ces deux extrémités par arc électrique pour faire des capsules. A l'intérieur on y place les échantillons sous forme de poudre. Nous avons décidé d'appliquer les différentes conditions de pressions et de températures à nos échantillons selon les recherches déjà faites, pour rester dans le domaine de stabilité des systèmes ciblés.

Il a été envisagé d'étudier plusieurs compositions en autoclave pour synthétiser les phases minérales isolées ainsi que pour produire un échantillon fritté à partir de déchets bruts. Néanmoins, les expérimentations en autoclave n'ont pas été réalisées faute de temps et de disponibilité des appareils (déménagement de la salle autoclaves à l'ENS). Nous avons cependant synthétisé une céramique frittée à haute température dont le détail est présenté dans le chapitre IV.

2. Techniques expérimentales de caractérisations

2.1. Caractérisation chimique

2.1.1. La résistance chimique

L'une des rares méthodes applicables pour déterminer l'immobilisation des différents ions de métaux lourds est le test de lixiviation qui permet de déterminer la stabilité et l'efficacité d'immobilisation chimique, ainsi que le mécanisme et la cinétique d'immobilisation des métaux toxiques dans des matrices. Le « lessivage » peut être défini comme la dissolution d'un constituant soluble à partir d'une phase solide dans un solvant. La lixiviation va donner une information concernant l'efficacité d'immobilisation des métaux lourds. Pour l'application à des matériaux contenant des métaux lourds, il est primordial que ces derniers ne se relâchent pas facilement comme c'est le cas par exemple pendant les pluies acides qui peuvent causer un danger pour la santé humaine et pour l'environnement.

En France, différents tests de lixiviation sont employés selon l'application. Le test de lixiviation réglementaire dans le domaine des déchets, utilisé en France est défini selon le protocole de la norme X31-210. Un autre test de lixiviation pour les métaux lourds dans le secteur routier en cas d'utilisation de MIOM est défini par le protocole NF CEN/TS 144405, NF X31-210 ou NF EN 12457-2.

Au cours de ces travaux, nous avons choisi d'employer le test le plus utilisé au monde sur des matrices de stockage pour des déchets non radioactifs. La norme de lixiviation de Toxicity Characteristic Leaching Procedure (ci-après dénommée TCLP) pour la définition des déchets dangereux industriels est promulguée par le droit de l'environnement des Etats-Unis (United States Environmental Protection Agency, USEPA). Ce test, utilisé sur un matériau granulaire, a été principalement conçu pour surveiller les caractéristiques de lixiviation de déchets dans les eaux souterraines, qui peuvent apparaître sur un site d'enfouissement.

Le lixiviat est composé de 5,7 ml d'acide acétique (CH_3COOH – pureté de 99,5%) dilué avec 994,3 ml d'eau déionisée. Cette solution liquide atteint l'acidité de $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$. Le pH a été mesuré avec un pH mètre KO-6000 qui mesure le pH avec des électrodes de référence. Ensuite l'échantillon a été plongé dans cette solution (dans l'éprouvette) dont la masse est égale à 20 fois celle de l'échantillon. Le rapport de liquide/solide est de 20 litres / 1 kg. Ce test n'est pas statique mais mobile. Le récipient (tubes à centrifuger, 29 x 115 mm, 50ml) avec le mélange est hermétiquement fermé et subit une rotation de 360° avec une vitesse de 20 à 40 rpm dans un mélangeur rotatif PTR-35 GRANT-BIO (Figure II-4) pendant 20 heures. Le contenu des éprouvettes a ensuite été filtré afin d'obtenir d'une part l'échantillon, et éventuellement les déchets poudreux, et d'autre part le lixiviat.



Figure II-4 : Mélangeur rotatif PTR-35 GRANT-BIO pour procéder le test TCLP

Ensuite, nous analysons les interactions chimiques par l'analyse d'ICP-AES (Spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif) pour détecter les traces des éléments. Les résultats des métaux lourds lixiviés ont été comparés aux limites imposées par la loi. Pour le plomb la limite est 5 mg/l et pour le Cd la limite est 1 mg/l. Ces deux métaux ont été les plus importants dans notre recherche car les plus présents dans les résidus d'ordures ménagères. L'analyse de la composition chimique du lixiviat par ICP-78000 permet donc de déterminer les masses des métaux lourds libérés par la matrice. Les limites de lixiviation sont indiquées dans le Tableau II-1. Les valeurs sont données en ppm.

Le restant solide d'échantillon est, dans la majorité des cas, enrobé dans une résine époxy pour l'observation des impacts de la lixiviation sur la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB).

Elément	Cu	Cr	Pb	Cd	Ba
Limites	15,0	5,0	5,0	1,0	100

Tableau II-1 : Limites selon les standards TCLP (en mg/l, selon TCLP (2001))

2.1.2. Spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (ICP-AES)

L'analyse par ICP-AES a été faite pour la détermination de la résistance chimique c'est-à-dire pour analyser les métaux lourds relâchés par une matrice solide. C'est une méthode multi-élémentaire. La technique d'ICP-AES est également utilisée pour identifier les métaux lourds contenus dans des résidus d'incinération par la méthode de fusion alcaline.

Cette technique permet de trouver des traces d'éléments dans des échantillons. L'émission atomique utilise la propriété des atomes de passer d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur en émettant un rayon lumineux à une longueur d'onde spécifique, qui passe d'un état excité à un état stable.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

L'échantillon est amené au nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique. De l'argon est injecté dans le nébuliseur. Cela permet à l'échantillon de passer de l'état liquide en aérosol. Seules les gouttelettes d'une taille inférieure à 10 μm qui ne sont pas éliminées par la gravité sont véhiculées vers la torche. Le gaz arrive de la torche où il est confiné dans un tube de quartz. Les échantillons sont injectés sous forme d'aérosols dans le plasma. Ils sont dissociés et partiellement ionisés sous l'effet des hautes températures. La source utilisée est un plasma généré par couplage inductif. Un plasma est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé. Il est constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). Dans notre cas, nous avons utilisé l'argon. L'aérosol excité par le plasma émet des raies spectrales ou faisceaux lumineux. L'intensité de ce faisceau est détectée sur le principe de détection des photons (proportionnelle à la concentration de l'élément à doser). Nous utilisons un réseau optique pour séparer les différentes longueurs d'onde émises, et un photomultiplicateur pour mesurer l'intensité lumineuse.

Nous avons utilisé un spectromètre installé à l'Université nationale de technologie (National Taipei University of Technology, NTUT) de Taipei à Taiwan. Il s'agit d'un système SPS-7800 de Seiko Instruments Inc. (Figure II-5) dont l'erreur est de $\pm 1,0\%$. Le domaine d'analyse spectral se situe entre 180 et 440 nm (UV). La référence utilisée était CertiPUR 1.11355.0100 de MERC qui est un étalon de 23 éléments dans l'acide nitrique dilué (1000 mg/l : Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl et Zn).



Figure II-5 : L'appareil d'ICP-AES d'un système SPS-7800 de Seiko Instruments Inc.

Les échantillons analysés doivent être sous forme de solution sans particule pour ne pas boucher la voie d'entrée. La quantité minimale pour l'observation est de 50ml (de l'eau déionisée est ajoutée dans le cas de plus petites quantités).

2.1.3. Minéralisation (méthode de fusion alcaline)

La mise en solution des échantillons est effectuée par un mélange de 800 mg de tetraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) avec 100 mg d'échantillon. Le tetraborate de lithium est un

réactif d'attaque polyvalent pour la réduction de groupements variés. Le mélange est ensuite chauffé dans un four à résistance à 1000°C pendant 60 min dans un creuset en platine puis repris dans 200 ml d'acide nitrique 1N afin de réaliser une solution limpide susceptible d'être nébulisée. Quand le mélange est refroidi, le creuset est mis dans un récipient de 500 ml de volume avec 75 ml d'acide chlorhydrique (37%) et 75 ml d'eau déionisée. Nous chauffons le mélange autour de 80°C sur une plaque chauffante Wisestir MSH 20D avec agitation jusqu'à ce que l'échantillon soit dissout (environ 1 jour). Après nous ajoutons de l'eau déionisée jusqu'à 500 ml (=~350 ml). La solution peut être ensuite analysée par ICP-AES. Les résultats obtenus sont dans la partie 2.3.

2.1.4. Spectrométrie de Fluorescence (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative, c'est-à-dire qu'elle permet d'identifier la nature et la quantité des atomes qui sont présents dans l'échantillon (liquide, céramique, polymères) à l'exception des éléments très légers (H, B, Be, Li,..). Malgré tous ces avantages, la Spectrométrie de fluorescence X contrairement à la diffraction des rayons X ne permet pas d'accéder à la structure cristalline des matériaux.

Le principe de l'analyse est l'excitation d'échantillon avec un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayons X) en l'ionisant puis en analysant le rayonnement propre réémis par chaque échantillon.

Nous avons utilisé cette technique d'analyse pour déterminer la composition chimique des éléments majeurs (> 1 poids%) dans les déchets bruts utilisés dans notre étude (cf. §2.3.). L'appareil est de type X-MET5100 de Oxford (Figure II-6). Il est capable d'analyser la composition chimique avec des teneurs en éléments lourds (Al, Ti, Ni, Fe, Cu,..) ainsi qu'en éléments plus légers (Si, Mg ...).



Figure II-6 : La spectrométrie de fluorescence X-MET5100

2.2. Caractérisations structurales

2.2.1. Diffraction des Rayons X

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Cette méthode d'analyse, nous permet d'identifier la nature des matériaux élaborés. Le principe de fonctionnement de la mesure par diffraction des rayons X et l'exploitation possible des résultats sont expliqués dans ce paragraphe. La diffractométrie des rayons X est une méthode d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Elle identifie la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles ou céramiques ...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et avec des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Mais elle permet aussi de distinguer clairement des produits amorphes.

Dans notre étude nous avons transformé un solide d'un état amorphe à un état semi-cristallisé appelé vitrocéramique (cf. I.4.5.1). La transformation du verre en vitrocéramique est obtenue en chauffant les matériaux à des températures élevées. Nous utilisons cette méthode d'analyse pour voir l'état de la structure de nos échantillons.

Un solide cristallisé peut être décrit comme un empilement régulier de sphères rigides (ions ou atomes). La symétrie résultant de cet empilement se traduit par l'ensemble des nœuds situés sur un plan de l'espace plus ou moins dense (orientation dans l'espace). Les plans sont traditionnellement définis par leurs coordonnées « h k l » (dits indices de Miller) et sont désignés par ces trois nombres entiers. Ils diffractent un faisceau de rayons X incidents pour un angle θ_{hkl} défini par la relation de Bragg:

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

avec, d_{hkl} : distance inter-réticulaire (entre les plans atomiques); θ : l'angle d'incidence (dit de diffraction); n : l'ordre de diffraction et λ : la longueur d'onde du rayonnement (dans notre cas : $\lambda_{K\alpha 1Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$).

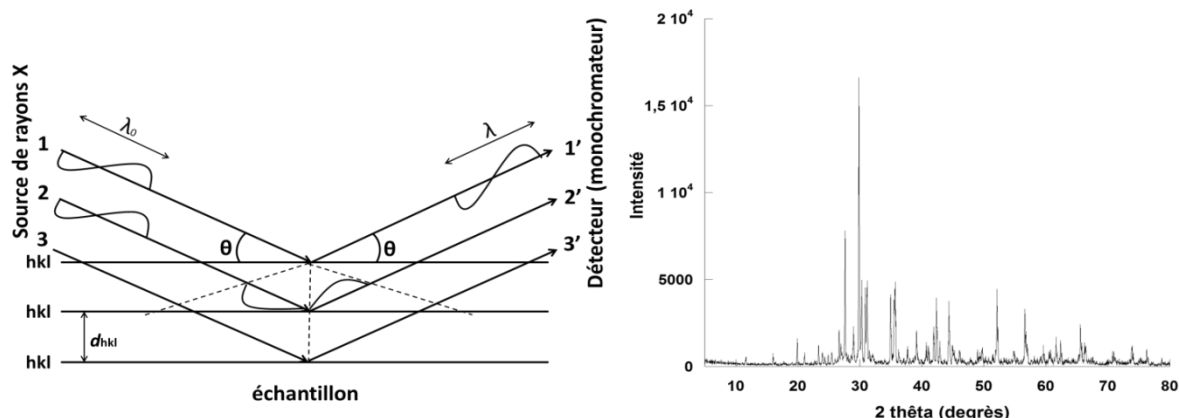


Figure II-7 : Schéma de principe d'analyse par diffraction des rayons X. et un exemple de diffractogramme

Un schéma du principe de la diffraction des rayons X est présenté sur la Figure II-7. Le mode classique de diffraction des rayons X est l'enregistrement du diffractogramme θ - 2θ (exemple illustré sur Figure II-7). La source fait un angle θ avec l'échantillon. Cet angle varie, ainsi que la position du détecteur qui se déplace à un angle 2θ par rapport au faisceau incident. La détection est effectuée en balayant le domaine angulaire 2θ avec un compteur. Le diffractogramme obtenu permet d'identifier la nature et la structure cristalline des phases présentes avec la détermination des paramètres réticulaires.

Tous les échantillons ont été analysés par un Diffractomètre des rayons X D8 ADVANCE BRUKER (Figure II-8) avec anode de cuivre et une période de 5 heures et 12 minutes avec radiation générée à 40 mA et 40 kV. L'appareil de diffractométrie est composé de son tube à rayons X, du monochromateur, d'un système de fentes, du porte-échantillon, du détecteur, d'une mémoire tampon et d'un générateur. Les conditions d'enregistrement ont été les mêmes pour l'ensemble des échantillons. Le balayage est de 5 à 80° en 2θ par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 5s. Nous obtenons un spectre entier présentant des pics d'intensité caractéristiques des différents plans réticulaires si le matériau est cristallisé. Si le matériau est amorphe en revanche il n'y a aucun pic et un signal très large, souvent observé aux bas angles. Le spectre (cliché de diffraction) expérimental est ensuite comparé aux bases de données Bruker ou Mincrust disponible en ligne sur le web. Cela permet ainsi d'identifier les différents pics caractérisant les composés cristallins. La préparation des échantillons pour cette analyse nécessite leur réduction en poudres fines et homogènes. Ces poudres, liées avec un peu d'éthanol, sont ensuite disposées sur des porte-échantillons circulaires en plastique ou sur des supports en silice. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

La diffraction des rayons X donne une information globale sur l'ensemble de l'échantillon. Il faut mentionner qu'au-delà de cinq ou six phases cristallines mélangées, il devient difficile de distinguer les différents pics et leurs attributions à chacune des phases cristallisées présentes.

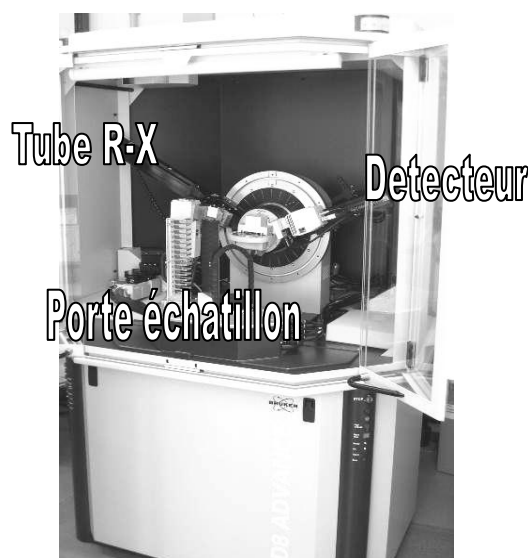


Figure II-8. : Diffractomètre des rayons-X D8 ADVANCE BRUKER

2.2.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Un Microscope Electronique à Balayage (MEB ou SEM en anglais) a été utilisé pour réaliser des images très détaillées des échantillons. Il s'agit d'un microscope à balayage Zeiss de type SUPRA 55V Pusing ultra-haute résolution FEG-SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscope) basé sur la technologie GEMINI® avec des analyses X grâce au système de détection associé (EDS ou EDX- Energy Dispersive X-rays) type X Flash 4010 de BRUKER montré sur la Figure II-9. Le MEB-EDX utilisé dans ces travaux appartient au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, Université Paris VI).



Figure II-9 : Microscope à balayage avec analyse en dispersion d'énergie des rayons X

Le principe de Microscopie à balayage est qu'un faisceau d'électrons (l'énergie du faisceau d'électrons peut varier de 5 à 30 keV) pénètre dans le matériau et interagit avec la matière dans un volume appelé poire d'interaction (Figure II-10). Cette zone est située en dessous de l'impact du

faisceau. Différents rayonnements sont réémis par le matériau et le microscope à balayage permet de récupérer les électrons secondaires et rétrodiffusés et permet de faire des cartographies X de tailles variables (du mm^2 au μm^2). Les clichés obtenus à partir des électrons secondaires sont plus sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que ceux obtenus à partir des électrons rétrodiffusés sont plus sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé et plus l'élément est lourd).

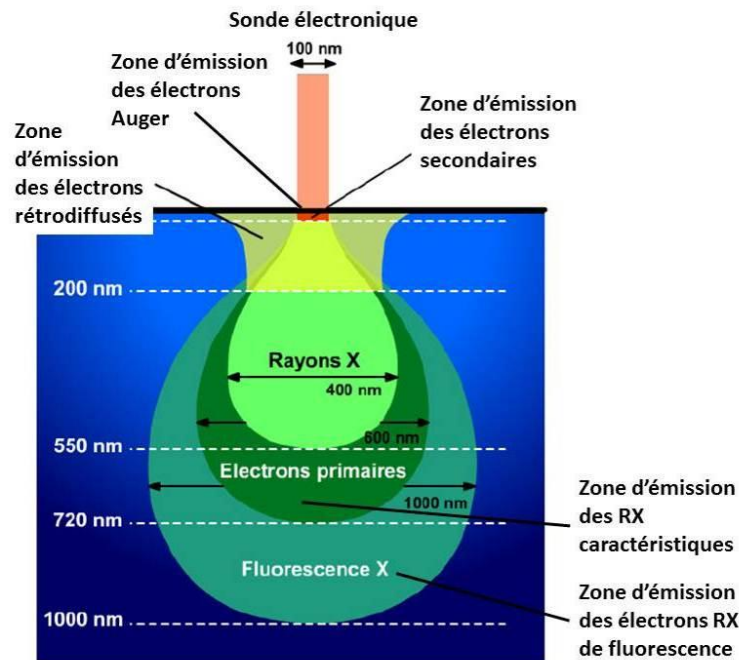


Figure II-10 : Volume d'interaction entre le faisceau d'électrons de quelques keV et le solide (figure partiellement extraite de la thèse de Karnis (2009))

L'analyse des rayons X en dispersion d'énergie (EDX), quant à elle, a permis de caractériser les couches d'altération sans trop pénétrer dans le volume. C'est une analyse quantitative de la composition chimique quand on utilise comme ici des standards comme références. La dispersion d'énergie des rayons X émis par les échantillons sous l'impact du bombardement électronique du MEB renseigne sur la nature des éléments présents dans la zone sondée et permet de déterminer précisément leur teneur. Ces rayons X correspondent à des photons émis lors des transitions de relaxation entre les couches électroniques internes des atomes excités par le faisceau d'électrons. En se désexcitant, ils émettent des photons X (énergie) caractéristique de chaque élément, qui sont analysés par une sonde. L'intensité d'émission est liée à la quantité d'éléments présents dans la poire d'analyse. La composition d'un échantillon est généralement déterminée en pourcentage atomique, avec une incertitude de 0,1 % sur les éléments lourds (tels que Pb, Cd) et de 0,25 % sur les éléments légers.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les images nous ont permis d'avoir une information générale sur la résistance chimique et le comportement mécanique (images des fractures et de la porosité) des matériaux, leurs états de densification et l'organisation générale des grains (texture). Afin d'établir une distribution des grains et leurs tailles, il est préférable d'avoir une surface polie. Les observations ont été réalisées sur des éclats d'échantillons mis en résine et polis successivement avec du papier de verre et de la pâte diamantée de 1 μm avant de les observer en microscopie. Une métallisation (au graphite) permet d'avoir une meilleure évacuation des charges. Ce type d'analyse a été réalisé sur les 3 types de matrices.

Les proportions des diverses zones dans une image ont été déterminées par nuance de couleur avec l'assistance de PAINT.NET. Nous pouvons connaître la taille des pixels pour chaque couleur et en connaissant la taille totale, nous calculons le pourcentage de représentation de chaque couleur. Pour déterminer les volumes il faut supposer que la couche en surface d'échantillon est la référence et représentative pour tout le corps d'échantillon.

2.2.3. Binoculaire

La surface des échantillons a été observée avec une loupe binoculaire (KL1500 electronic LEICA MZ6) à divers grossissements ($\times 16$, $\times 40$...) (voir Figure II-11). Le logiciel a permis l'enregistrement des images sur ordinateur. Cette étude a permis une approche qualitative de la texture et des effets thermiques.



Figure II-11 : Binoculaire KL1500 de Leica

2.3. Propriétés physiques

Les propriétés physiques ont été évaluées en fonction de la dureté Mohs, la porosité, l'absorption d'eau et la masse volumique qui a été mesurée par la méthode d'Archimède et dans certains cas la résistance à la rupture en flexion a également été mesurée.

2.3.1. Mesure de densité

La masse volumique dépend de la composition chimique et de l'arrangement des atomes dans la structure de l'échantillon.

Nous avons déterminé la masse volumique des solides en appliquant la formule suivante :

$$\rho = W_a \cdot \frac{\rho_{fl} - \rho_a}{0,99983 \cdot G} + \rho_a$$

où,

W_a le poids d'échantillon dans une atmosphère, exprimée en grammes

ρ_a la masse volumique de l'air dans des conditions normales (température 20°C et pression 101,325 hPa) = 0,0012 g/cm³

ρ_{fl} la masse volumique du liquide – selon la température T (en °C)

$G = W_a - W_{fl}$ la poussée hydrostatique, exprimée en grammes

Cette mesure est basée sur le principe de la poussée d'Archimède et est réalisée en utilisant une balance S-64 (Figure II-12b) de DENVER Instrument avec une précision de 0,1 mg. Les échantillons mesurés pèsent environ 1,5g ce qui fait une incertitude relative de 0,007% (négligeable). Avant chaque série de mesures, nous avons vérifié la fiabilité et la précision de l'appareil par l'évaluation d'un matériau pur (molybdène) dont la densité est connue. L'écart entre la valeur fournie et la valeur mesurée est de 1,5%. Chaque mesure a été effectuée plusieurs fois, puis moyennée afin d'obtenir des résultats plus fiables.

Pour déterminer les propriétés physiques pendant le stage à Taiwan, nous avons utilisé une balance Electronic densimètre SD 200L (Figure II-12a) avec densitomètre intégré et de l'eau distillée comme liquide d'immersion. Sur cette balance nous pouvons mesurer la masse volumique, le coefficient d'absorption et la porosité.



Figure II-12 : a- Electronic densimeter SD 200L; b- balance S-64 de Denver Instrument

2.3.2. Porosité + Coefficient d'absorption de l'eau

Pour mesurer la porosité et le coefficient d'absorption d'un échantillon, il faut commencer par déterminer la masse alors que chacun de ses pores est rempli d'eau. Pour arriver à cette condition, l'échantillon est immergé dans de l'eau à une température de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 1h. Nous mesurons ensuite la masse d'échantillon immergé dans l'eau (W_1) et sa masse hors de l'eau (W_2). L'échantillon est ensuite placé en étuve pendant 24 heures à 100°C afin d'obtenir un matériau parfaitement sec avec une masse stable (W_3). La porosité et le coefficient d'absorption sont calculés respectivement à l'aide des équations suivantes :

$$P_{\%} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \cdot 100$$

$$A_{\%} = \frac{W_2 - W_3}{W_3} \cdot 100$$

L'observation des pores a été mise en œuvre par MEB. Ici, deux types de pores peuvent être décrits selon le classement de Schoeller (1961). Schoeller distingue deux catégories de pores: les porosités ouvertes (pénétrants) composées de vides connectés à la partie extérieure du matériau qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux ; et les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau.

Les tailles de pores peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique. Schaefer (1994) a publié la nomenclature relative à la taille des pores présentée dans le Tableau II-2 (Schaefer, 1994).

Diamètre des pores	Classe	Etat de l'eau
< 0,2 µm	Microporosité	Eau de rétention exclusivement
0,2 à 5000 µm	Mésoporosité	Eau capillaire et eau gravitaire
> 5000 µm	Macroporosité	Eau gravitaire dominante

Tableau II-2 : Le classement de la porosité selon le diamètre des pores (Schaefer, 1994)

La porosité est une des propriétés les plus importantes pour des matériaux de construction, car elle peut affecter la résistance à l'abrasion, la densité ou la résistance mécanique du corps de la construction.

2.3.3. Résistance à la rupture en flexion

Pour certains échantillons de géopolymères, nous avons déterminé la résistance à la rupture en flexion trois-points avec un appareil Testometric D220 (Figure II-13). Pour déterminer la résistance, il faut avoir l'exacte dimension de l'échantillon (4,5 x 1,5 x 1,0 cm³). L'échantillon est placé sur le support. La vitesse de mise en charge a été fixée à 3 mm/min jusqu'au moment où l'échantillon a montré le premier signe de rupture. La force appliquée par le poids est calculée par la formule suivante :

$$S = \frac{3 \cdot P \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

où S est la contrainte (MPa), P est la charge à la rupture (N), l est la distance entre les deux points d'appui (mm) et b et h sont des dimensions d'échantillon (mm).

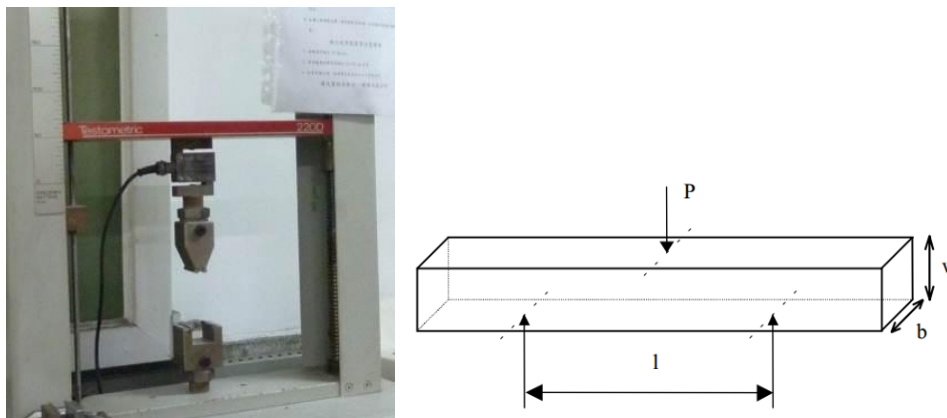


Figure II-13 : Testometric D220 et principe d'une éprouvette de résistance en flexion trois-points

2.3.4. Dureté

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

La dureté des échantillons a été évaluée selon de dureté de Mohs. Pour les matériaux de construction, il n'existe pas de norme référence quant à la dureté des matériaux. Nous utiliserons l'échelle de dureté de Mohs pour estimer cette dureté. Cette échelle est utile pour l'identification des matériaux.

La dureté d'un minéral correspond à sa résistance à se laisser rayer. L'évaluation de la dureté est la réponse à un stress par une structure cristalline. Dans le Tableau II-3, nous donnons les différentes duretés des minéraux standards. Ces minéraux sont classés sur une échelle allant de 1 (très doux) à 10 (très dur). Parce que l'échelle de Mohs est une échelle relative, la différence entre la dureté du diamant et d'un corindon est beaucoup plus grande que la différence de dureté entre la calcite et le gypse.

Le principe de détermination de la dureté est de gratter l'échantillon avec un minéral de dureté connue plus faible. Si l'échantillon a laissé une marque dans le minéral, nous essayons avec un minéral de dureté plus grande. Dès qu'il ne raye plus le minéral de dureté supérieure, on peut conclure sur sa dureté. Des demis sont utilisés pour l'entre-deux notes de dureté.

Dureté	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Minéraux	Talc	Gypse	Calcite	Fluorite	Apatite	Feldspath	Quartz	Topaze	Corindon	Diamant
	Rayés par l'ongle	Rayés par une pièce en cuivre	Rayés par la lame d'acier	Rayent le verre						

Tableau II-3 : Dureté des roches selon l'échelle de Mohs prises comme des références

2.4. Caractérisation des déchets bruts

Ce paragraphe présente tout d'abord les analyses chimiques puis les propriétés physiques et l'étude minéralogique.

Les propriétés des résidus d'incinération des ordures ménagères sont dues principalement à la composition des déchets brûlés. La composition des déchets solides municipaux varie dans le temps et selon les pays, en raison des différences de mode de vie et selon leurs traitements. La composition est également dépendante des technologies de combustion, y compris l'équipement de combustion et le système de dépoussiérage.

Dans cette thèse, nous avons utilisé les résidus d'épuration de fumées et les mâchefers d'incinération des ordures ménagères provenant de France (Saint Thibault des Vignes) et de Taïwan (Beitou). Taiwan est un pays qui produit 2 millions de tonnes de REFIOM par an (Cheng

et al, 2002), ce qui est 40 à 200 fois plus que la production d'un incinérateur européen ordinaire (10000-60000 tonnes/an) (Romero et al, 2000) et ils ont des méthodes de traitement de déchets plus avancées.

L'incinérateur de Beitou (Taïwan) traite principalement les déchets urbains et il est capable de brûler 1800t/jour. C'est presque quatre fois la quantité qui peut être incinérée par l'incinérateur de Saint Thibault des Vignes (480t/jour) qui traite des déchets urbains et semi-ruraux. Cette capacité d'incinération est liée à la quantité des déchets produits mais aussi au manque d'espace car l'île de Taiwan est fortement peuplée. Tandis que Saint Thibault des Vignes englobe 30 communes (270 000 habitants), l'incinérateur à Beitou incinère les déchets produits par la ville de Taipei (environ 2,5 millions hab.). La priorité de Taïwan est donc l'incinération des déchets, suivis par un recyclage des résidus d'incinération.

En connaissant les propriétés des cendres, nous pouvons sélectionner la manière la plus appropriée pour leur utilisation et mieux comprendre leur comportement pendant les réactions.

Les propriétés des cendres peuvent être séparées en deux parties : les propriétés physiques et les propriétés chimiques. Afin de choisir la méthode la plus appropriée pour le traitement ou la demande de tout résidu, il est important de connaître ses principales caractéristiques, les propriétés chimiques notamment. Par exemple pour de nombreuses applications, en particulier la céramique et la vitrocéramique, il est important de connaître les quantités d'espèces d'oxydes. Pour la synthèse des géopolymères il est aussi important de connaître les tailles des particules pour avoir une idée de la surface qui va réagir (cf. I.4.5.3).

2.4.1. Observations générales

Des propriétés physiques, nous avons examiné la distribution granulométrique, la quantité d'eau et la microstructure par diffraction des rayons X.

Les Figure II-14 et Figure II-15 sont des photographies de résidus. A l'œil nu, nous pouvons observer leur couleur, ce qui nous permettra d'observer les premiers signes de distinctions dans leur composition chimique ou dans le processus de combustion. Les REFION d'origine française sont nettement plus sombres que les REFION de Taïwan. Les deux poudres sont très fines. La cendre de Taïwan est jaunâtre, ce qui pourrait indiquer un état d'oxydation différent des composantes chimiques.

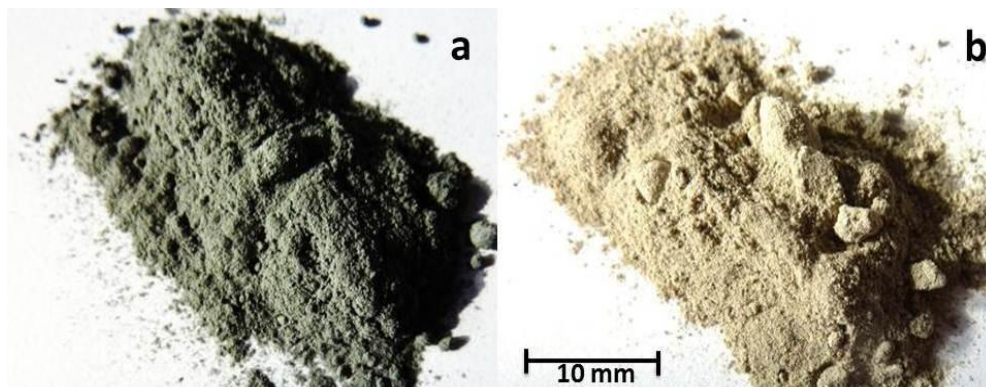


Figure II-14 : a-REFIOF Français b-REFIOF Taiwanais

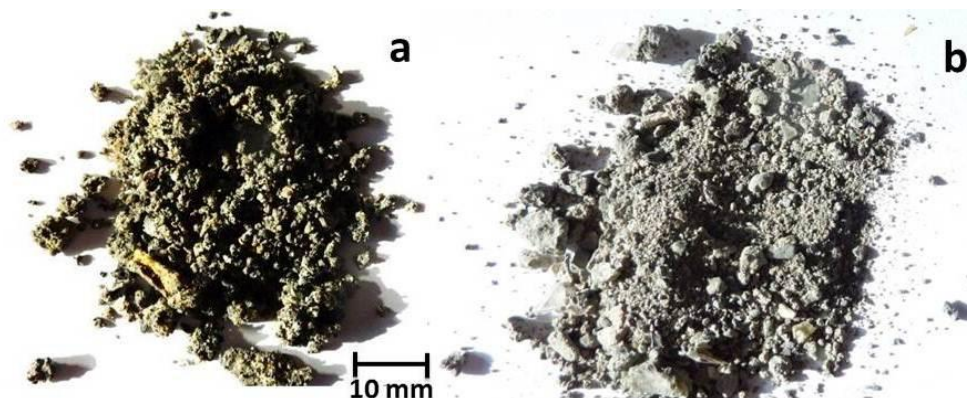


Figure II-15 : a-MIOF Français b-MIOF Taiwanais

Les MIOF sont constitués de particules de tailles très variables. Les mâchefers de Beitou sont gris et semblent plus homogènes que les mâchefers de Saint-Thibault des Vignes qui ont une teinte noir-brun avec de nombreuses parties imbrûlées, des morceaux d'alliages, des éclats de verre et des fragments de céramique. Lorsque nous l'avons broyé, nous avons trouvé un bout de métal doré, que l'on a analysé par XRF. Il s'agissait de métaux (Zn-Cu-Fe) liés à un silicate.

2.4.2. Granulometrie

La surface de contact (surface spécifique) des REFIOF et des MIOF joue un rôle très important, particulièrement pour la réactivité avec une phase liquide dans le cas des géopolymères. Plus la surface spécifique est grande, plus les grains sont fins et de granulométrie homogène donc, plus grande sera la réactivité chimique de ces poudres.

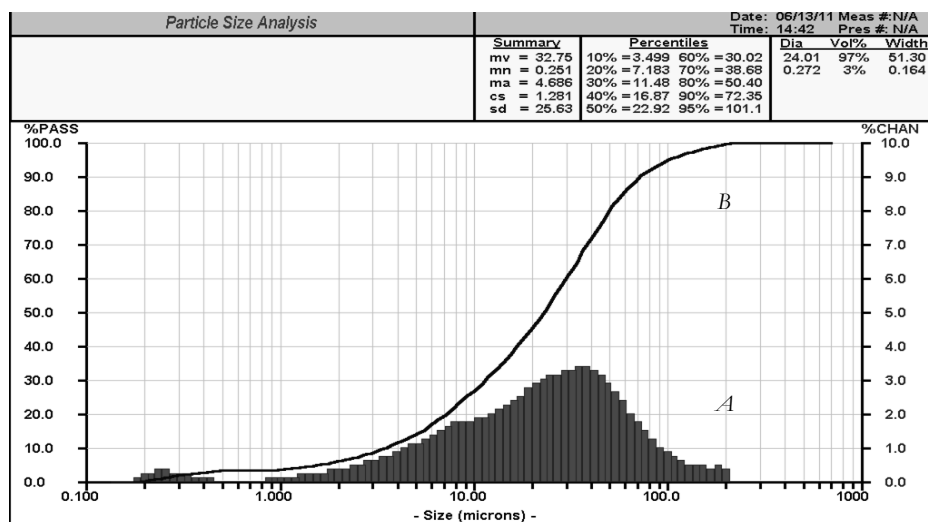
L'analyse granulométrique a été réalisée avec un Microtrac X100 ASVR (Figure II-16) dans le laboratoire à Taiwan. L'échantillon analysé était sous forme de poudre mélangée avec une petite quantité d'eau et de NaPO_4 puis placée dans un bac à ultrasons pendant 20 min, pour rendre la poudre homogène. Des diagrammes de tailles de particules dans les résidus sont donnés dans les Figure II-17. à la Figure II-20.



Figure II-16 : Microtrac X100 ASVR

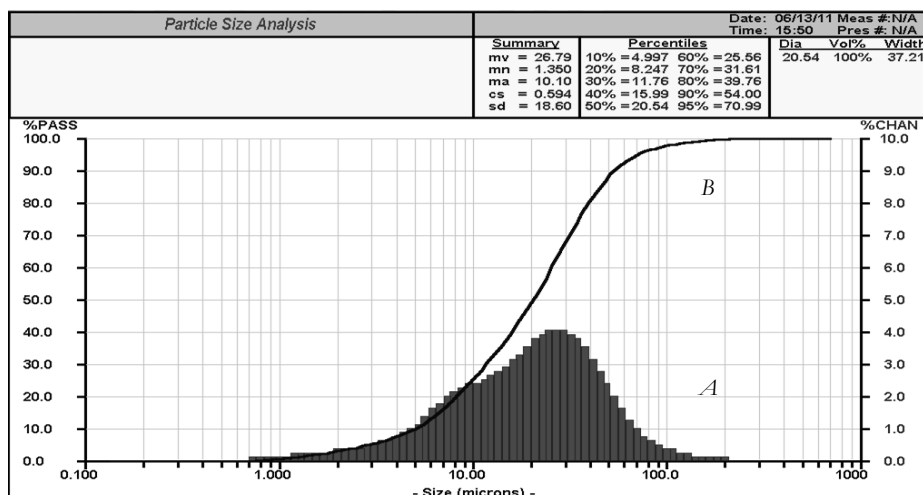
Les deux graphes « A » et « B » sur chaque figure montrent la distribution de la taille des particules des résidus d'incinération. Sur ces figures, le graphique « A » montre la distribution granulométrique en pourcentage de volume dans l'intervalle, tandis que le graphique « B » montre la distribution granulométrique en pourcentages volumiques cumulés.

Les REFIOM provenant de Taiwan contiennent des particules avec des tailles inférieures de 40 microns pour 80% (avec taille maximale de 71 μm) de toutes les particules et avec une surface spécifique des particules de 0,594 m^2/cm^3 . Les REFIOM de France ont une plus grande variété de tailles allant jusqu'à une taille de 101 microns avec 80% des particules au-dessous de 50 microns. La surface spécifique est de 1,26 m^2/cm^3 . Elle est deux fois supérieure à celle des REFIOM de Taiwan. Cela pourrait être plus favorable à la production des géopolymères.



A : la distribution granulométrique en pourcentage de volume ; B : la distribution granulométrique en pourcentage volumique cumulés

Figure II-17 : Distribution de tailles de particules – REFIOM de Saint Thibault, France



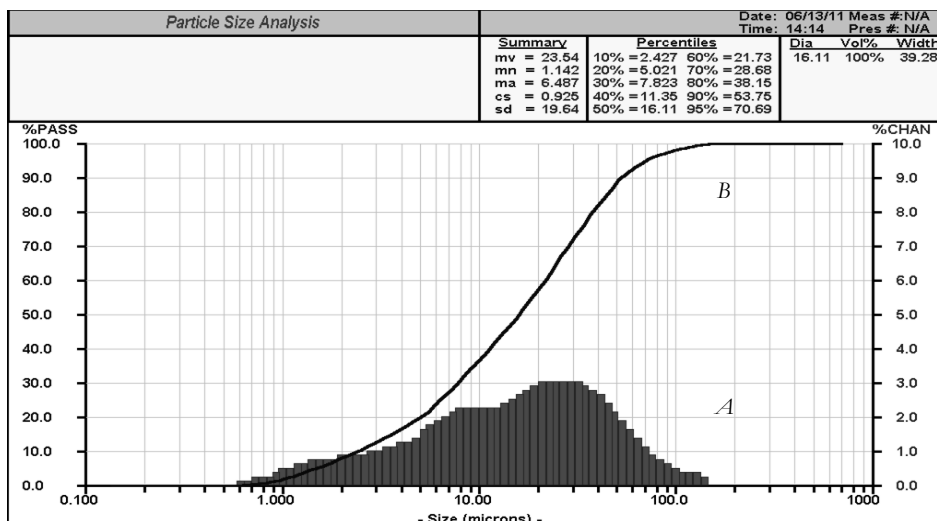
A : la distribution granulométrique en pourcentage de volume ; B : la distribution granulométrique en pourcentage volumique cumulés

Figure II-18 : Distribution de tailles de particules – REFION de Beitou, Taiwan

Les deux MIOM ont été analysés après broyage mécanique. La distribution granulométrique était plus irrégulière comparativement aux REFION. 80% des particules des MIOM de France sont inférieures à 38 microns avec une surface spécifique de $0,93 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. C'est inférieur à la taille et à la surface spécifique des REFION de France. Suivant les proportions, cela pourrait avoir des conséquences sur la réactivité alcaline des résidus. Les MIOM de Taiwan ont des tailles de particules jusqu'à 40 microns (pour 80%). Malgré des broyages différents, c'est équivalent à ce qui a été trouvé pour les MIOM de France. La surface spécifique est la plus grande de tous les résidus, soit $1,35 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

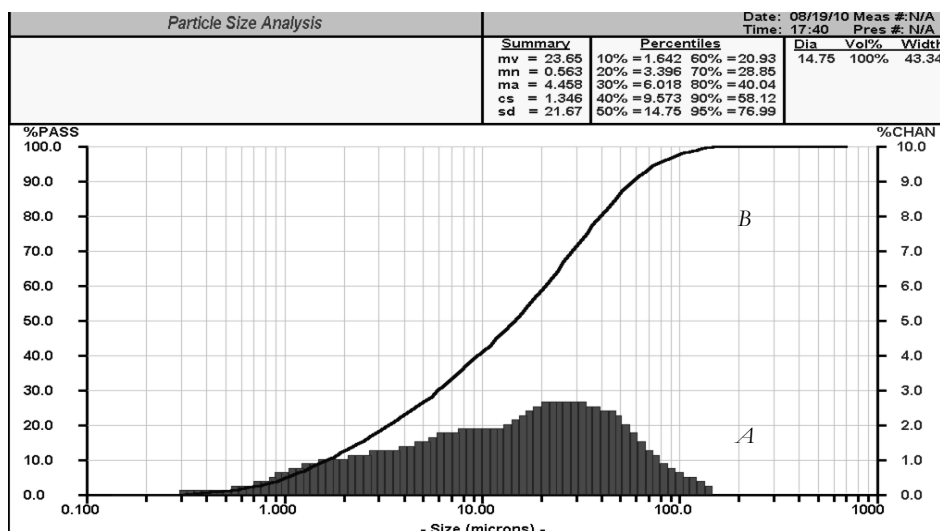
Du point de vue de la réactivité de la dissolution, le meilleur résultat est obtenu pour la composition des REFION provenant de France. Pour la production de vitrocéramiques et céramiques frittées, il est important d'avoir des poudres très fines pour un maximum d'homogénéité. Tous les résidus ont majoritairement des tailles inférieures à 50 microns, ce qui est suffisamment fin pour nos expériences.

Comme nous pouvons l'observer à partir des images obtenues par microscopie à balayage sur des échantillons des géopolymères, la forme des particules est principalement sphérique (voir photo Figure V-26 dans le chapitre sur les Géopolymères).



A : la distribution granulométrique en pourcentage de volume ; B : la distribution granulométrique en pourcentage volumique cumulés

Figure II-19 : Distribution de tailles de particules – MIOM de Saint Thibault, France



A : la distribution granulométrique en pourcentage de volume ; B : la distribution granulométrique en pourcentage volumique cumulés

Figure II-20 : Distribution de tailles de particules – MIOM de Beitou, Taiwan

2.4.3. Composition chimique

Les analyses chimiques sont principalement axées sur la teneur des éléments majeurs, la concentration des métaux lourds, la concentration de chlore et sur la lixiviation. Les compositions chimiques des REFION et des MIOM de Saint Thibault des Vignes en France et de Beitou à Taiwan ont été déterminées par spectroscopie de fluorescence X ou par MEB-EDX.

2.4.3.1. REFION

La composition des éléments principaux des REFION est détaillée dans le Tableau II-4. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons bruts. Les compositions des deux REFION produits dans les deux pays sont assez différentes. Les principaux éléments des deux REFION

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

sont Ca, Si, Al et Fe. Selon la classification de “ American Society for Testing and Materials (ASTM C618-92a, 1994) “, les deux sont des résidus de classe C. La classe C est caractérisée par une composition de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 70\%$ des produits et par une concentration en CaO élevée (au-dessus de 46 poids%). Le REFION class C est pauvre en silicates (présents principalement dans les produits en verre). Le manque de verre dans les produits ménagers signifie la récupération et le traitement séparé de cette matière. Nous estimons qu'à l'avenir il y aura beaucoup de pays avec des REFION de classe C. Aujourd'hui, les REFION riches en calcium sont, par exemple en Espagne (Gines et al, 2009), en Italie (Andreola et al, 2008), où le tri des déchets en verre est plus efficace, mais aussi dans les endroits qui utilisent plus de plastique que de verre à cause du prix ou du manque de ressource (quartz) comme en Chine (Pan et al, 2008).

N.D. : Non détecté ; * Karnis, 2009

% massiques moyens	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO ₂	SrO	ZnO	Na ₂ O	MgO	CuO	PbO
REFION, France	47,2 *	6,6	8,2	13,7 *	N.D. *	1	2,5 *	2,6 *	N.D.	N.D.	9,7	0,7	3	0,4	3,9
REFION, Taiwan	46,9	5,9	11	5,1	6,6	11,8	4,6	2,8	0,5	0,4	3,2	N.D.	N.D.	0,5	0,65
Littérature (min/max) [1-10]	4,4 -	0,5 -	5,5 -	0,8 -	0,5 -	1,2 -	0 -	0 -	0 -	N.D.	0 -	0 -	0,2 -	0 -	0 -
	45,4	9,8	57,5	31,4	5,3	14,4	3,1	3,1	0,2		2,3	5,8	5,4	0,3	0,6

[1] Abmari et al., [2] Andreola et al., 2008 [3] Cheng et al., 2011 [4] Del Valle-Zermeno et al., 2012 [5] Gines te al., 2009 [6] Ma et al., 2013 [7] Pan et al., 2008 [8] Rickard et al., 2012 [9] Vu et al., 2012 [10] Yılmaz, 2012

Tableau II-4 : Analyse XRF et EDX des REFION de Saint-Thibault des Vignes en France et de Beitou à Taiwan (poids %)

L'analyse pour la détermination de la composition chimique des REFION français a déjà été faite pendant la thèse de A. Karnis (2009). Elle a transformé les cendres en état vitreux pour ensuite les observer et les analyser au microscope électronique à balayage (MEB-EDX). Nous avons effectué en complément l'analyse semi-quantitative par XRF qui permet d'obtenir une information sur la présence d'éléments de traces non décelables au MEB-EDX comme CuO, K₂O etc. Malgré la perte importante pendant la synthèse du verre (42% du poids), nous avons décidé de prendre en compte les résultats des composants principaux (marqués avec un astérisque), car l'analyse du REFION Français par XRF a montré un excès irréal de K₂O, dû

probablement à une mauvaise calibration de l'appareil. Les REFIOM utilisés au cours de cette thèse sont des sources en calcium vraisemblablement avec une composition majoritairement à base de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou calcite (CaCO_3). Les REFIOM de Taiwan ont des petites teneurs en SiO_2 ce qui nécessiterait un enrichissement en silicate en cas de synthèse de géopolymères (en ajoutant par exemple Na_2SiO_3). La différence entre les deux REFIOM est la teneur en oxydes de métaux. Le REFIOM de Taiwan contient plus de Fe, Ti et Zn. Cela est probablement dû à une pratique de tri des déchets d'équipements électriques et électroniques moins bien rigoureuse à Taiwan qu'en France où les déchets d'équipements électriques et électroniques (qui sont la source pour des métaux) sont obligatoirement traités séparément des ordures ménagères.

Les pourcentages massiques d'oxyde d'aluminium apparaissent dans nos analyses dans les valeurs basses de la gamme des données présentées dans la littérature. Cette effet est typique des REFIOM riche en calcium (Gines et al., 2009 ; Pan et al., 2008). Au contraire dans la littérature, nous trouvons souvent une teneur en calcium plus basse que dans nos résidus. En comparaison avec les autres pays (Belgique, Espagne, Etats Unis), les REFIOM de Taiwan confirment la plus grande concentration en oxydes de métaux lourds, ce qui peut être expliqué par un manque de tri des ordures ménagères (OM).

2.4.3.2. MIOM

Les oxydes des MIOM des deux pays sont répertoriés dans le Tableau II-5. Les deux mâchefers sont riches en calcium et ont un partage en silicates similaire. La teneur en oxyde d'aluminium est moins marquée que dans le cas des REFIOM. Les MIOM de Taiwan présentent, comme dans le cas des REFIOM, une teneur plus forte en oxydes de Fe Ti, Cu et Zn. Le MIOM de Taiwan est beaucoup plus riche en oxyde de fer contrairement aux REFIOM de Taiwan.

Les MIOM ont été comparés à 7 différentes compositions des MIOM indiqués dans la bibliographie. Comme mentionné précédemment, la composition dépend de nombreux facteurs et peut beaucoup varier. Plusieurs sources bibliographiques montrent une différence de composition entre les REFIOM et les MIOM d'une même provenance. Quand les REFIOM sont riches en calcium, les MIOM sont riches en silicates (Andreola et al., 2008 ; Gines et al., 2009). Ce fait n'est pas validé pour les MIOM utilisés dans cette thèse qui sont riches en calcium. La composition des MIOM de France est proche de celle de Taiwan à l'exception de P_2O_5 qui est un peu plus élevée pour les MIOM de Taiwan. La concentration de pentoxyde de phosphore est relativement liée aux métaux car P_2O_5 est abondamment utilisé dans la métallurgie. La teneur en métaux dans les MIOM de Taiwan est élevée. Bien que la teneur en oxyde de sodium puisse varier dans les MIOM riches en Ca de 5 à 13 poids% et celle en oxyde de magnésium de 2,2 à 2,3 poids% (Pan et al., 2008), le MgO et le Na_2O n'ont pas été détectés dans les MIOM analysés. La

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

non détection de ces deux composants pourrait être due soit à une mauvaise calibration de l'appareil, soit au fait qu'ils ne soient pas présents dans les OM.

Average %	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO ₂	SrO	ZnO	CuO
MIOM, France	49,8	5,7	28,4	4,5	2,5	3,2	1,8	2,8	0,2	N.D.	0,9	0,5
MIOM, Taiwan	38,6	16,8	24,6	6,5	2,1	1,5	2,1	5,1	0,5	0,4	1,4	0,75
Littérature min/max [3,6,8,9,10,11,12]	7,6 - 50,3	4,4 - 12,2	13,4 - 59,6	2,6 - 18,6	0,9 - 2,3	0 - 0,6	0 - 1,5	0 - 3,1	0,2	0,9	0 - 0,6	N.D.

N.D. : Non détecté

[2] Andreola et al., 2008 [4] Del Valle-Zermeno et al., 2012 [5] Gines te al., 2009 [7] Pan et al., 2008 [9] Vu et al., 2012 [11] Li et al., 2012 [12] Schabbach et al., 2012

Tableau II-5 : Analyse XRF des MIOM de Saint-Thibault des Vignes en France et de Beitou à Taiwan (poids %)

Les teneurs en métaux lourds dans les MIOM étudiés sont principalement de l'ordre du ppm (un milligramme par kilogramme). Leurs quantités justifient l'éventuel l'impact environnemental en cas d'utilisation des déchets bruts. La problématique est de savoir si ces métaux seront mobilisés lors de la mise en œuvre de la matrice. Nous avons analysé les MIOM en même temps que les REFION même si les MIOM sont supposés avoir de très faibles teneurs en éléments toxiques.

Nous nous sommes limités à la détermination de la concentration des éléments suivants : le plomb (Pb), le chrome (Cr) et le cadmium (Cd). Ces éléments ont été choisis car ils sont présents pour la plupart en grandes quantités dans les REFION et ils représentent un risque écotoxicologique réel. Afin de connaître les éléments en traces présents et leurs concentrations nous avons utilisé la méthode de fusion alcaline, illustrée dans la partie 2.1., suivie par l'analyse de spectrométrie d'émission plasma (ICP-AES).

Les valeurs mesurées se sont révélées très faibles. Le Tableau II-5 compare les résultats des microanalyses réalisées sur les REFION et les MIOM. Les résultats des REFION provenant de France ont été comparés aux résultats obtenus par A. Karnis (2009) qui a suivi le protocole défini par le CEA de Saclay. Le protocole réside en la minéralisation de poudre et ensuite l'analyse par un spectromètre de masse (Thermoelectron X7). L'étalonnage a été fait avec un standard qui présente les concentrations en cadmium et en plomb (Coal Fly Ashes 2689 du National Institute of Standards and Technology dans le Maryland). En raison d'une mesure très rigoureuse et d'une incertitude d'analyse réalisée par A. Karnis (2009) très faible (0,633 %), nous avons décidé de ramener toutes les proportions relatives de Pb, Cd et Cr entre REFION (de France), MIOM (de France), REFION (de Taiwan) et MIOM (de Taiwan), en utilisant les analyses de Karnis comme standards.

Dans le REFION fourni par Novergie-SUEZ, A. Karnis a trouvé 1927 ppm de plomb ce qui est un peu moins important par rapport à la valeur trouvée pour le plomb dans le REFION de Taiwan. La quantité de cadmium dans les deux REFION, est très différente. Le REFION de France contient seulement 149,2 ppm de cadmium quand le REFION de Taiwan contient 6059 ppm de cadmium. Les deux métaux lourds n'ont pas été détectés dans les MIOM analysés. Le chrome est présent dans les deux REFION avec une concentration d'environ 300 ppm. Ce chrome provient principalement de produits en verre car c'est un agent de coloration utilisé dans la fabrication du verre.

Les mesures sont ici comparées aux teneurs des métaux lourds de REFION indiqués dans la littérature (Nowak et al., 2013 ; De Boom et al., 2012) afin de les évaluer par rapport à d'autres pays. De manière globale, les teneurs en éléments se situent dans la tranche moyenne des gammes de la littérature, notamment en ce qui concerne les teneurs en chrome et en plomb. La teneur de REFION de Taiwan en cadmium est largement supérieure aux analyses publiées.

	REFION Saint-Thibault, France (Karnis, 2009)	REFION Beitou, Taiwan	REFION (Nowak et al., 2013 / De Boom et al., 2012)	MIOM Saint-Thibault, France	MIOM Beitou, Taiwan
Cd	149	6059	N.D./350	N.D.	N.D.
Cr	315,5	352,3	190-260/500	N.D.	N.D.
Pb	1927	2905	400-3580/4500	845	29,5

N.D. : Non détecté

Tableau II-6 : Concentrations en métaux lourds analysées dans les déchets bruts (ppm)

Pour comparer les résultats de lixiviation obtenue pour les matrices à base des REFION, qui se sont montrés être riches en éléments toxiques, nous avons procédé à un test TCLP. Dans le Tableau II-7 sont présentés les principaux résultats.

	REFOM Saint-Thibault, France	REFION Beitou, Taiwan
Cd	0,6	24,4
Cr	253	282
Pb	13	19,6

Tableau II-7 : Concentrations en métaux lourds analysées dans les déchets bruts après lixiviation TCLP (ppm)

Un autre élément chimique analysé séparément est le chlore. Le chlore est un élément indésirable dans le domaine de la construction en raison de la corrosion de matériaux armés (Obla, 2008). Le chlore et ses composées présents dans les REFION sont principalement sous forme de chlorures alcalins très solubles qui proviennent des réactions de neutralisation des fumées acides (KCl, CaCl₂.xH₂O et NaCl) (Wang, 2001).

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Ces teneurs ont été obtenues par la méthode « Chlorid content examination law CNS 13407 », qui est basée sur le mélange de 1g d'échantillon avec 750 ml d'eau distillée et si besoin est ajouté du Na_2CO_3 pour atteindre un pH 10. Le pH des résidus mélangés avec l'eau n'a pas dépassé 10 sauf pour le cas du REFIO M Taiwanais dont le pH était de 10,13 avec l'ajout de Na_2CO_3 . Ce mélange est chauffé à 70°C et après 3h, la partie liquide est séparée par filtration puis analysée par XRF. Les moyennes des 3 mesures de chlorures pour les résidus sont indiquées dans le Tableau II-8.

	REFOM Saint-Thibault, France	REFIOM Beitou, Taiwan	MIOM Saint-Thibault, France	MIOM Beitou, Taiwan	REFIOM/MIOM (Pan et al., 2010)
pH initial	10,46	9,24	10,42	10,25	
Cl-	362	14 016	< 20	582	5750/2880

Tableau II-8 : Concentration en chlore dans les déchets bruts (ppm)

Dans la plupart des publications comme pour nos résultats, la quantité de chlore dans les REFIO M dépasse la quantité de chlore dans les MIOM (voir Pan et al., 2010 par exemple). La teneur en chlorures des REFIO M est de 362 ppm tandis que le MIOM contient moins de 20 ppm de chlorures. Cependant, cette quantité est négligeable et ne devrait pas causer de problèmes pendant la production ou après lors de son utilisation comme matériaux de construction. Au contraire, une quantité de chlorures supérieure à 14000 ppm est observée dans les REFIO M Taiwanais. Cela pourrait s'expliquer par la plus grande proportion de déchets de matière plastique. La teneur en chlore dans les REFIO M de différents pays varie considérablement et peut même atteindre 200000 ppm (Qian et al., 2006). C'est largement supérieur aux valeurs des REFIO M de Taiwan. Même si la valeur de 14000 ppm ne semble pas dangereuse pour l'application, il y a un risque de réactions indésirables par exemple pendant la synthèse des géopolymères, où les REFIO M sont exposés à des environnements très alcalins (pH > 12) riches en Na^+ . Pour éviter les problèmes, il est possible d'effectuer un lavage des cendres pour transférer le chlore dans l'eau.

Comme dans le cas des REFIO M de Taiwan, les MIOM de Taiwan contiennent une quantité de chlore largement supérieure (582 ppm) aux MIOM de France (< 20 ppm).

2.4.4. Le pourcentage d'eau (humidité)

Le pourcentage d'eau dans les REFIO M et les mâchefers bruts est déterminé par la différence de poids entre l'échantillon conservé à la température ambiante et l'échantillon sec après passage dans l'étuve à 105°C pendant 48h (jusqu'à stabilisation du poids).

Le Tableau II-9 présente les résidus d'incinération utilisés avec des poids initiaux [Mi] variant de 3 à 7 g, des poids après séchage [Ms] et les pourcentages d'eau présente [Δ]. Les pourcentages d'eau dans les résidus sont très faibles. Les quantités d'eau dans les deux REFIOM sont quasiment identiques. Le pourcentage d'eau dans le MIOM de Taiwan est trois fois plus petit que dans le MIOM français, probablement du fait de systèmes de stockage différents.

Nous n'avons pas pu effectuer une comparaison avec les données dans la littérature car les informations sur le pourcentage d'eau des résidus d'incinération ne sont pas mentionnées.

	REFIOM Saint-Thibault, France	REFIOM Beitou, Taiwan	MIOM Saint-Thibault, France	MIOM Beitou, Taiwan
Mi (g)	3,19	3,82	4,99	7,21
Ms (g)	3,14	3,77	4,91	7,18
Δ (%)	1,5	1,3	1,5	0,5

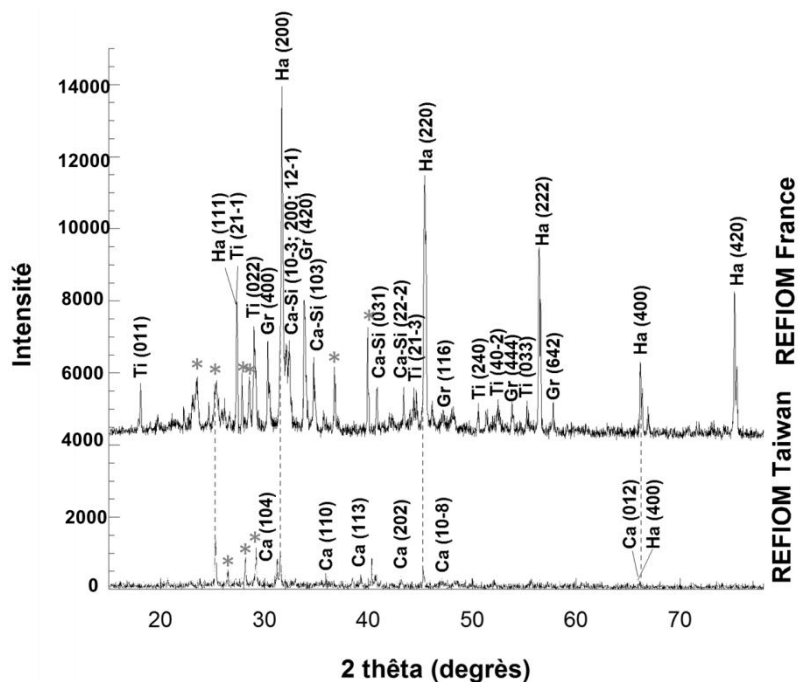
Tableau II-9 : Humidité des résidus d'incinération des ordures ménagères

2.4.5. Microstructure

Pour voir l'état de la cristallisation des déchets, nous les avons analysés par diffraction des rayons X (DRX). Les clichés de diffraction ont ensuite été comparés. Les principales phases minérales ont été identifiées sur un domaine angulaire compris entre 15° et 80° avec des intensités selon le réglage de l'appareil (Cu-anode, durée de 5h12min avec radiation générée à 40 mA et 40 kV). La position et l'intensité des pics de Bragg permettent d'identifier les phases par comparaison avec des bibliothèques de données (Bruker et Mincrust).

2.4.5.1. REFIOM

La Figure II-21 présente les diffractogrammes obtenus sur les poudres de REFIOM français et de REFIOM taiwanais. Nous pouvons constater une grande multitude de pics de diffraction dont certains restent non identifiés. Toutefois, quelques minéraux peuvent être facilement identifiés, tel que l'halite [NaCl] la calcite [CaCO₃] ou le silicate de calcium [Ca₂SiO₄]. Les REFIOM de France sont hautement cristallisés avec des pics très intenses et avec une partie mineure amorphe. La phase majoritaire, l'halite [NaCl], a été identifiée avec des valeurs de distances interréticulaires plus élevées que celles de Mincrust. Les autres phases assez intenses dans le REFIOM de France sont le grossulaire [Ca₃Al₂Si₃O₁₂], la titanite [CaTiSiO₅] et le silicate de calcium [Ca₂SiO₄] qui est a priori sous forme de portlandite (C₂S) habituellement trouvée dans les REFIOM et MIOM particulièrement riches en calcium. Les trois phases ont des intensités qui ne correspondent pas tout à fait aux bases de données mais la différence entre les distances interréculaires restent inférieures à 1%. Malgré leurs grandes intensités (3000), 6 pics n'ont pas pu être identifiés.



Ca (Calcite) $[CaCO_3]$, Ca-Si (Calcium-Silicate) $[Ca_2SiO_4]$, Gr (Grossulaire) $[Ca_3Al_2Si_3O_{12}]$, Ha (Halite) $[NaCl]$, Ti (Titanite) $[CaTiSiO_5]$

Figure II-21 : Cliché de diffractations de rayons X de REFIOM (France et Taiwan) avec même échelle en intensité

HALITE [NaCl]						Les pics inconnus (*)			
Mincrust		REFIOM France		REFIOM Taiwan		REFIOM France		REFIOM Taiwan	
d_{HKL}	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL}	I/I_0
2,8200	100	2,8238	100	2,8255	100	2,2414	100	3,5162	100
1,9940	66,4	1,9960	74,9	2,0027	85,4	2,2510	84,8	3,1707	82,9
1,6281	21,6	1,6290	54,6	1,6285	38,6	3,2178	82	3,3757	63,4
1,2611	25,5	1,2622	42,2	1,2605	26,1	3,1314	80,7	3,7748	41,4
3,2563	8,6	3,2594	39,4	3,2640	30,6	3,7698	80,6		
1,4100	9,5	1,4116	22,5	1,4120	34,1	3,5146	77,9		

Tableau II-10 : Pics de diffraction d'halite et pics non identifiés

Les REFIOM de Taiwan semblent avoir une hauteur du fond par rapport au pic 100% plus élevée que les REFIOM de France. Les pics principaux correspondent à la calcite et à l'halite. Alors que la calcite a des positions et des intensités irrégulières avec une précision de d_{HKL} de 1%, toutes les positions de l'halite ont tendance à être décalées vers les valeurs d_{HKL} plus grandes comme pour le REFIOM de France. Il est possible que nous observions un autre type d'halite qui n'est pas dans la base de données. Nous n'avons pas pu identifier quelques pics selon la base de données de Mincrust. Les pics non identifiés pour les deux REFIOM se trouvent principalement sur l'axe 2θ entre 20° et 30° .

2.4.5.2. MIOM

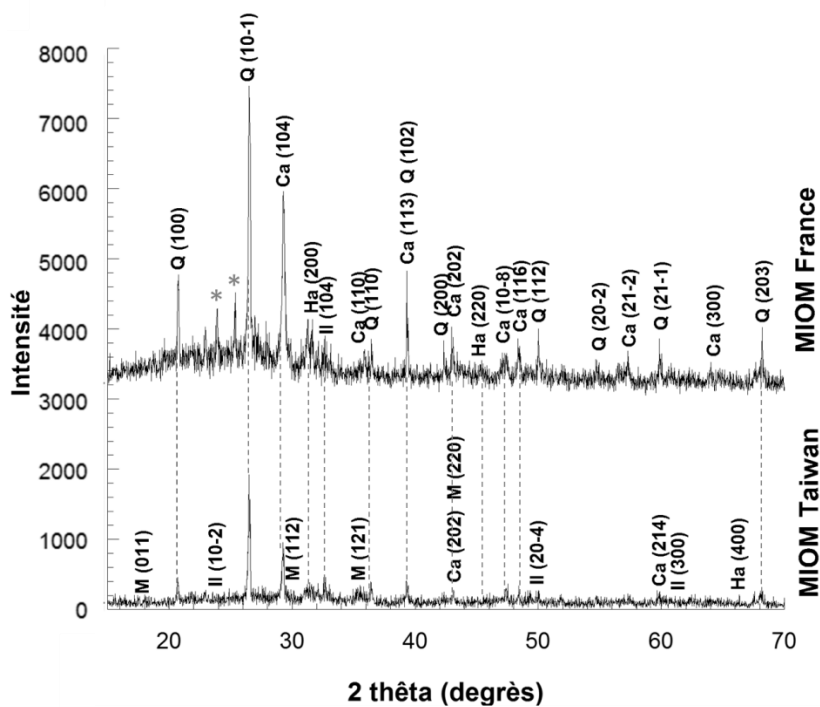
Si nous comparons les MIOM de France et de Taiwan, les clichés sont assez similaires (Figure II-22). Les intensités des pics sont plus élevées pour le MIOM provenant de France

(maximum à 4000). Les pics de MIOM de Taiwan ont des intensités un peu inférieures à 2000, ce qui signifie une cristallisation plus favorable au MIOM français. Les fonds des diffractogrammes sont à peu près identiques.

Le MIOM de France présente quatre phases dont le quartz est la phase avec les pics les plus intenses, suivie par la phase calcite. Nous identifions seulement trois pics correspondant à l'halite qui peuvent être expliqués par un épaulement des pics des deux phases représentatives. L'ilménite pourrait être présente avec des intensités faibles, dont les pics émergent un peu du fond. Deux pics ne peuvent pas être identifiés, ils sont indiqués dans le Tableau II-11. Le pic de la position $d_{\text{HKL}} = 3,5064\text{\AA}$ pourrait correspondre à la même phase inconnue déjà trouvée dans le REFIOM de France avec $d_{\text{HKL}} = 3,5146\text{\AA}$.

Pour le MIOM de Taiwan, nous observons des phases identiques avec en plus une autre phase. Le quartz, l'halite, la calcite et l'ilménite sont présents dans les deux MIOM. La phase plus intense correspond au quartz comme dans le cas du MIOM de France. La phase supplémentaire est la magnétite $[\text{Fe}_3\text{O}_4]$ de symétrie orthorhombique avec un pic principal (121). Si nous essayons de positionner ce pic sur le cliché de diffraction du MIOM de France, nous retrouvons son placement dans un large pic d'halite (200), ce qui n'exclut donc pas la présence possible de magnétite. L'halite n'a plus tendance, comme dans le REFIOM, à se décaler régulièrement vers des valeurs d_{HKL} plus élevées. Nous observons donc probablement différents types d'halite, en termes de structure cristalline dans les MIOM et dans les REFIOM.

Les deux MIOM ont des clichés assez semblables ce qui est surprenant compte tenu de leurs origines complètement différentes. Grâce aux nombreuses données disponibles dans la littérature sur la composition des mâchefers européens (les composés minéraux principaux étant la magnétite et le quartz), nous avons retrouvé des phases équivalentes dans les deux MIOM.



Ca (Calcite) [CaCO₃], Ha (Halite) [NaCl], Il (Ilménite) [FeTiO₃], M (Magnetite) [Fe₃O₄], Q (Quartz) [SiO₂]

Figure II-22 : Cliché de diffractions de rayons X de MIOM (France et Taiwan) et pics non identifiées avec même échelle en intensité

Les pics inconnus	
MIOM France	
d_{HKL}	I/I_0
3,5064	100
3,7018	84,6

Tableau II-11 : Pics de diffraction non identifiées

3. Les autres matériaux de départ

Lors des expériences, nous avons également utilisé des oxydes commerciaux. Les composants commerciaux utilisés pour l'élaboration des verres et des céramiques, ainsi que leurs fabricants et leurs puretés sont répertoriés dans le Tableau II-12 ; nous avons travaillé avec des produits de pureté relativement grande, mais en même temps accessibles économiquement.

Oxydes commerciaux	Al_2O_3	CaCO_3	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2CO_3	K_2CO_3	TiO_2	CuO	PbO	CdO
Pureté (%)	$\geq 99,9$	$\geq 99,5$	≥ 96	≥ 99	$\geq 99,5$	$\geq 99,8$	≥ 98	$\geq 99,9$	$\geq 99,9$	$\geq 99,999$	$\geq 99,998$
Fournisseurs	Prolabo	Prolabo	Prolabo	Prolabo	Alfa Aesar	Acros organics	Prolabo	Aldrich	Normapur	Alfa Aesar	Alfa Aesar

Tableau II-12 : Oxydes commerciaux utilisés pour l'élaboration des vitrocéramiques de cette étude

Pour les géopolymères, nous avons utilisé un calcin provenant de Taiwan. Le calcin est un verre récupéré des déchets ménagers. Actuellement il est réutilisé dans la production du verre, comme matière première secondaire dans la production d'abrasifs, pour la technique du sablage ou en substitution partielle du ciment dans la fabrication du béton.

Le calcin est un mélange d'éclats de verre avec des tailles d'environ 3 mm et de différentes couleurs (Figure II-23). Avant de le mélanger, nous le broyons pour avoir une plus grande surface spécifique.

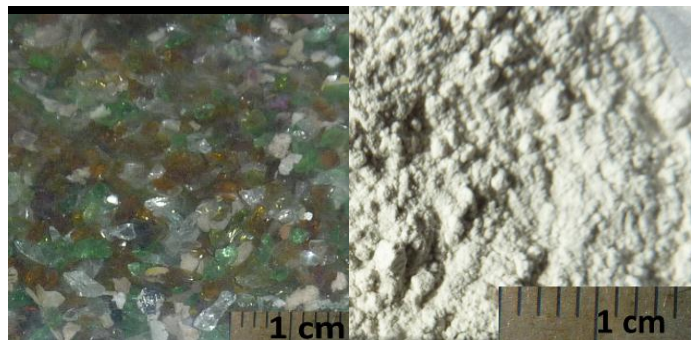


Figure II-23 : Calcin récupéré du centre de triage à Taiwan (a), calcin broyé (b)

La composition du calcin broyé a été ensuite mesurée par EDX. Nous avons détecté seulement quatre composants avec les proportions suivantes en % massique: 65,6 % SiO_2 , 26,6 % Al_2O_3 , 3,8 % CaO , 3,7 % MgO et 0,2 % Na_2O . Le calcin pourrait être donc la source de silicate et d'aluminium qui va créer des liens typiques pour des géopolymères.

Nous avons regardé la structure et le degré de cristallisation du calcin par diffraction des rayons X. Sur la Figure II-24, nous voyons que le calcin est essentiellement amorphe car nous ne sommes pas capables de distinguer des pics de Bragg isolés.

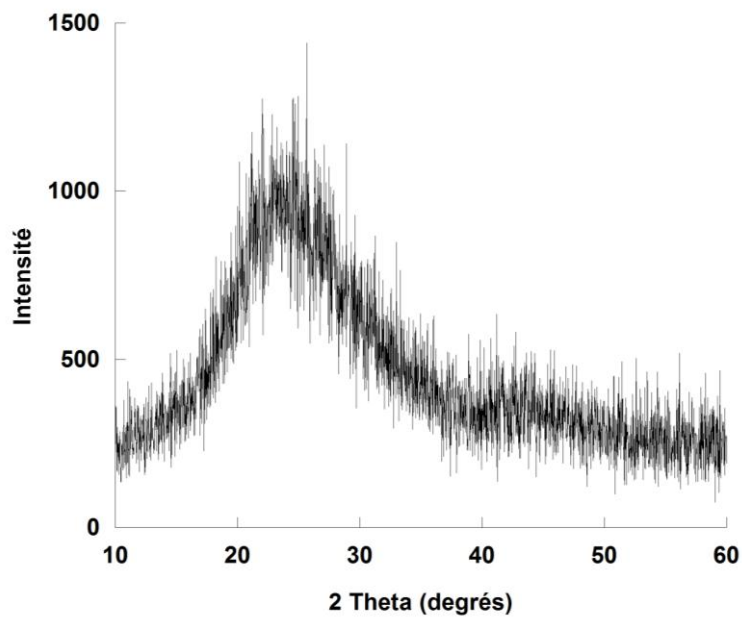


Figure II-24 : Cliché de diffractions de rayons X du calcin

4. Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de présenter les voies et les stratégies explorées au cours de cette thèse ainsi que de détailler les principales synthèses concernant ces séries.

Dans la deuxième partie, nous poursuivons l'aspect expérimental en développant les techniques d'investigation utilisées pour caractériser et étudier les différents matériaux. Les analyses par les techniques classiques (diffraction des rayons X, microscopie à balayage, spectrométrie de fluorescence X ...) nous ont permis une description minutieuse. Nous décrivons également les procédures pour déterminer les propriétés physiques et la résistance à la lixiviation.

Les résidus d'incinération des ordures ménagères sont quantitativement très hétérogènes avec des composés principalement sous formes d'oxydes et avec des traces de métaux. Globalement, les concentrations trouvées pour les métaux lourds sont comparables à celles d'autres études (Nowak et al., 2013 ; De Boom et al., 2012). La composition des REFIOM permet de les classer dans la catégorie C selon la norme ASTM C618-92a, c'est-à-dire parmi les REFIOM riches en calcium.

Lors de l'observation structurale, nous avons identifié la présence de différentes phases souvent riches en calcium (calcite, grossulaire, silicate de Ca). Les résidus d'incinération provenant de France sont plus cristallisés que les résidus de Taiwan. Malgré tout, nous voyons que les REFIOM des deux pays se ressemblent avec une phase majoritaire d'halite. L'analyse des distances interréticulaires d'halite, laisse apparaître un décalage régulier des pics de Bragg dans les deux REFIOM. Cela pourrait signifier la présence d'un autre type d'halite qui n'est pas recensé dans la base de données de Mincrust. Il n'est peut-être pas encore référencé. De plus, les deux MIOM sont similaires avec une phase principale correspondant au quartz.

Les déchets ultimes pris dans deux pays très différents (France vs Taiwan) et dans des environnements différents (semi-urbain vs très urbain) sont finalement assez proches en compositions chimique et minéralogique. Les méthodes pour immobiliser les métaux lourds dans les résidus, sont donc sans doute applicables à ces déchets ultimes quelle que soit leur provenance.

Vitrocéramique à base des résidus d'incinération des ordures ménagères

Dans ce chapitre, nous observons la faisabilité de la production de vitrocéramique à partir des résidus d'incinération des ordures ménagères qui contiennent des éléments nocifs. La méthode pour synthétiser une vitrocéramique est la dévitrification partielle d'un verre par traitement thermique. Nous allons dans un premier temps présenter les vitrocéramiques à base de résidus d'incinération des ordures ménagères sans dopage aux métaux lourds et leurs méthodes de synthèse. Puis, nous détaillerons les vitrocéramiques dopées en métaux lourds.

1. Méthodologie

Le but de cette partie de projet est de produire un matériau avec une structure de vitrocéramique à partir des déchets bruts (les cendres volatiles et les mâchefers provenant de l'incinérateur de déchets ménagers), sans aucun additif dans une proportion de 50:50% en poids. Nous observons la possibilité d'immobilisation et de fixation de deux métaux lourds (plomb et cadmium) dans les différentes structures cristallines qui apparaissent pendant la dévitrification et qui sont entourées par une phase vitreuse amorphe. Cela pourrait rendre les métaux lourds séparés de l'environnement par une double barrière. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation, de volatilisation, de résistance aux attaques chimiques et les changements structuraux relatifs aux deux métaux lourds sélectionnés, nous les ajoutons en excès par rapport à la quantité réelle présente dans les déchets ménagers. Nous synthétisons une vitrocéramique avec une proportion de 38:38% en poids des REFIOM et des MIOM, dopé par le plomb et le cadmium dans le rapport de 12:12% en poids avec une erreur inférieure à 1%. Dans le Tableau III-1 est présentée la nomenclature des échantillons synthétisés.

NOM	Composition chimique (% massique)					Traitement thermique		Pertes massiques G/GC (%)
	FA (REFIOM)	BA (MIOM)	CdO	PbO	Oxydes commerciaux	GLASS G	GLASS-CERAMICGC	
Les échantillons à base de déchets bruts et synthétiques								
GCFBS1					39,4 SiO ₂ ; 28,7 Al ₂ O ₃ ; 21,8 CaO; 1,8 MgO; 0,6 TiO ₂ ; 0,1 K ₂ O; 0,4 Na ₂ O; 7,2 Fe ₂ O ₃	300° C-30min, 900° C-30min, 1500° C-15min	1050° C-20min	14,5/ 1,3
GCFBS2					29,9 SiO ₂ ; 21,8 Al ₂ O ₃ ; 16,6 CaO; 1,4 MgO; 0,5 TiO ₂ ; 0,1 K ₂ O; 0,3 Na ₂ O; 5,4 Fe ₂ O ₃	900° C-30min, 1500° C-15min		10,2/0,6
GCFBS3			12	12		300° C-30min, 900° C-30min, 1500° C-15min		15,9/~0,5
GCFBS4			12	12		900° C-30min, 1500° C-15min		13,1/~0,5
GCFBR5	50	50				300° C-90min, 900° C-90min, 1500° C-15min		~90/<3
GCFBR6	50	50				300° C-30min, 900° C-30min, 1500° C-30min		60,1/<3
GCFBR7	50	50				300° C-60min, 1500° C-15min		57,7/<3
GCFBR8	50	50				1500° C-10min		39,5/<3
GCFBR9	38	38	12	12		900° C-30min, 1500° C-10min		69,9/ N.D.

GC : Glass-ceramic (Vitrocéramique) ; F(A) : Fly ash (REFIOM) ; B(A) : Bottom ash (MIOM) ; S : synthétique ; R : Raw (Brut) ; G : Glass (Verre) ; PbO : oxyde du plomb ; CdO : oxyde du cadmium ; N.D. : Non détecté

Tableau III-1 : Nomenclature des échantillons à base des déchets bruts

2. Etudes antérieures

L'immobilisation de métaux lourds des déchets ménagers dans une matrice vitrocéramique est inspirée des travaux de recherche du Prof. Cheng et al. (2007) qui a proposé la production de vitrocéramiques colorées, pour les commercialiser dans le secteur du bâtiment. Elles correspondent à une proportion de 50:50% en poids d'un mélange de REFION et de MIOM. Il a montré qu'il est possible de vitrifier et de dévitrifier les matières premières en provenance d'incinérateur d'OM sans avoir besoin d'additifs. Les propriétés physiques et mécaniques ainsi que la résistance chimique étaient satisfaisantes. Il a obtenu trois phases minérales : la gehlénite $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7]$, le grossulaire $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ et la wollastonite $[\text{CaSiO}_3]$. Ces phases pourraient être de bonnes candidates pour une immobilisation durable des métaux lourds présents dans les résidus d'OM grâce à leur production simple. Nous avons préparé à partir d'oxydes commerciaux un mélange identique à la composition des éléments majeurs des REFION et des MIOM, comme indiqué dans l'étude de Cheng et al. (2007) (voir Tableau III-1). Ces déchets peuvent être appelés « déchets synthétiques ». Cette étape nous permet de vérifier si nous obtenons les mêmes phases cristallines et les mêmes propriétés physiques que dans le cas des déchets bruts. Dans un deuxième temps, nous ajoutons des métaux lourds sous forme d'oxydes pour estimer l'efficacité d'incorporation des métaux lourds dans les minéraux des vitrocéramiques produites à partir du mélange des REFION et des MIOM. Ces métaux lourds sont incorporés en surabondance dans le mélange initial.

La deuxième partie est consacrée à la création de vitrocéramiques à partir de déchets bruts. La vitrocéramique est produite à partir des résidus récupérés à l'incinérateur de Saint Thibault des Vignes (77). Nous étudions différentes conditions de synthèse pour déterminer la plus favorable. Comme dans le cas précédent, nous produisons des échantillons riches en oxydes de Pb et de Cd.

3. Protocoles expérimentaux

Les mélanges initiaux sont préparés pour avoir des échantillons de 2g. Les oxydes sont mélangés et broyés dans un mortier d'agate puis compactés sous pression en forme cylindrique. Ils sont ensuite placés dans un creuset en platine avec un couvercle et mis dans un four à moufles puis portés à différentes températures. Le mélange fondu est ensuite trempé pour obtenir une phase amorphe. Ce verre est broyé en une poudre très fine qui est chauffée pour synthétiser une vitrocéramique.

Après traitement thermique, les vitrocéramiques obtenues sont en général sous forme de pastilles opaques dont le diamètre est de l'ordre du centimètre et l'épaisseur comprise entre 3 et 4 mm.

Nous caractérisons nos échantillons par leurs microstructures, leurs résistances chimiques et par quelques propriétés physiques.

4. Synthèses de vitrocéramiques de déchets synthétiques

4.1. « Reconstruction » d'échantillon de prof. Cheng

La première étape consiste à synthétiser un verre par fusion de mélange d'oxydes commerciaux en proportions comme suit : 38,6 poids% SiO_2 ; 28,1 poids% Al_2O_3 ; 21,4 poids% CaO ; 1,8 poids% MgO ; 0,6 poids% TiO_2 ; 0,1 poids% K_2O ; 0,4 poids% Na_2O et 7 poids% Fe_2O_3 . Nous avons fait deux échantillons (« GCFBS1 et GCFBS2 ») à base des mêmes compositions pour observer l'influence du cycle de traitement thermique (température et vitesse de chauffage) sur la perte massique.

4.1.1. Verre

Pour produire le verre, nous avons utilisé la méthode décrite par le Prof. Cheng dans son article "Production of coloured glass-ceramics from incinerator ash using thermal plasma technology" (2007). Les oxydes sont montés à 1500°C pour atteindre le point de fusion. Sur la Figure III-1 sont tracés les cycles de traitements thermiques. Le cycle A (GCFBS1) est choisi pour augmenter la décarbonatation et ainsi avoir un verre complètement homogène. Le cycle décrit une première rampe de température à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'au premier palier à 300°C pendant 30 minutes, une deuxième rampe de température à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ pour arriver au palier à 900°C pendant 30 minutes, la dernière rampe de température à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ permet d'arriver à 1500°C où un palier de 15 minutes sera respecté avant la trempe du verre. Pour simplifier ce process et diminuer le coût, nous avons raccourci la durée du cycle en augmentant la vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ à $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (soit de $600^\circ\text{C}/\text{h}$ à $1200^\circ\text{C}/\text{h}$) pour la première rampe, et en supprimant le palier de 30 min à 300°C . Pour avoir la certitude d'obtenir un verre bien homogène et fondu, nous avons ajouté 15 min supplémentaires au palier à 1500°C . Avec ce changement, la durée du traitement thermique est réduite de 30 min.

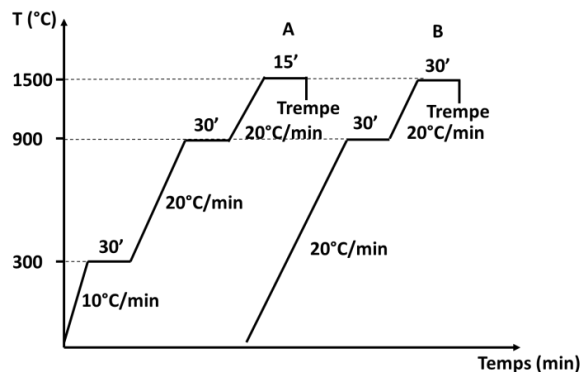


Figure III-1 : Profil thermique de la vitrification, A- GCFBS1, B- GCFBS2

Les verres synthétisés ont été observés sous binoculaire et une de leurs images est illustrée sur la Figure III-2. Ils ont une couleur opaque foncée avec un reflet jaunâtre, du fait sans doute

de la nature des oxydes. Nous supposons que le carbonate de calcium donne une couleur jaune et que l'oxyde de fer rend l'échantillon plus foncé et opaque.

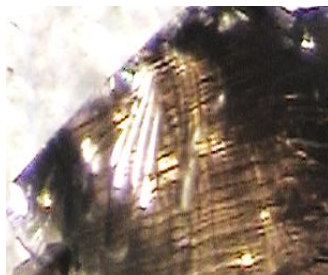


Figure III-2 : Eclat de verre de « GCFBS1 » sous loupe binoculaire

La perte de poids pendant la vitrification pour échantillon « GCFBS1 » est de 14,48 poids% alors que pour « GCFBS2 » elle est de 10,2 poids%. La perte attendue par calcul pour GCFBS1 est de 14,81 poids% donc la décarbonatation s'est bien effectuée pendant que pour GCFBS2 la perte de poids est plus faible que celle attendue. Le Prof. Cheng et son équipe n'évoquent à aucun moment une perte de masse pendant la fabrication de verre. Puisque son mélange contient en plus les éléments mineurs souvent volatils, les pertes ne doivent donc pas être nulles.

Quelques éclats de verre ont été analysés par EDX. La composition du verre « GCFBS1 » montrée dans la Figure III-3 et la composition de départ en comparaison (Tableau III-1) sont quasi identiques et dans les barres d'erreur.

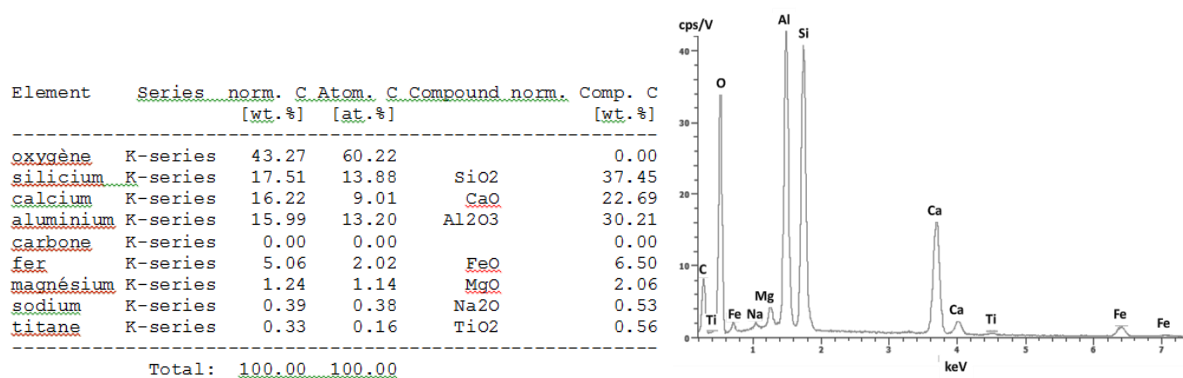


Figure III-3 : La composition chimique et spectre EDX de GCFBS1

4.1.2. Vitrocéramique

Pour créer une vitrocéramique, il faut cristalliser une partie du verre et que le reste du verre reste à l'état amorphe. Pour cela, il faut faire subir un traitement thermique au verre. Pour la synthèse de nos vitrocéramiques, les deux verres sont partiellement dévitrifiés avec le même cycle de traitement thermique (Figure III-4) et identique à celui utilisé par le Prof. Cheng (2007). Il a

analysé par analyse thermique différentielle un point endothermique à 718°C attribué à la transition vitreuse, suivi par deux points exothermiques typiques de la cristallisation à 940°C et 1065°C. La phase de dévitrification commence par un lent échauffement de 10°C par minute jusqu'à un palier à 1050°C de 2 heures et ensuite la température descend lentement jusqu'à la température ambiante. Ce cycle de dévitrification conduit à la formation d'une vitrocéramique.

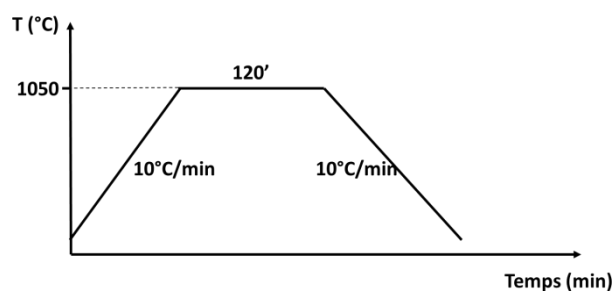


Figure III-4 : Profil thermique de dévitrification de GCFBS1 et GCFBS2

La perte massique pendant le traitement thermique est de 0,58 poids% pour GCFBS1 et de 1,25 poids% pour GCFBS2, ce qui est négligeable.

Les échantillons après la synthèse possèdent une teinte marron clair (Figure III-5) identique à la couleur observée par Prof. Cheng. La texture semble légèrement granuleuse.



Figure III-5 : Image de vitrocéramique « GCFBS1 » sous loupe binoculaire

Un morceau de l'échantillon vitrocéramique GCFBS1 a été observé au microscope électronique à balayage. La Figure III-6 présente une image MEB obtenue pour un grandissement de 500. L'échantillon montre une microstructure assez dense sans volume poreux visible et significatif. L'observation avec le MEB a montré de petits cristaux de couleur claire entourés par une phase foncée.

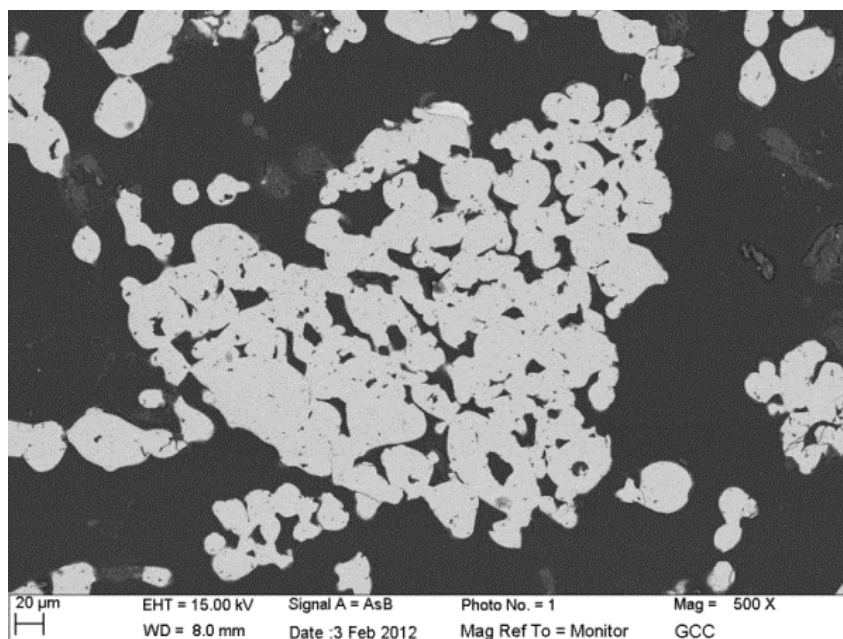


Figure III-6 : Image MEB de GCFBS1

La phase foncée est probablement attribuée à l’anorthite $[CaAl_2Si_2O_8]$ d’après les analyses EDX. Cette zone est la plus abondante, occupant sur l’image environ 60% de la surface totale relative (cf. II.2.2.2) Les grains blancs couvrent environ 38% de la surface totale. Ces cristaux ont été analysés par EDX et leur composition est donnée dans la Figure III-7.

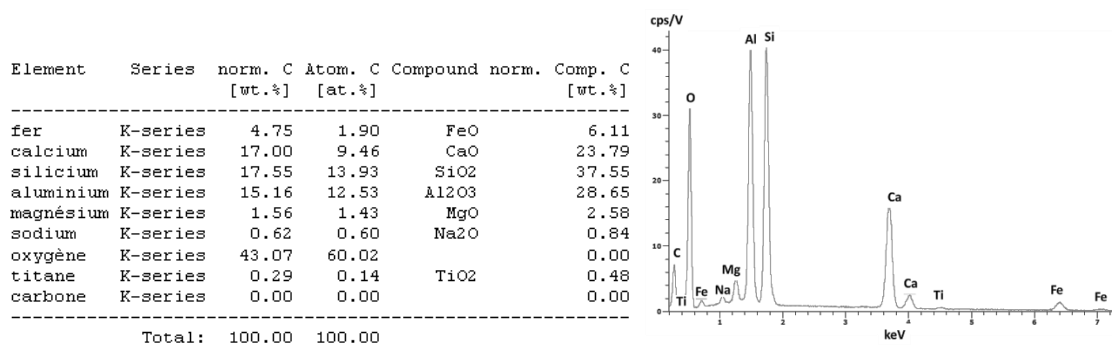
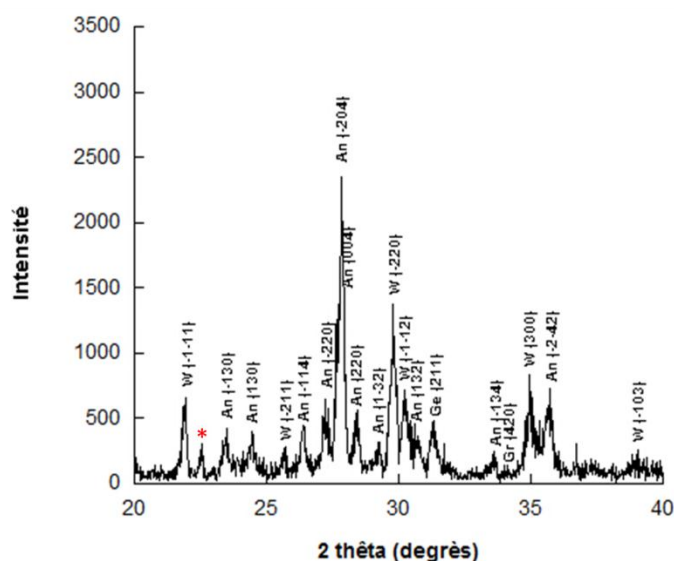


Figure III-7 : La composition chimique et spectre EDX de la zone claire de GCFBS1

Nous avons identifié cette phase comme étant de la wollastonite alumineuse $3CaSiO_3+Al_2O_3$. Cette phase a également été observée par Peng et al. (2005) dans la vitrocéramique à base de REFIOM avec ajout d’aluminium.

Dans la suite de notre description, nous avons analysé les phases minérales présentes. L’analyse par diffraction des rayons X comparée aux données de la base Mincrust a révélé que les pics les plus intenses sont attribués à la phase triclinique de l’anorthite $[CaAl_2Si_2O_8]$ visible sur la Figure III-8.



An (anorthite), *Ge* (Gehlénite), *Gr* (Grossulaire), *W* (wollastonite)

Figure III-8 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCFBS1

La distance interréticulaire de notre phase était identique (avec une précision de 1%) à la structure d'anorthite décrite par Mincrust. Les intensités attribuées aux phases sont comparées avec la phase témoin et sont présentées dans le Tableau III-2. Toutes les intensités des pics ne correspondent pas parfaitement aux intensités données dans la littérature. Mais la conjonction de plusieurs phases dont les pics sont partagés peut causer l'addition des intensités de ces minéraux. Nous supposons que la phase anorthite est la partie noire qui entoure les cristaux blancs sur les images MEB. Cette phase n'est pas apparue pendant l'observation par Prof. Cheng, donc nous ne pouvons pas reproduire exactement le même échantillon suivant le processus.

La deuxième phase importante présente dans notre vitrocéramique est la wollastonite [CaSiO₃]. Nous avons aperçu des pics avec des intensités qui ne correspondent pas exactement aux pics de wollastonite présentés dans Mincrust. Cela peut s'expliquer par l'enrichissement de la wollastonite avec de l'aluminium que nous avons pu observer par microscopie à balayage sous forme des polygones blancs. Nous avons également remarqué que des valeurs de d_{HKL} sont dans la majorité des cas décalées sur l'axe 2 θ vers des valeurs inférieures (c'est-à-dire avec des positions supérieures en d_{HKL} par rapport aux données de Mincrust).

L'équipe de Prof. Cheng a aussi détecté en plus de l'anorthite et de la wollastonite, le grossulaire [Ca₃Al₂(SiO₄)₃] et la gehlénite [Ca₂Al(AlSiO₇)] (Cheng et al., 2007). Nous avons observé un pic (211) qui pourrait appartenir à la raie 100 de la gehlénite, type melilite, qui correspond à 100% d'intensité donnée par Mincrust. Nous ne pouvons pas confirmer avec certitude la présence des autres pics typiques pour la gehlénite car ils sont inférieurs à 40% d'intensité par rapport à la raie 100% donc pas marqués et entourés par les pics correspondant

aux autres phases. Nous avons observé une petite bosse à $2\theta = 33,6^\circ$ qui ne peut être attribuée à aucune phase minérale mentionnée. Il est probable que ce pic soit la raie 100 du grossulaire (420). Comme dans le cas de la gehlénite, le grossulaire possède d'autres petits pics (d'intensité inférieure à 40%) noyés parmi les autres pics. Comme la gehlénite et le grossulaire sont des phases mineures dans notre échantillon, elles sont difficilement détectables au MEB. Nous observons donc les mêmes phases minérales présentes dans la vitrocéramique synthétisée par Prof. Cheng sauf l'anorthite qui est apparue en plus. Nous n'avons pas classé le pic à 3,9311 Å parmi les phases identifiées, nous avons l'indiqué avec un étoile, comme pic de phase non identifiée.

ANORTHITE $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$				GHELENITE $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$				WOLLASTONITE CaSiO_3				INCONNUE	
d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I
3,2019	100	3,1950	100	2,8483	100	2,8433	100	2,9957	100	2,9816	100	3,9311	305
3,1885	46,9	3,1789	93,4					2,9917	69,7	2,9749	99,9		
2,9569	30,4	2,9507	33,2					2,5644	60,9	2,5620	11,3		
2,5198	24,6	2,5263	21,9					4,0515	47,8	4,0589	15,1		
2,5061	24,6	2,4990	35,9					2,9474	46,9	2,9288	11,6		
3,2570	24,4	3,2604	62,2					3,4608	20,5	3,4409	10,8		
3,1357	24	3,1194	48					2,3042	17,8	2,3069	30,4		
2,9360	20,6	2,9329	20,7										
2,8186	20,6	2,8265	28,5										
3,7857	18,1	3,7826	31,9										
3,3707	18,4	3,3635	30,9										
3,6391	17	3,6176	38,5										
2,6635	10,6	2,6561	17,7										

Tableau III-2 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Anorthite, Wollastonite, Grossulaire et une phase non identifiée, avec précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,6%

Pour compléter la caractérisation, nous mesurons la masse volumique, la porosité, le coefficient d'absorption de l'eau et la dureté via l'échelle de Mohs. La masse volumique de l'échantillon GCFBS1 est de $2,86 \text{ g/cm}^3$, ce qui est relativement élevé par rapport aux résultats obtenus par le Prof. Cheng (2007). C'est un ensemble de plusieurs masses volumiques très diverses selon la nature et les proportions des phases présentes dans notre échantillon. La plus grande masse volumique est attribuée aux phases minérales. En utilisant les données de Mincrust, il est possible d'estimer la masse volumique à l'aide de la connaissance de la composition. L'anorthite présente une masse volumique de $2,76 \text{ g/cm}^3$, la wollastonite $2,92 \text{ g/cm}^3$, la gehlénite $3,05 \text{ g/cm}^3$ et la plus grande valeur est de $3,6 \text{ g/cm}^3$ pour le grossulaire. La phase vitreuse est considérée comme ayant une masse volumique plus petite (environ $2,4\text{-}2,8 \text{ g/cm}^3$ (Giancoli, 2004)). La masse volumique mesurée correspond donc à la composition de la structure trouvée.

Si nous comparons l'échantillon synthétisé par le Prof Cheng ($2,1 \text{ g/cm}^3$) avec la vitrocéramique que nous avons synthétisée (selon la procédure de Prof. Cheng), malgré la même composition initiale et le même traitement thermique, nous avons obtenu une valeur qui est 36% plus élevée. De plus, notre vitrocéramique semble plus poreuse que celle du Prof. Cheng, même si les images MEB (voir Figure III-6), ne révèle pas une porosité importante. Nous avons mesuré

la porosité à 41,3% ce qui est supérieur de 24% aux mesures du Prof Cheng (33,2%). Le coefficient d'absorption de l'eau était donc aussi plus grand avec une valeur à 23,7%, ce qui fait une différence de 15,8% par rapport à celui de l'équipe du Prof. Cheng. La différence de densité des vitrocéramiques (la nôtre et celle du Prof. Cheng) vient sans doute des instruments différents avec lesquels ces mesures ont été effectuées.

La dureté mesurée selon l'échelle de Mohs est de 5,5, ce qui correspond à une dureté entre l'apatite $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})]$ et l'orthose $[\text{KAlSi}_3\text{O}_8]$.

4.2. Synthèse des échantillons dopés au plomb et au cadmium

Après la synthèse de l'échantillon témoin identique à la composition de la vitrocéramique du Prof. Cheng, nous avons reproduit les mêmes échantillons avec un dopage de 12 poids% de PbO et 12 poids% de CdO pour voir leur possible incorporation dans la structure des cristaux présents dans la vitrocéramique.

4.2.1. Verre

Le mélange des oxydes a subi un traitement thermique identique au cas précédent (voir Figure III-1).

Les verres dopés au plomb et au cadmium présentent une teinte sombre. Sur la Figure III-9 nous pouvons voir l'image du verre d'échantillon témoin (GCFBS1) et celui de l'échantillon dopé (GCFBS3) avec le même grandissement. Il est possible que le dopage au Pb et au Cd a foncé la couleur du verre pour arriver à une teinte quasiment noire.

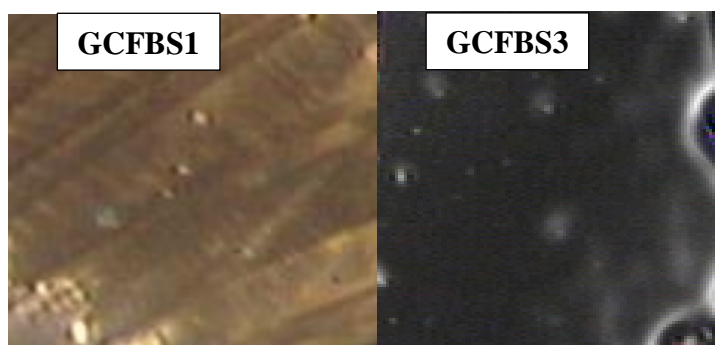
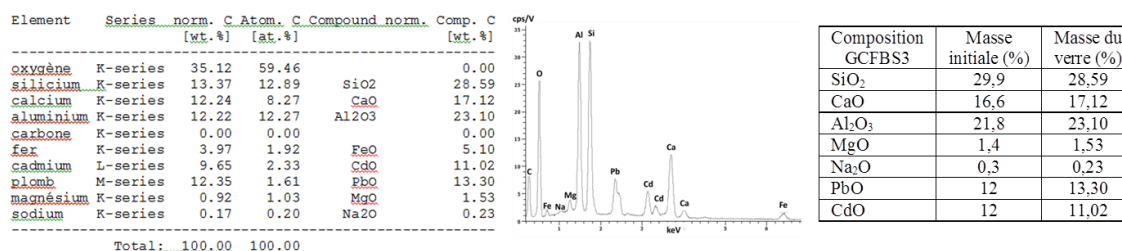


Figure III-9 : Image du verre témoin GCFBS1 et verre dopé GCFBS3 sous loupe binoculaire

Tout comme avant, nous observons aussi une perte de poids. Malgré la décarbonatation théorique calculée à 11,25 poids%, les deux échantillons (GCFBS3 et GCFBS4) ont eu une perte supérieure à cette valeur. La perte massique de l'échantillon « GCFBS3 » est de 15,9 poids% ce qui est supérieur à l'échantillon GCFBS1 qui n'est pas dopé. La différence de poids de l'échantillon « GCFBS4 » après la vitrification est de 13,1 poids%. Nous supposons que cette perte de poids est due à la volatilisation des métaux lourds. D'après le Tableau III-1, où nous

pouvons comparer l'influence de la composition entre GCFBS1 et GCFBS3 d'une part, et GCFBS2 et GCFBS4 d'autre part, qui ont été produits par le même traitement thermique. Nous observons que la volatilisation augmente avec l'ajout des métaux lourds. La volatilisation est néanmoins influencée par le traitement thermique. Entre GCFBS1 et GCFBS2 ainsi que entre GCFBS3 et GCFBS4, où la composition reste identique, une diminution des pertes est évidente quand le traitement thermique monte plus vite à haute température. Pour minimiser la perte par volatilisation, le traitement thermique le plus rapide avec l'absence du palier à 300°C est le plus efficace.

Pour confirmer la volatilisation des métaux lourds, nous avons effectué une analyse du verre GCFBS3 par EDX à différents endroits pour voir l'homogénéité du verre. Celui-ci est homogène. La composition moyenne est montrée dans la Figure III-10. Comme nous pouvons le constater, la diminution du pourcentage massique de CdO est de seulement 1%, ce qui donne un dopage initial de 12%, tandis que la perte de PbO est proche de 0 poids%. Les proportions des différents éléments ont donc révélé qu'il n'y avait pas de grande perte massique causée par volatilisation des métaux dopés comme supposée (voir Figure III-10). Nous conservons donc globalement la composition initiale aux erreurs de mesure près.



cf. Masse du verre (%) correspond à la masse relative pour obtenir 100%.

Figure III-10 : Composition chimique et spectre EDX du verre de GCFBS3

4.2.2. Vitrocéramique

Les verres sont dévitrifiés suivant le même traitement thermique que celui utilisé pour l'échantillon témoin (voir Figure III-4). Les pertes massiques durant cette étape sont de 0,55 poids%, ce qui est inférieur à ce qui a été observé pour les vitrocéramiques non dopées. La dévitrification a donné des vitrocéramiques de couleur orange plus foncé que les vitrocéramiques de référence, du fait vraisemblablement du dopage.

La Figure III-11 présente une image de l'échantillon « GCFBS3 » prise au MEB pour un grandissement de 5000. Le fort grandissement permet de révéler la forme des cristaux ainsi que la texture et l'organisation générale de la vitrocéramique.

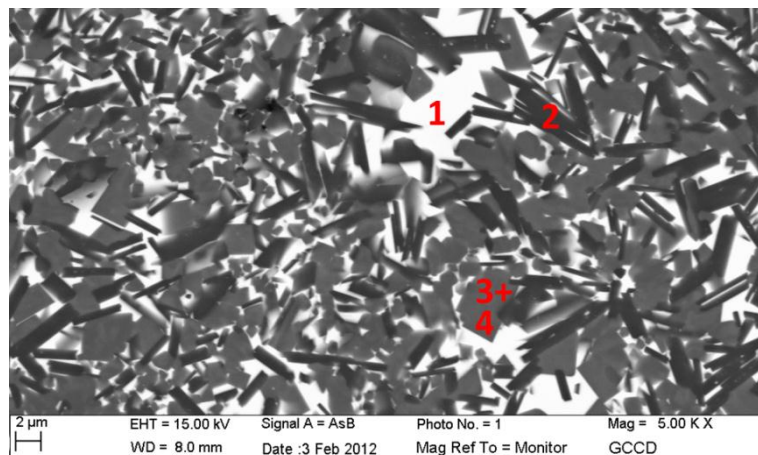


Figure III-11 : Image de MEB de GCFBS3

Nous observons 4 contrastes différents dont 3 semblent être relatifs à des cristaux :

La zone 1 est la partie blanche qui n'a pas de forme géométrique définie. Nous pouvons supposer que cette zone correspond à la partie vitreuse de la vitrocéramique. Cette partie est la plus concentrée en métaux lourds. L'analyse EDX montre sur la Figure III-12 que l'oxyde de plomb est le composant majoritaire avec 45 poids% et le deuxième plus grand composant est l'oxyde de cadmium, avec 25 poids%. Si nous comparons l'évolution de la composition par rapport à celle de départ, il y a un appauvrissement en CaO, Al₂O₃ et SiO₂ et les proportions des éléments polluants ont augmenté en relatif. La partie amorphe est considérée être la plus vulnérable aux attaques chimiques, mais elle constitue seulement 21% du volume total relatif, d'après notre analyse d'image réalisée selon la procédure présentée dans le chapitre « Méthodes expérimentales ».

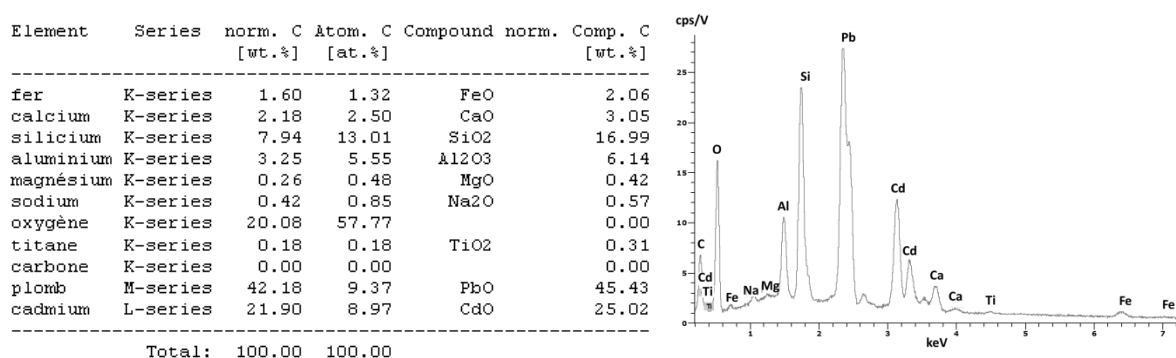


Figure III-12 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBS3 correspondant à la phase vitreuse (analyse zone 1 sur image MEB de la Figure III-11)

La zone 2 est représentée par des baguettes noires occupant 27% du volume relatif. Elle correspond à l'anorthite $[CaAl_2Si_2O_8]$ déjà observée dans l'échantillon témoin, cette fois chargée à 4,25 poids% de PbO et à 2,4 poids% de CdO (Figure III-13). L'anorthite semble donc être adaptée à l'incorporation des deux métaux. Si nous considérons que le site privilégié pour l'incorporation de Pb et Cd est plutôt celui de Ca (pour des raisons d'encombrement stérique), nous pouvons écrire la formule chimique de l'anorthite comme suit :



L'anorthite synthétisée pendant la production de la vitrocéramique a montré une capacité d'intégrer les métaux lourds pour une masse totale de 6,5 poids% sur le site du calcium a priori, pendant que le calcium excédentaire entre dans les autres phases. L'anorthite est la phase qui n'a pas été observée par Prof. Cheng.

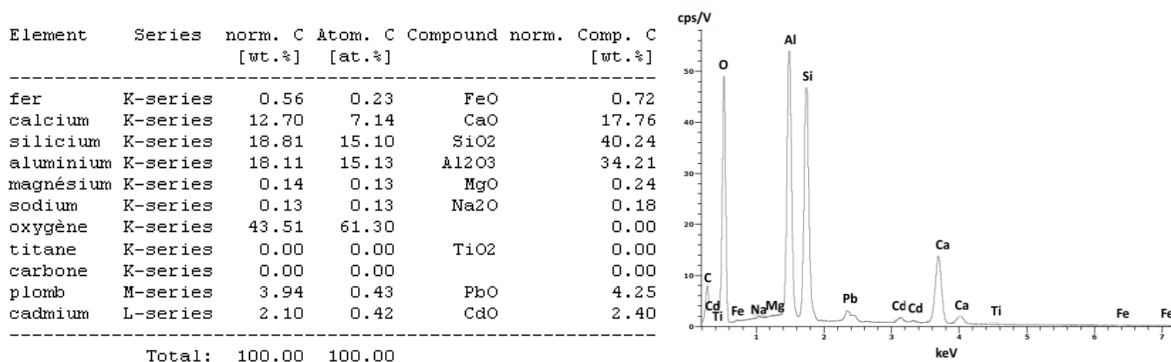


Figure III-13 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBS3 correspondant à l'anorthite (analyse zone 2 sur image MEB de la Figure III-11)

La zone 3 est formée de grains gris foncé qui, selon la morphologie et du fait des formes géométriques, sont vraisemblablement des cristaux. Cette zone représente 52% du volume relatif. Les analyses EDX de ces cristaux, nous ont donné deux compositions un peu différentes qui sont indiquées dans la Figure III-14. Malgré deux compositions différentes, leur contraste n'est pas vraiment visible sur la Figure III-11. Nous remarquons que ces deux phases sont plus riches en calcium (par exemple, la wollastonite : 20 mol%, ou la gehlénite : 16 mol%) contrairement à l'anorthite (7,7 mol%), ce qui pourrait signifier une augmentation de la capacité éventuelle d'incorporation des métaux lourds dans le site du calcium. Les baguettes foncées avec un gradient de couleur ne représentent pas une nouvelle phase, mais seulement une phase ayant subi un polissage. Une partie de cette zone est proche de la composition d'une wollastonite $[CaSiO_3]$, riche en aluminium et chargée avec 3,7 poids% de PbO et 6,3 poids% de CdO. La structure trouvée par la diffraction des rayons X de la wollastonite alumineuse est identique à la phase de l'échantillon témoin. Cette phase contient 10 poids% de métaux lourds. Contrairement à

l'anorthite, la wollastonite incorpore une quantité deux fois plus grande de cadmium que de plomb. Cela est probablement dû à la taille de rayon ionique du calcium (1,00 Å pour CN = 6; 1,06 Å pour CN = 7) et du cadmium (0,95 Å pour CN = 6; 1,03 Å pour CN = 7) qui sont plus proches et donc plus facilement substitués que le plomb (1,19 Å pour CN = 6; 1,23 Å pour CN = 7), qui lui est plus volumineux que le cadmium. La différence entre Ca^{2+} et Cd^{2+} est seulement de 3-5% selon la coordinence, ce qui veut dire que le cadmium rentre plus facilement dans les minéraux calciques. La deuxième phase est analysée comme une composition qui pourrait correspondre à la gehlénite [$Ca_2Al_2SiO_7$], qui est également plus dopée que l'anorthite (7 poids% de PbO et CdO) avec des métaux lourds à teneur de 12 poids% et qui occupent probablement le site du calcium. Comme pour la wollastonite, le cadmium est plus facilement incorporé que le plomb dans la structure de la gehlénite. Sa formule chimique serait alors : $(Ca_{0,88}Cd_{0,1}Pb_{0,02})_2(Al_{0,9}Si_{0,1})_2SiO_7$. Nous pouvons voir un manque d'aluminium et c'est le silicium qui le remplace.

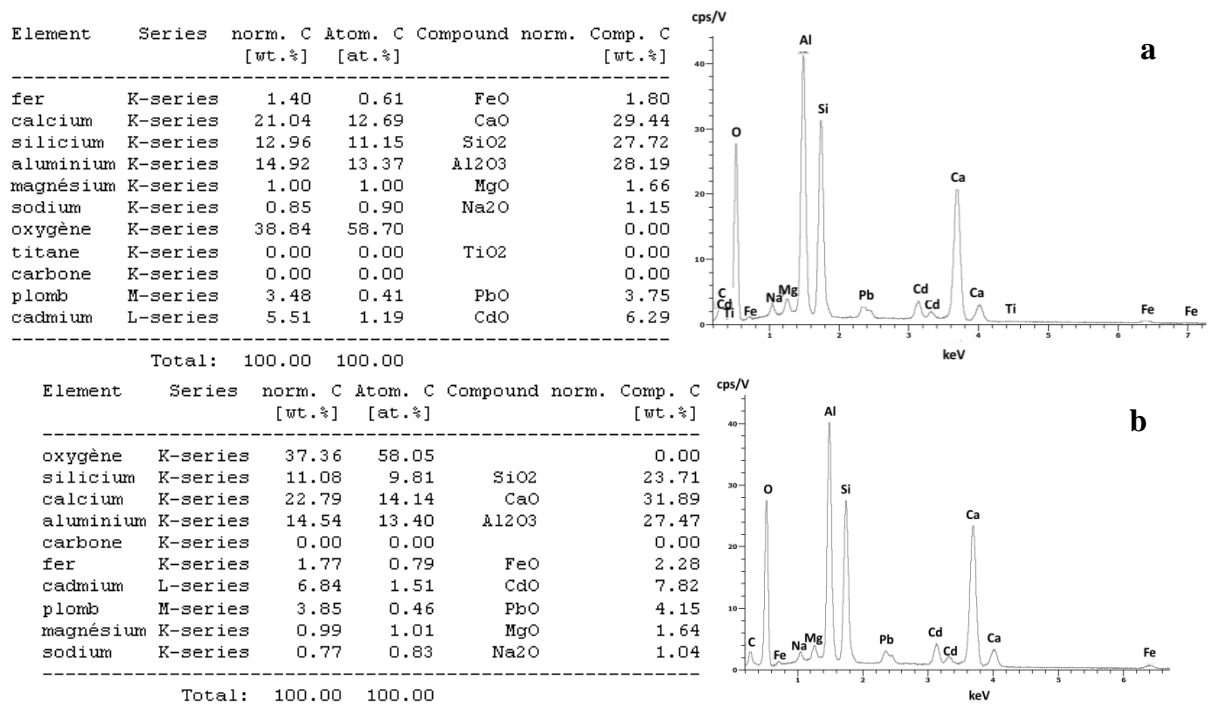


Figure III-14 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBS3 correspondant à la wollastonite (a) et la gehlénite (b) (analyses zones 3 et 4 sur image MEB de la Figure III-11)

Dans l'échantillon GCFBS3 apparaissent trois types cristaux qui sont potentiellement aptes à incorporer le PbO et le CdO : l'anorthite, la wollastonite et la gehlénite. La wollastonite et la gehlénite sont des phases observées par Prof. Cheng (2007). Il a observé du grossulaire que nous n'avons pas identifié par MEB. Par contre, nous avons découvert une phase ressemblant à

l'anorthite. En comparant avec les résultats obtenus sur l'échantillon GCFBS1, le dopage n'a pas influencé de façon importante les réactions chimiques. Près de 80% du volume du matériau est constitué de cristaux qui peuvent incorporer des quantités significatives d'éléments toxiques (0,19g ; voir Tableau III-3).

À partir de l'information sur la proportion volumique de chaque phase et leur teneur en métaux lourds, il est possible de vérifier la quantité des métaux lourds présents dans l'ensemble de l'échantillon et la comparer à la composition chimique du verre au départ. Les valeurs des masses volumiques de chaque phase ont été prises dans la base de données Mincrust. Nous supposons que le dopage des métaux lourds a une influence négligeable sur la masse volumique. Cette hypothèse a été vérifiée sur une précédente étude du laboratoire où de l'uranium était incorporé dans une structure CaSiO_3 sans qu'un changement de masse volumique ne soit remarqué (Gautron et al., 2006).

Voici le tableau de calcul de la masse de PbO et de CdO :

	avant	après		
		cristaux	matrice vitreuse	total
PbO	0,36g	0,08g	0,20g	0,28g
CdO	0,36g	0,11g	0,11g	0,22g

Tableau III-3 : Quantité des métaux lourds, calculés à partir du volume et de la répartition des phases.

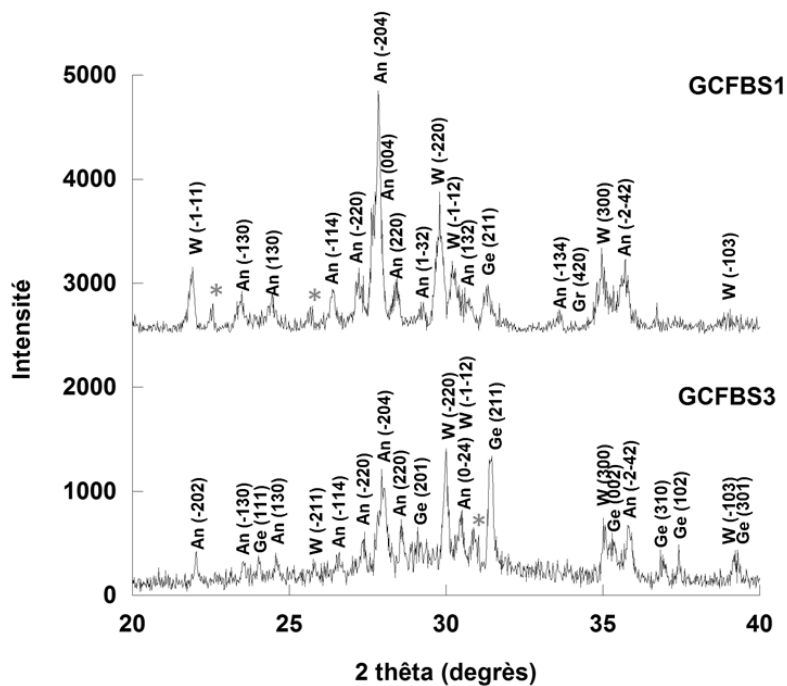
L'ajout des métaux lourds dans la poudre initiale est de 0,36g (soit 12 poids%) de PbO et 0,36g (soit 12 poids%) de CdO. Selon la Figure III-10, nous estimons qu'il y a peu de pertes par volatilisation pendant la synthèse du verre. L'analyse EDX du verre révèle des valeurs de PbO plus élevées qu'au départ, ce qui est causé par la fluctuation des quantités des autres éléments qui augmentent en relatif la quantité du Pb pour atteindre un total de 100 poids%. Après la dévitrification, malgré une perte massique négligeable, nous retrouvons seulement 0,28g du PbO dans la vitrocéramique ce qui fait une perte de 22% par rapport à la composition initiale (cela peut être expliqué aussi par une répartition irrégulière de ce métal parmi les différentes phases). La quantité massique du CdO présent dans le verre est de 0,33g, ce qui signifie seulement 0,03g de CdO perdu après la vitrification. Dans la vitrocéramique nous retrouvons 0,22g du CdO, ce qui fait une perte de 0,14g (soit 38,9 poids% du CdO mis dans le mélange au départ) depuis la préparation de la poudre. Les métaux lourds renfermés dans la vitrocéramique font ensemble 0,5g (soit une perte de 30% environ, par rapport aux 0,72g de départ) ce qui est plutôt favorable par rapport à la grande volatilisation des métaux lourds pendant le traitement thermique.

Les quantités massiques des métaux lourds dans les phases individuelles ont été suivies par analyse EDX. La phase vitreuse a incorporé environ 0,31g des métaux lourds, l'anorthite environ 0,05g, et la gehlénite et la wollastonite environ 0,14g de PbO et de CdO.

Sur la Figure III-15, nous observons le cliché de diffraction X de l'échantillon dopé en comparaison avec l'échantillon témoin. Les pics émergents des deux échantillons sont principalement placés entre 20° et 40° (en 2θ). Les principales phases minérales identifiées sont l'anorthite [$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$], la gehlénite [$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$], et la wollastonite [CaSiO_3]. Cela nous confirme les résultats obtenus par EDX. Les trois minéraux sont dopés en Pb et Cd, pourtant nous voyons que les distances d_{HKL} sont identiques avec une erreur inférieure à 0,5%. Cela signifie que les métaux lourds n'influencent pas la structure cristalline par distorsion. Les intensités relatives de l'ensemble des pics ont tendance à diminuer même si comme dans le cas précédent, elles ne correspondent pas exactement aux données de Mincrust. Nous voyons que plusieurs positions sont parfois partagées par deux phases. Le d_{HKL} de 2,9266 Å correspond à l'anorthite, avec une intensité de 67,9% au lieu de 20,7 % comme indiqué dans la base de données, mais ce d_{HKL} est aussi celui de la wollastonite avec une intensité de 58,4% au lieu de 11,6%. Le d_{HKL} de 2,5349 Å et de 2,5418 Å sont très proches et partagés par l'anorthite et la gehlénite. Les intensités sont également beaucoup plus élevées que les valeurs données par Mincrust, ce qui est sans doute provoqué par l'addition des intensités partagées par plusieurs phases.

Nous n'avons pas pu identifier à quelle phase appartient le pic avec la position d_{HKL} de 2,8933 Å. En comparaison avec les pics de l'échantillon témoin, cette position pourrait correspondre au pic de l'anorthite (0-24) avec une distance entre plans réticulaires de 2,9329 Å, ce qui correspond à un décalage de 1,3%, nous avons cependant décidé de conserver ce pic comme inconnu.

Si nous comparons les deux clichés de diffraction et leurs positions avec la base de données, il est évident que la présence de la wollastonite et de la gehlénite est plus probable sur l'échantillon dopé, tandis que les pics d'anorthite donnent une probabilité similaire pour les deux échantillons. Sur les 15 pics qui sont communs aux deux échantillons, environ 90% des pics de l'échantillon non dopé sont décalés vers les valeurs plus petites de 2θ . Cette constatation n'est pas valide pour l'échantillon dopé qui a des décalages de positions plus irréguliers.



An (anorthite), Ge (Gehlénite), W (wollastonite)

Figure III-15 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCFBS3

ANORTHITE CaAl ₂ Si ₂ O ₈				GEHLENITE Ca ₂ Al ₂ SiO ₇				WOLLASTONITE CaSiO ₃				INCONNU (*)	
d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I
3,1907	100	3,1950	100	2,8413	100	2,8433	100	2,9761	100	2,9816	100	2,8933	646
3,1796	84,9	3,1789	93,4	3,0661	50,1	3,0607	21,8	2,9266	58,4	2,9288	11,6		
2,9266	67,9	2,9329	20,7	2,5418	45,6	2,533	4,2	2,5602	52,8	2,5620	11,3		
3,2042	66,1	3,2093	50,2	2,4037	37,5	2,4056	8,8	1,7528	39,6	1,7591	16,9		
2,5061	55,6	2,4990	35,9	2,4378	32,5	2,4292	16,1	1,8385	27,8	1,8300	42		
3,2524	50,1	3,2604	62,2	2,2917	31,2	2,2852	8,4	2,2974	27,3	2,3069	27,3		
2,9474	48,1	2,9507	33,2	3,7018	29,2	3,7048	18,7	3,4477	23,1	3,4409	10,8		
2,8290	46,6	2,8265	28,5										
3,0375	44,7	3,403	22,5										
3,3483	33,7	3,3635	30,9										
2,9569	30,4	2,9507	33,2										
2,5349	42,2	2,5263	21,9										
4,0297	34,5	4,0385	61										
3,6187	33,5	3,6176	38,5										
3,7762	26,8	3,7826	31,9										

Tableau III-4 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Anorthite, Wollastonite, Gehlénite et un pic non identifié, avec précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,5%

4.2.3. Vitrocéramique lixiviée

Pour évaluer la résistance à l'attaque acide, nous avons utilisé le test TCLP (cf. II.2.1.1). La Figure III-16 présente une vue plus générale de la vitrocéramique GCFBS3 obtenue par MEB avec un grandissement de 66 après le test de lixiviation. Elle montre une microstructure avec des volumes poreux assez importants. Nous identifions nettement une zone principalement altérée qui se trouve sur la surface d'échantillon avec une épaisseur/profondeur de 100 µm. Malgré la lixiviation agressive et mobile, nous ne voyons aucun endommagement de la structure sous forme de fractures, ce qui pourrait présager une bonne résistance mécanique. Sur l'image de la Figure III-17, nous voyons nettement la délimitation entre la zone altérée (gris foncé) et non altérée (gris

clair). La phase de couleur blanche qui est la phase amorphe de notre vitrocéramique, ne semble plus apparaître dans la zone altérée, même si des différences de contrast peuvent empêcher de la distinguer. Les deux métaux lourds contenus dans cette phase ont pu être relâchés dans le lixiviat. Cette image révèle aussi que le lixiviat a réussi à pénétrer dans quelques pores. La profondeur de l'altération est environ 100 μm , ce qui donne une vitesse d'altération de 5 μm /heure. Il est visible que des pores qui se trouvent dans l'ensemble de l'échantillon (voir Figure III-17) sont altérés et que la taille de la zone d'altération autour d'un pore peut atteindre trois fois la taille du pore (zone rouge dans la Figure III-17).

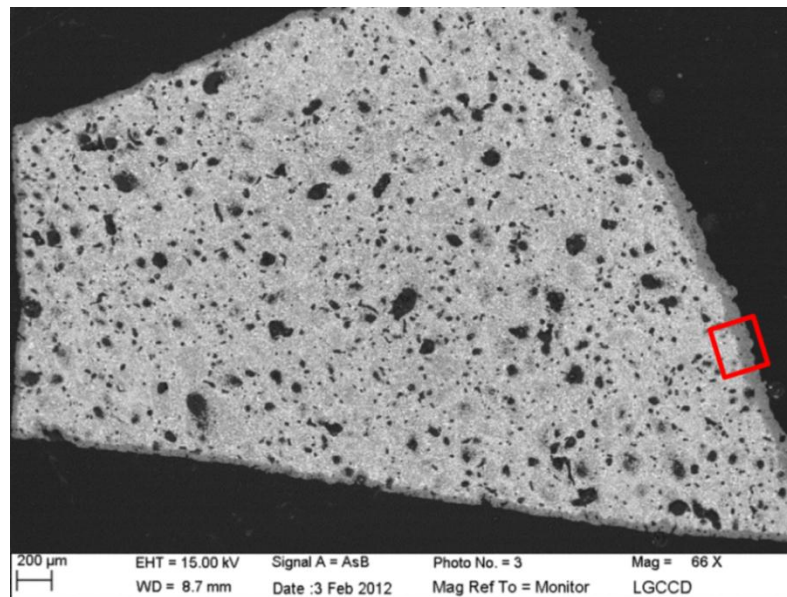


Figure III-16 : Image MEB de GCFBS3 après lixiviation, vue générale

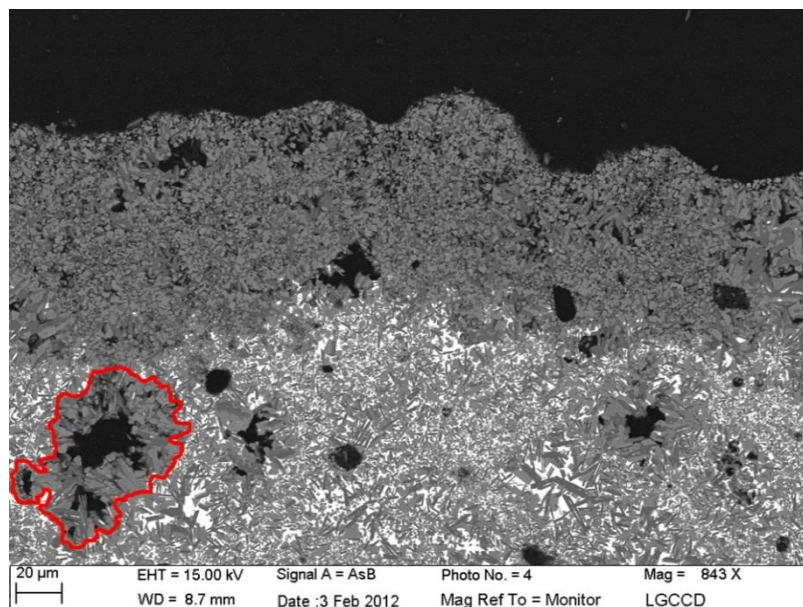


Figure III-17 : Image MEB de GCFBS3 après lixiviation, vue à la limite des zones altérée et non altérée

4.2.4. Analyses EDX des phases cristallisées

Nous avons agrandi les zones altérées et non altérées à des échelles comparables pour faire les analyses par EDX et ainsi estimer l'efficacité d'immobilisation des phases individuelles. L'image du haut présente la zone non altérée tandis que la photo du bas présente la zone altérée (Figure III-18). En analysant les différentes zones, nous avons retrouvé des phases correspondant à l'anorthite, la wollastonite et aussi la partie vitreuse. Dans le Tableau III-5 est indiqué le changement de composition des différentes phases avant et après lixiviation (avec pourcentage de pertes) de la zone non altérée et de la zone altérée.

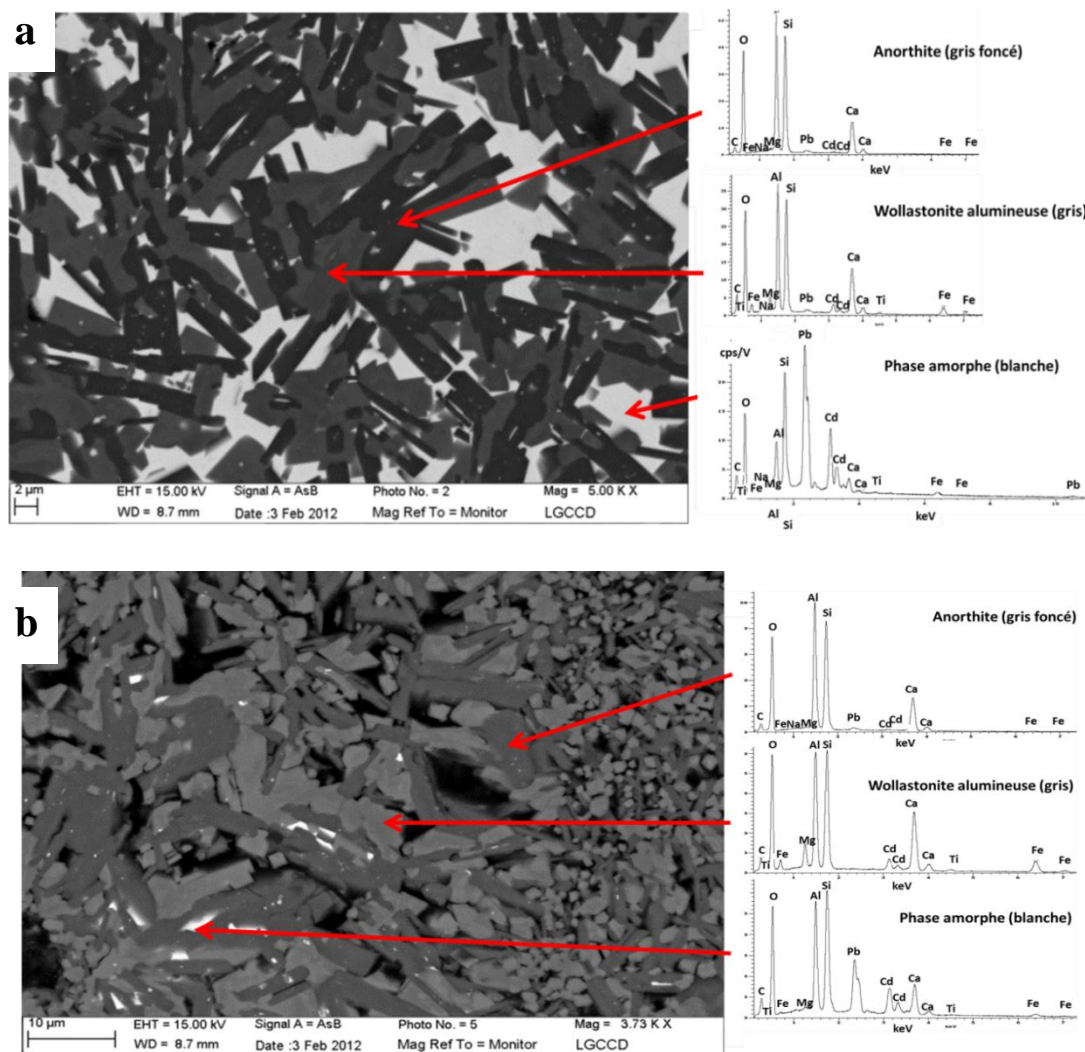


Figure III-18 : Les images MEB et spectres EDX de GCFBS3 après lixiviation, correspondant à la zone non altérée (a) et à la zone altérée (b)

	Matrice vitreuse					Anorthite					Wollastonite				
	avant	après- zone non altérée	Δ%	après- zone altérée	Δ%	avant	après- zone non altérée	Δ%	après- zone altérée	Δ%	avant	après- zone non altérée	Δ%	après- zone altérée	Δ%
SiO ₂	16,99	16,75	-1,4	26,12	X	40,2	40,97	X	40,91	X	27,7	32,45	X	29,49	X
Al ₂ O ₃	6,14	5,89	-4,1	19,49	X	34,2	35,67	X	35,62	X	28,1	27,47	-2,6	23,28	-17,4
CaO	3,05	2,73	-10,5	10,11	X	17,7	19,28	X	19,46	X	29,4	19,99	-32,1	21,56	-26,8
PbO	45,43	45,83	X	25,84	-43,1	4,25	1,9	-55,3	1,88	-55,8	3,75	1,51	-59,7	N.D.	/
CdO	25,02	25,33	X	15,40	-38,4	2,40	0,98	-59,2	0,92	-61,7	6,29	5,46	-13,2	6,87	X

N.D. : Non détecté

Tableau III-5 : Changements des compositions après le test de lixiviation (en poids%)

Quand nous avons analysé la composition chimique du milieu vitreux (couleur blanche) de la zone non altérée, elle n'a révélé aucun changement ; la teneur en PbO est de 45,8 poids% et celle de CdO est de 25,3 poids%. L'analyse de la matrice vitreuse de la zone altérée a ensuite révélé une perte des deux oxydes des métaux lourds à hauteur de 40% par rapport à leur masse initiale. Il n'y reste que 26,8 poids% de PbO et 15,4 poids% de CdO. La libération des métaux lourds de la zone altérée de la matrice vitreuse est relativement élevée, mais il faut prendre en compte que pendant les 20 heures de lixiviation l'altération affecte uniquement le voisinage immédiat de la surface. En plus cette phase est difficile à analyser dans la partie altérée, car les plages sont petites (1 à 2µm), donc il y a un risque de contribution des plages environnantes dans les spectres d'analyse. Les analyses de la zone amorphe dans la partie altérée sont à considérer avec prudence car elles sont entachées sans doute d'une plus grande erreur.

La phase représentant l'anorthite est analysée d'abord dans la zone non altérée. L'anorthite est connue comme une phase résistante à la lixiviation (Crawford, 2009). Il est démontré son insolubilité dans l'eau, dans HNO₃ ou H₂SO₄, seulement le HCl est connu pour la décomposer (Crawford, 2009). L'anorthite sous forme de baguettes noires a relâché pendant la lixiviation de la partie altérée ainsi que non altérée, les deux métaux lourds. L'analyse montre que dans la partie non altérée, il reste 1,9 poids% d'oxyde de plomb ce qui fait une perte de 55,3% et il reste 0,98 poids% d'oxyde de cadmium dans l'anorthite, c'est-à-dire qu'elle a perdu 59,2 poids% vis-à-vis de ses teneurs en métaux lourds avant lixiviation. Elle ne semble donc pas être une bonne candidate à l'immobilisation des éléments toxiques du point de vue de la résistance à la lixiviation. Si nous comparons cette zone avec la couche d'altération, il est flagrant que la quantité des métaux lourds est quasiment identique. L'anorthite est donc altérée par l'attaque acide sur l'ensemble de l'échantillon, néanmoins la zone exposée directement à l'environnement très acide ne relâche pas la totalité des éléments lourds, ce qui montre une relative résistance de cette vitrocéramique, même s'il apparaît difficile d'en faire un matériau prometteur comme matrice de stockage.

Les milieux cristallisés de couleur gris clair représentent la wollastonite alumineuse. La phase gehlénite est mineure et elle n'est pas détectée par l'analyse EDX. Si nous regardons la composition de la wollastonite dans la partie non altérée, nous constatons un changement assez remarquable. Dans ce cas, ce ne sont pas seulement les métaux lourds qui semblent avoir été relâchés, mais également le CaO et le Na₂O. L'oxyde de calcium marque une importante baisse de 32,1 poids% par rapport à la composition avant la lixiviation. Avec cette perte, en relatif les autres constituants ont vu augmenter leurs concentrations surtout pour l'oxyde de fer. L'oxyde de plomb a baissé de 59,7 poids% ce qui est un peu plus élevé que dans le cas de l'anorthite. A l'inverse, l'oxyde de cadmium n'est relâché qu'à hauteur de 13,2 poids%. Dans la zone altérée, il y a seulement une fluctuation de Al₂O₃ et CaO dont la quantité massique a tendance à diminuer. Le PbO n'est pas détecté dans la zone altérée ce qui signifie son absence donc un possible relâchement complet. Le CdO dans la partie altérée est résistant à l'attaque comme dans l'ensemble de l'échantillon, il n'est donc pas relâché. Malgré une libération de Pb, la wollastonite alumineuse conserve sa teneur en Cd.

Les phases cristallisées et la matrice vitreuse relâchent des quantités importantes de métaux lourds (de l'ordre de 40 à 60%), ce qui indique que ce type de vitrocéramique n'est pas une candidate idéale pour l'immobilisation durable des métaux lourds. Pour avoir la confirmation, il faut prendre en compte la répartition massique des métaux lourds dans chacune des phases.

Nous avons essayé de calculer la répartition des métaux lourds exprimée en grammes, en calculant le poids de zone altérée avec la profondeur (100µm), la forme (polygone), la densité connue (2,89 g/cm³) et en supposant que la porosité est proche de zéro. Il faut préciser que les valeurs obtenues sont seulement des estimations avec d'importantes barres d'erreurs et devraient être considérées avec prudence. Nous calculons les poids avec la condition que la couleur grise représente seulement la wollastonite. Dans le Tableau III-6 sont calculées les répartitions des métaux lourds dans les zones non altérée et altérée. La matrice vitreuse dans la zone non altérée est attaquée par la solution acide de façon négligeable contrairement aux cristaux. Cette zone a gardé dans sa structure 0,43g de métaux lourds, c'est-à-dire qu'elle a perdu 0,07g de la masse initiale de PbO et de CdO (0,5 g), soit 14% en masse.

La zone altérée était plus lixiviée. Ici c'était la matrice vitreuse qui a relâché davantage de métaux lourds. La quantité de métaux lourds restante dans la zone altérée de la matrice de la vitrocéramique après lixiviation serait 0,39g soit 9,3% de moins par rapport à la zone non altérée. L'efficacité d'immobilisation de PbO dans la zone altérée est estimée à 79% pendant que le CdO est incorporé avec une efficacité à 77%. Ces estimations montrent que l'ensemble de l'échantillon est capable d'incorporer des métaux lourds avec des efficacités importantes.

	Au départ	Après la synthèse			Lixiviation – zone non altérée			Lixiviation – zone altérée		
		cristaux	matrice vitreuse	total	cristaux	matrice vitreuse	total	cristaux	matrice vitreuse	total
PbO	0,36g	0,08g	0,20g	0,28g	0,03g	0,21g	0,24g	0,1g	0,12g	0,22g
CdO	0,36g	0,11g	0,11g	0,22g	0,08g	0,11g	0,19g	0,1g	0,07g	0,17g

ρ (selon Mincryst) : Anorthite = 2,76 g/cm³ ; Wollastonite = 2,91 g/cm³ ; La phase vitreuse = ~2,5 g/cm³

Répartition des phases en volume : Anorthite = 40% ; Wollastonite = 45% ; La phase vitreuse = 15%

Répartition des phases en masse : Anorthite = 26,6%=0,63g ; Wollastonite = 54,6%=1,3g ; La phase vitreuse = 18,8%=0,45g

Tableau III-6 : Quantité massique des métaux lourds dans la zone non altérée et la zone altérée

4.2.5. Analyses ICP des lixiviats

Le lixiviat analysé par ICP a montré que le plomb a été lixivié avec une concentration de 53,8 ppm ce qui est dix fois supérieur à la limite (5ppm) et le cadmium est lixivié à une concentration de 33,3ppm dont sa limite est 1 ppm. Ces résultats ne sont pas si décevants parce qu'en conditions réelles il n'y a pas une si grande teneur en plomb et en cadmium dans les REFION. Malgré tout, cela confirme que la phase amorphe est assez fragile face à la lixiviation en milieu acide en comparaison avec les phases minérales.

Pour compléter la description de l'échantillon dopé, nous avons caractérisé certaines de ses propriétés physiques. Elles ont été évaluées dans les mêmes conditions que dans le cas de l'échantillon GCFBS1. La masse volumique de l'échantillon GCFBS3 est 2,89 g/cm³ ce qui fait une augmentation de 1% en comparaison de GCFBS1. Cet accroissement est négligeable bien que GCFBS3 soit dopé avec 24 poids% de métaux lourds qui ont des masses volumiques de 8-9,5 g/cm³. La porosité et le coefficient d'absorption ont fortement diminué probablement du fait du dopage en métaux lourds. La porosité a baissé de 41,3% (GCFBS1) à 2,7%, c'est-à-dire qu'elle a été divisée par 15, et le coefficient d'absorption de 23,7% (GCFBS1) à 0,8% (coefficient divisé par ~30) ce qui fait une différence supérieure à 90% vis-à-vis de l'échantillon non dopé. L'abaissement de ces deux propriétés améliore forcément la résistance mécanique et chimique. Le dopage en métaux lourds a également augmenté la dureté de Mohs de 0,5 (soit une hausse d'environ 10%) et l'échantillon GCFBS3 présente donc une dureté de 6 correspondante à celle de l'orthose (KAlSi₃O₈).

4.3. Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence la possibilité d'incorporation d'une relativement grande quantité de métaux lourds dans la structure des cristaux et au sein de la matrice vitreuse. Nous avons observé deux minéraux trouvés également dans l'échantillon de prof. Cheng et en plus,

nous avons analysé une nouvelle phase, l'anorthite, qui peut durablement incorporer 1 poids% de CdO et environ 2 poids% de PbO.

L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée pour confirmer la présence de ces minéraux ainsi que pour montrer d'éventuels changements structuraux. Nous n'avons remarqué aucune distorsion de structure(s), causée par le dopage, ce qui signifie que ces phases semblent assez stables. Nous n'avons pas observé la phase grossulaire dans l'échantillon GCFBS3 : le dopage en métaux lourds pourrait changer les réactions chimiques pendant la synthèse de la vitrocéramique.

Les deux métaux lourds réagissent différemment à la volatilisation et à l'attaque acide. Le PbO présente une efficacité contre la lixiviation de 40% mais il est peu volatilisé. Le CdO quant à lui est volatilisé en plus grande partie, mais son efficacité d'immobilisation est très élevée (80%). Dans de futures synthèses, il faudrait probablement optimiser et respecter des rapports maximaux de concentrations des métaux lourds.

5. Synthèses de vitrocéramiques de déchets bruts

D'après la production d'échantillons à base des déchets selon la procédure du prof. Cheng, nous essayons d'appliquer cette procédure dans nos conditions de synthèse. Le mélange de départ est constitué de 50 poids% de REFION et de 50 poids% de MIOM. Les déchets bruts (MIOM et REFION) proviennent de l'incinérateur de Saint Thibault des Vignes (France). Les compositions des REFION et des MIOM ont été analysées auparavant (cf. II.2.4.3). Différentes analyses ont été utilisées pour l'évaluation de la durabilité de la vitrocéramique synthétisée ainsi que sa possible introduction dans le cycle industriel. Pour une meilleure compréhension de l'incorporation des métaux lourds dans les différentes phases de la structure, nous avons aussi dopé les déchets bruts avec 12 poids% de PbO et 12 poids% de CdO.

5.1. Synthèse des échantillons témoins

5.1.1. Verre

Nous avons réalisé quatre échantillons avec la même composition (GCFBR5, GCFBR6, GCFBR7, GCFBR8 ; pour faciliter la nomenclature des échantillons, nous utilisons la terminologie GC dans tous les stades de synthèse des vitrocéramiques) pour trouver le cycle de traitement thermique le plus adapté d'un point de vue de la volatilisation. Dans le but d'éviter au maximum la perte massique pendant la synthèse, nous changeons la vitesse de chauffage et adaptons les paliers à différentes températures et durées. Les verres ont été élaborés selon les schémas présentés dans la Figure III-19.

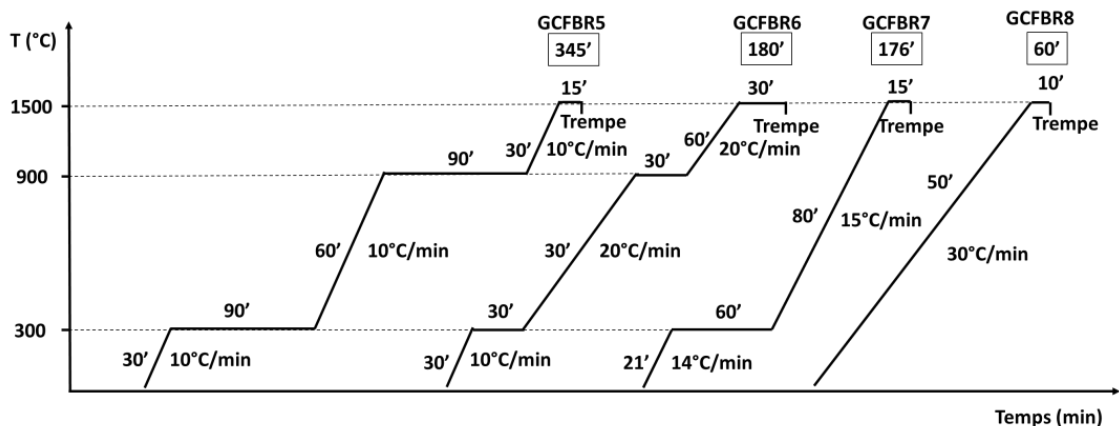


Figure III-19 : cycle de vitrification

Malgré le système de pastille utilisé pour minimiser la volatilisation des métaux lourds durant la fusion, les pertes massiques pour les quatre échantillons ont été très élevées (Tableau III-7).

Échantillon	Perte par volatilisation (poids%)
GCFBR5	~90
GCFBR6	60,1
GCFBR7	57,7
GCFBR8	39,5

Tableau III-7 : Les pertes massiques de GCFBR5, GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8

La perte la plus importante a été observée pour l'échantillon « GCFBR5 ». L'idée est de monter en température lentement pour éviter les réactions qui pourraient être causées par la volatilisation. Le palier à 300°C est réalisé pour l'élimination de l'éthanol utilisé pendant le broyage tandis que le palier à 900°C est réalisé pour la décarbonatation et pour obtenir une meilleure homogénéisation de notre mélange. La perte massique est néanmoins très importante, car le creuset en platine s'est fissuré pendant la synthèse. Le platine est un métal très résistant, mais qui réagit avec des halogènes qui sont présents dans nos déchets bruts sous forme de chlorures. Après cette expérience, nous avons réduit le temps des deux paliers à 30 min et accéléré la montée en température, mais aussi multiplié par deux le temps du palier avant la trempe. C'est-à-dire que le cycle de GCFBR6 a duré 3h avant la trempe au lieu de 5h45min pour GCFBR5. Ce cycle a réduit le taux de volatilisation de 33% en poids, et le creuset est resté intact. Malgré tout, la perte a été très élevée (60,12 poids%). Pour encore diminuer la perte, nous avons réalisé un échantillon GCFBR7, pour lequel nous avons enlevé le palier à 900°C et prolongé le temps du palier à 300°C de 30 min à 60 min (le temps du traitement thermique reste inchangé). La perte massique est quasiment identique (57,7 poids%) à l'échantillon GCFBR6. Cela signifie que la volatilisation est proportionnelle au temps de montée en température et que les paliers de température n'ont aucune influence. Pour le dernier échantillon (GCFBR8), les paliers ont été supprimés et la montée en température a été accélérée à la vitesse de 30°C/min (soit 1800°C/h). Nous avons diminué la durée du palier à 1500°C au détriment de l'homogénéisation mais nous limitons ainsi fortement les pertes par volatilisation. Ce dernier échantillon a perdu 39,5 % de son poids initial, ce qui est la valeur la plus faible de tous les échantillons précédents à base de déchets bruts.

Plusieurs études évoquent le problème de volatilisation des métaux lourds quand ils sont chauffés à haute température avec des déchets bruts (Verhulst, 1996 ; Ojovan, 2005).

La perte massique peut être causée par décarbonatation et par la volatilisation de différents composants selon leurs caractéristiques thermodynamiques. Les métaux suivants, sous formes d'oxydes : Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Si et Ti dont le point d'ébullition est supérieur à 1500°C ne sont pas mobilisés par les flux gazeux pendant l'échauffement. Si le point d'ébullition d'un métal est bas (< 1500°C) comme pour le cas du plomb et du cadmium, ce métal va se libérer hors de la matrice et il va se volatiliser.

Verhulst et al. (1996) ont montré le comportement de la plupart des métaux lourds lorsqu'ils sont chauffés. Ainsi le cadmium serait volatilisé sous une forme de gaz CdCl_2 à partir de 300°C , et sous une forme de Cd gazeux au-delà de 1000°C . Le même phénomène est observé pour le plomb dont la vaporisation commence autour de 300°C sous forme de PbCl_2 . A 620°C , il y a décomposition du gaz PbCl_2 en PbO . Il existe des zones de réduction dans un four, les températures de volatilisation du plomb peuvent sensiblement augmenter. Song (2004) a estimé que la perte de Pb et Cd pendant le chauffage est de 60 poids % pour chaque élément.

Nous ne pouvons pas éliminer la volatilisation, mais nous pouvons améliorer le cycle de traitement thermique pour éviter la perte de masse trop importante. Pour une application industrielle de cette solution, il serait nécessaire d'utiliser des filtres captant les métaux lourds.

Bien que nous connaissions la composition au départ (composition des déchets cf. II.2.4.3), la composition après la synthèse change complètement les proportions des composants chimiques du fait des pertes importantes par volatilisation. Nous avons donc seulement quantifié l'ampleur d'où l'importance des analyses EDX des verres de déchets.

L'analyse EDX est indiquée dans la Figure III-20. Pour vérifier que le verre est homogène, nous avons effectué 3 analyses à différents endroits. Nous pouvons constater que la composition des verres est très différente par rapport au mélange de déchets au départ. L'échantillon est très riche en silicate (SiO_2) et plus que deux fois plus pauvre en CaO contrairement aux analyses faites sur le REFIOM ($\text{SiO}_2 = 8,23$ poids% ; $\text{CaO} = 47,3$ poids%) et le MIOM ($\text{SiO}_2 = 28,4$ poids% ; $\text{CaO} = 49,8$ poids%). L'oxyde de sodium est également présent en grande quantité tandis que les métaux lourds ont été détectés en très faibles quantités, le plus souvent inférieure à 1 poids%, ce qui est dans la barre d'erreur de la technique d'analyse EDX. Ce changement est dû avant tout à la volatilisation importante et peut-être aussi à une inhomogénéité des résidus provenant d'incinérateur. Comme les résidus solides déchets ultimes sont des matériaux inhomogènes et très divers, il est possible que nous ayons utilisé la partie des déchets qui était riche en silicates et en sodium. Malgré cette constatation, les verres ont été transformés en vitrocéramiques.

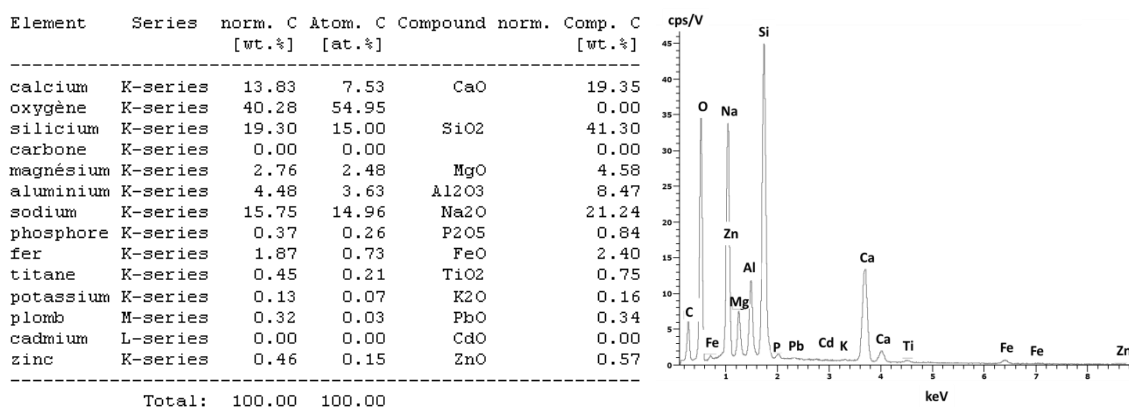


Figure III-20 : Composition chimique et spectre EDX du verre de GCFBR8

5.1.2. Vitrocéramique

À partir des verres broyés ont été synthétisées les vitrocéramiques. Le traitement thermique (Figure III-21) a été identique à celui utilisé pour les échantillons GCFBS1, GCFBS2, GCFBS3 et GCFBS4. Nous sommes montés à 1050°C, ce qui constitue un coût énergétique raisonnable. La synthèse dure environ 5h30min et elle n'a pas été accompagnée par une importante perte massique. Les pertes étaient inférieures à 3 % en poids pour les quatre échantillons.

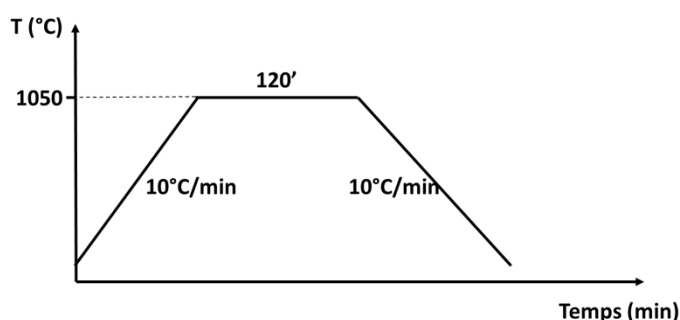


Figure III-21 : Profil thermique de dévitrification des échantillons

La couleur des vitrocéramiques synthétisées est marron clair avec une teinte plus pâle que celle observée pour les vitrocéramiques à base des oxydes commerciaux.

Nous avons analysé l'échantillon GCFBR8, car le mode de synthèse choisie nous a donné le plus faible taux de volatilisation de tous nos échantillons à partir des déchets bruts.

Sur l'image Figure III-22a, nous avons une vue globale de l'échantillon GCFBR8 obtenue par MEB. À partir de cette image, nous pouvons évaluer les proportions volumiques (relatives) caractéristiques pour chacun des contrastes. Les macropores semblent plutôt fermés et évalués à environ 1% du volume total relatif. Nous avons réalisé un agrandissement de l'image précédente (Figure III-22b) qui présente les 4 zones analysées par EDX, présentant des contrastes distincts.

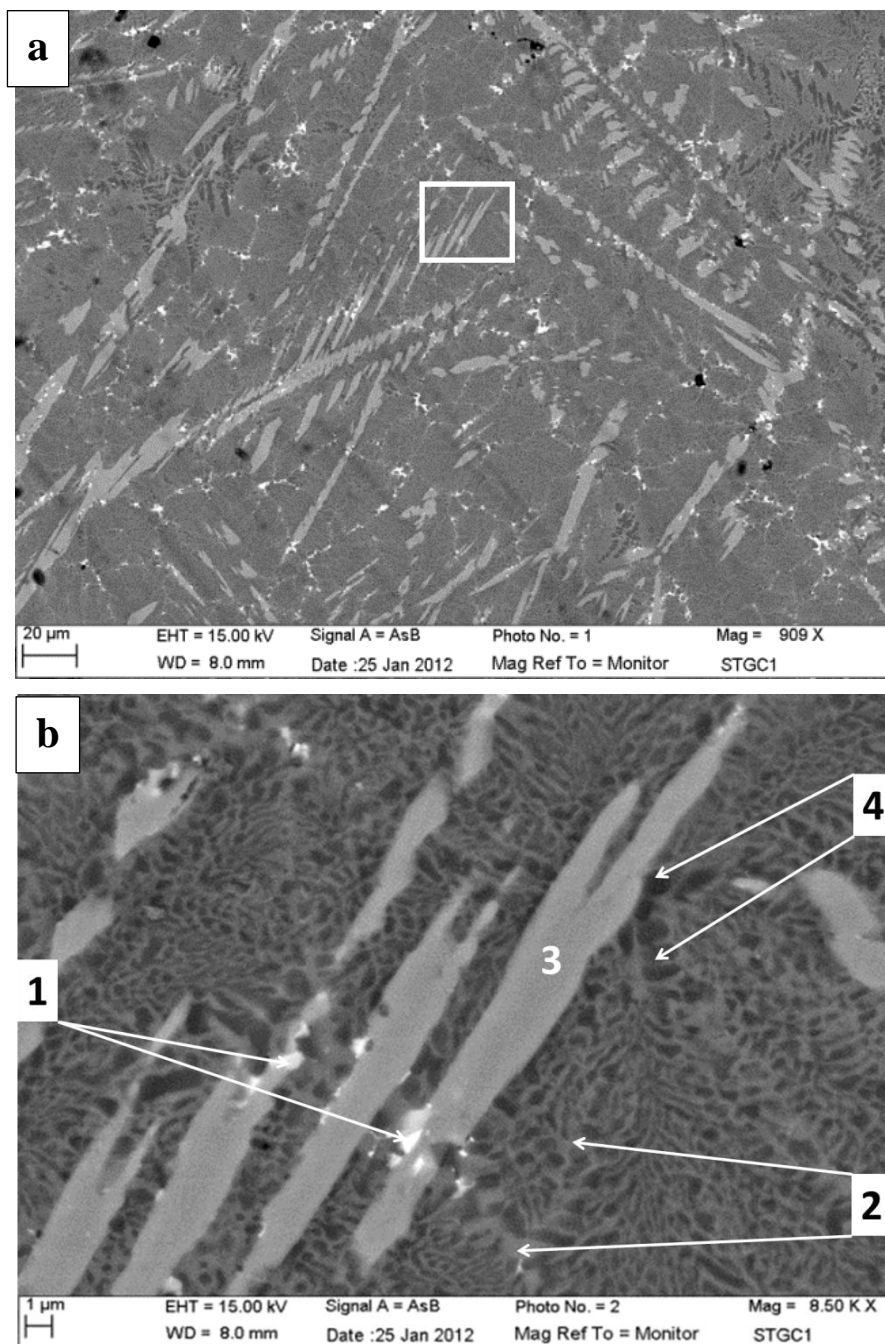


Figure III-22 : Images MEB de GCFBR8 pour deux différents agrandissements, a) vue globale ; b) vue zoomée de la zone repérée par le cadre sur la photo a). Les zones de contrastes différents (numérotées de 1 à 4), ont été analysées par spectrométrie EDX.

Les zones blanches (point d'analyse 1) occupent seulement 1% de la surface et ne représentent au total qu'une toute petite partie de l'échantillon. Comme nous voyons sur la Figure III-22b, les zones blanches sont submicroniques ($< 1\mu\text{m}$) donc l'analyse EDX (Figure III-23) « déborde » forcément sur les zones environnantes. Cependant, son contraste et l'analyse indiquent la présence des éléments lourds principalement du fer, du titane et du plomb. A noter que nous pouvons aussi observer des zones petites où se concentre le plomb. C'est intéressant de voir que ces traitements thermiques (verre + vitrocéramique) ont permis de concentrer le plomb

et de le rendre détectable et décelable, en comparaison avec les déchets bruts où il était difficilement décelé.

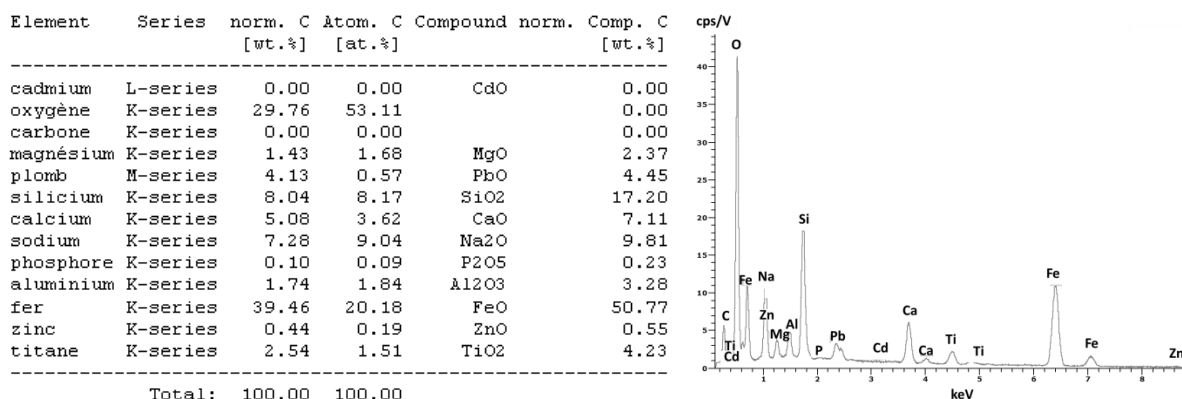
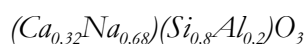


Figure III-23 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant au point d'analyse 1 sur image MEB de la Figure III-22b

La zone avec la couleur gris foncé (point d'analyse 2) est majoritaire et constitue le fond de tout l'échantillon. C'est la phase avec 66% du volume relatif. L'analyse de cette phase est donnée dans la Figure III-24, où la répartition en pourcentages massique et atomique est donnée pour chaque élément. La phase est riche en SiO₂ (environ 46 poids%) et a comme autres composants Na₂O, CaO et Al₂O₃. Nous remarquons des traces de métaux lourds. Cette phase de type wollastonite peut effectivement accueillir des éléments lourds et volumineux tels que Pb et Cd (voir autres parties de la thèse), mais les proportions observées ici sont dans les barres d'erreur des analyses, ce qui ne nous permet pas d'affirmer avec certitude que Pb et Cd sont présents dans cette wollastonite. À partir des ratios massiques, nous estimons que la phase est du type « pyroxène », ce qui pourrait par exemple être une phase type wollastonite avec la formule suivante :



Cette phase semble hétérogène et il est possible qu'il s'agisse d'un mélange de deux phases en solution solide de larnite et de forsterite. Dans cette formule, le calcium est en grande partie complété par le sodium et le silicium accompagné par l'aluminium. A cause de la morphologie particulière de cette phase (fond avec tâches), qui rend les analyses complexes, nous avons été obligés de boucler la composition de l'oxygène à 60 at% pour obtenir la formule de la wollastonite, qui s'est révélée la phase la plus plausible pour ces analyses.

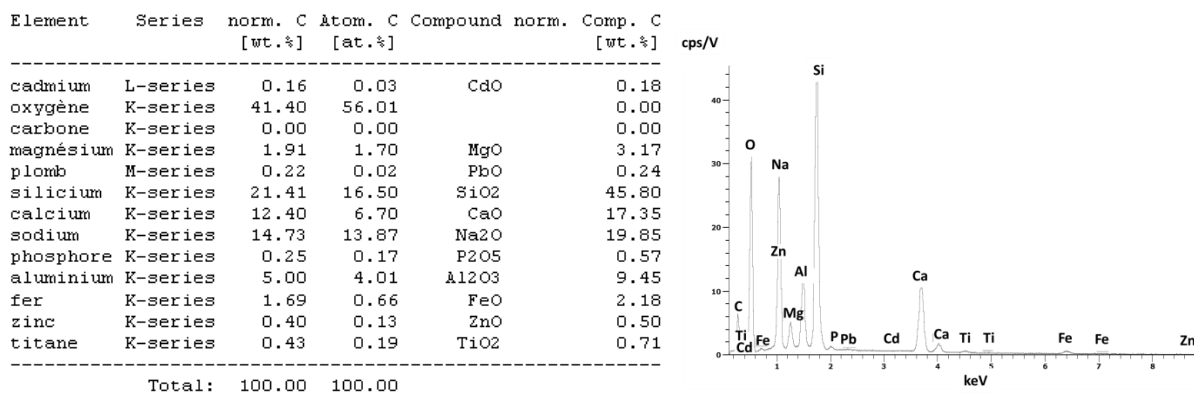


Figure III-24 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase pyroxène (point d'analyse 2 sur l'image MEB de la Figure III-22b)

Le contraste gris clair sur la Figure III-22 (point d'analyse 3) est constitué en grande partie par du calcium. Cette phase représente environ 12% du volume relatif. Cette phase est sous forme de baguettes de différentes longueurs avec une épaisseur de 1 μm à 10 μm . Selon la composition donnée dans la Figure III-25, il pourrait s'agir d'un minéral appelé larnite [Ca₂SiO₄] qui est riche en calcium et potentiellement en sodium ou d'un minéral type forsterite [Mg₂SiO₄] qui serait ici riche en sodium et en magnésium. Nous avons pris l'hypothèse que cette phase correspond à la larnite car elle présente une plus grande quantité de calcium que de magnésium. La larnite dans notre échantillon pourrait avoir la formule chimique suivante :

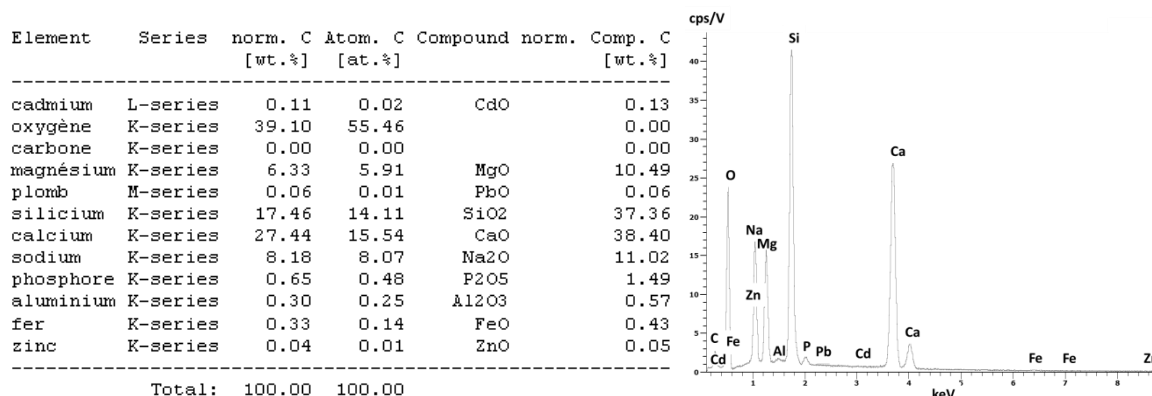
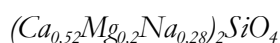


Figure III-25 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase larnite (point d'analyse 3 sur l'image MEB de la Figure III-22b)

Les grains noirs (Figure III-22, point d'analyse 4) qui sont entourés par la phase gris foncé, occupent 20% du volume relatif. Leur diamètre est inférieur à 1,5 μm et ils sont répartis assez régulièrement au sein de l'échantillon. Nous observons aussi des regroupements de grains noirs de tailles plus larges (jusqu'à 5 μm), qui sont principalement autour des baguettes gris clair. Cela montre, qu'il y a peut-être une certaine relation entre la phase sous forme des baguettes et

les grains noirs qui croissent plus facilement à côté d'elles. Les grains noirs forment des sortes de réseaux dendritiques (Figure III-27), ce qui signifierait qu'il y a peut-être eu fusion partielle en certains endroits de l'échantillon ou une solidification à partir d'un liquide. Apparemment l'analyse des points 4 (grains noirs) « déborde » sur les grains environnants, c'est-à-dire aux grains gris clair (point 3) qui doivent contribuer au pourcentage massique de MgO dans l'analyse du point 4, ou aux grains gris foncé (point 2) qui doivent contribuer au pourcentage massique de Na₂O dans l'analyse point 4. Nous estimons que les grains noirs correspondent à des grains de wollastonite [(CaNa)₃(Si,Al)O₃] de composition différentes avec des substitutions possibles de Ca²⁺ par Na⁺ et Si⁴⁺ par Al³⁺, avec création de lacunes chargées (-1).

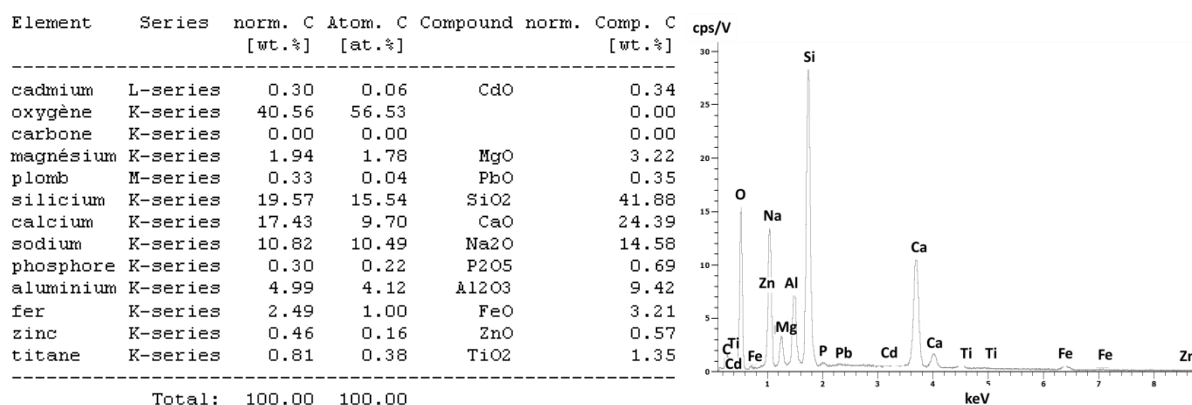


Figure III-26 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase grossulaire (point d'analyse 4 sur l'image MEB de la Figure III-22b)

Il y a a priori une nette prédominance de phases cristallines dans cette vitrocéramique qui ne possède finalement que très peu de parties amorphes. Des études structurales (par exemple MEB-EBSD) devront être menées afin de valider ces hypothèses.

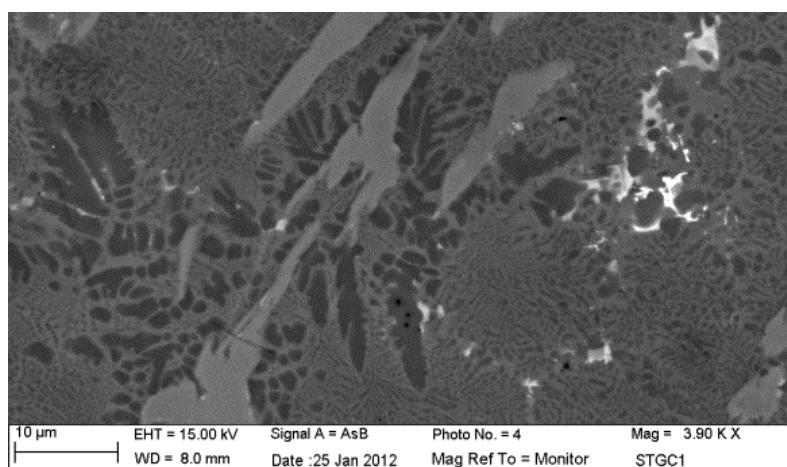


Figure III-27 : Images MEB de GCFBR8 avec les grains noirs sous forme de possibles traces dendritiques. (Ces formes dendritiques pourraient correspondre à des traces d'un ancien liquide avant le refroidissement).

5.1.3. Vitrocéramique lixiviée

5.1.3.1. Observations et analyses en MEB-EDX

La Figure III-28 a été obtenue après attaque acide (test TCLP) suivie par un polissage de la surface. Nous pouvons observer une couche d'altération avec une épaisseur de l'ordre de 20 à 50 μm . Dans la couche d'altération se sont formées des fissures qui se terminent à la limite avec la zone non altérée. Nous estimons que si la durée du test de lixiviation est de 20h, la vitesse d'altération est en moyenne de 1 à 2,5 $\mu\text{m}/\text{heure}$

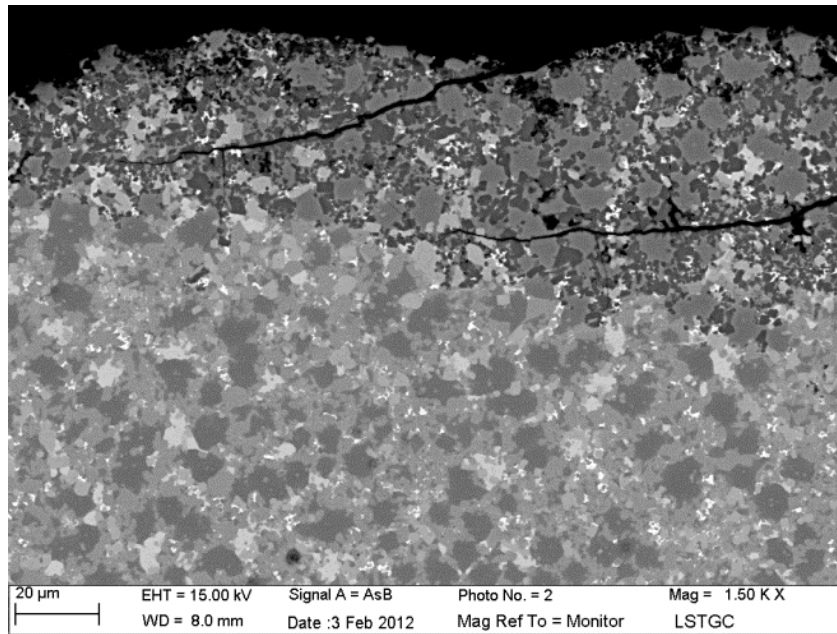


Figure III-28 : Image MEB de GCFBR8 après lixiviation (vue générale). On peut voir en haut une couche altérée impactée par l'attaque acide, sur une épaisseur de 20 à 50 μm (après une expérience de lixiviation dynamique de 20h, soit des vitesses de 1 à 2,5 $\mu\text{m}/\text{h}$)

Sur la Figure III-29 sont représentées deux photos de la zone non altérée (Figure III-29.a) et de la zone altérée (Figure III-29b) avec le même grossissement. Nous observons des contrastes identiques à ceux décrits dans l'échantillon avant lixiviation, avec des contrastes blanc, gris foncé, gris clair et noir ; même si les contrastes peuvent être différents selon les réglages du MEB. Les joints de grains sont parfaitement révélés et il est facile de déterminer les distributions de taille. La zone non altérée présente toujours 1% du volume relatif de zone blanche tandis que dans la zone altérée cette zone diminue à 0,5% du volume relatif. Les zones blanches semblent se concentrer davantage dans le bas de la zone altérée non loin de la frontière avec la zone non altérée.

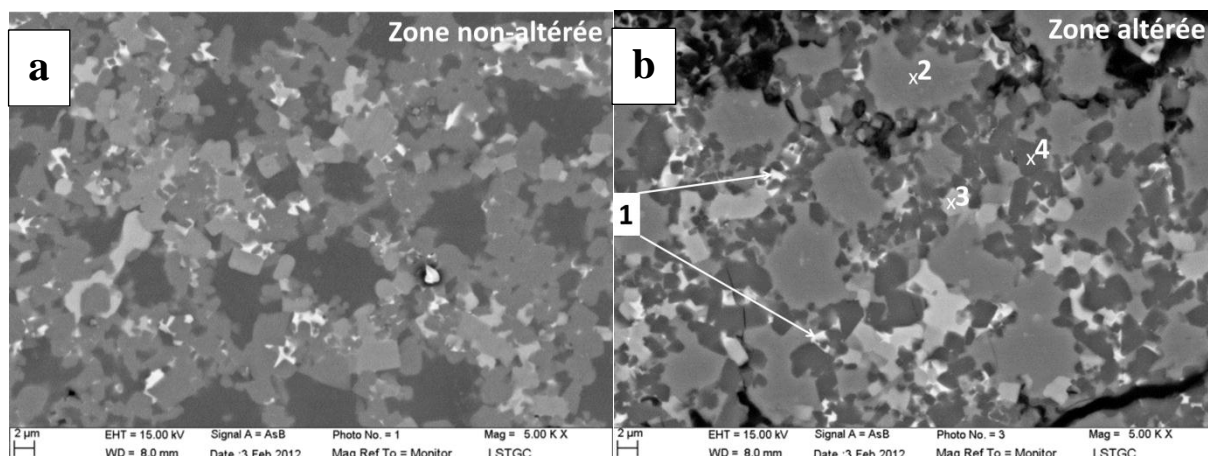


Figure III-29 : Image MEB de GCFBR8 : a) zone non altérée et b) zone altérée

En analysant la zone blanche dans la zone altérée (Figure III-30) nous voyons une grande perte d'oxyde de fer (de 50 à 7 poids% FeO après lixiviation) et les concentrations relatives d'autres éléments comme le silicium, le calcium ou le titane ont augmenté, comparativement aux concentrations mesurées dans la zone blanche avant lixiviation (Figure III-23)

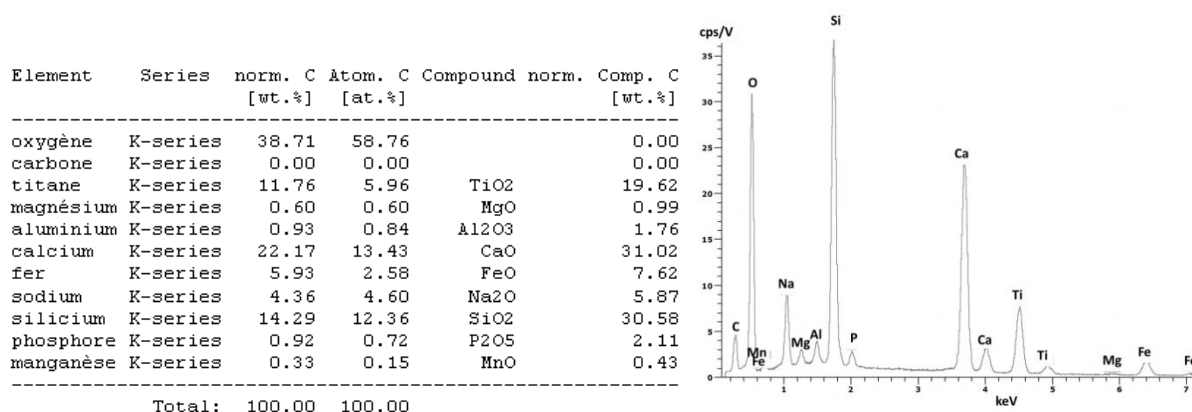


Figure III-30 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la zone blanche après lixiviation (analyse zone 1 sur l'image MEB de la Figure III-29b)

L'analyse présentée dans la Figure III-31, correspond à la phase gris foncé qui présente des formes géométriques bien distinctes. C'est a priori la phase type wollastonite riche en sodium. Après la lixiviation, nous observons une perte importante de CaO (CaO passe de 17 poids% à 3 poids%). Avant l'attaque, nous avons pu observer la présence de plomb et de cadmium, qui ne sont plus détectables après la lixiviation. Si nous essayons de trouver la formule chimique de cette phase, elle se rapproche de celle de la wollastonite avec cependant plus d'aluminium : $(Ca_{0,05}Na_{0,65}Fe_{0,1}Mg_{0,1}Al_{0,1})(Si_{0,7}Al_{0,3})O_3$.

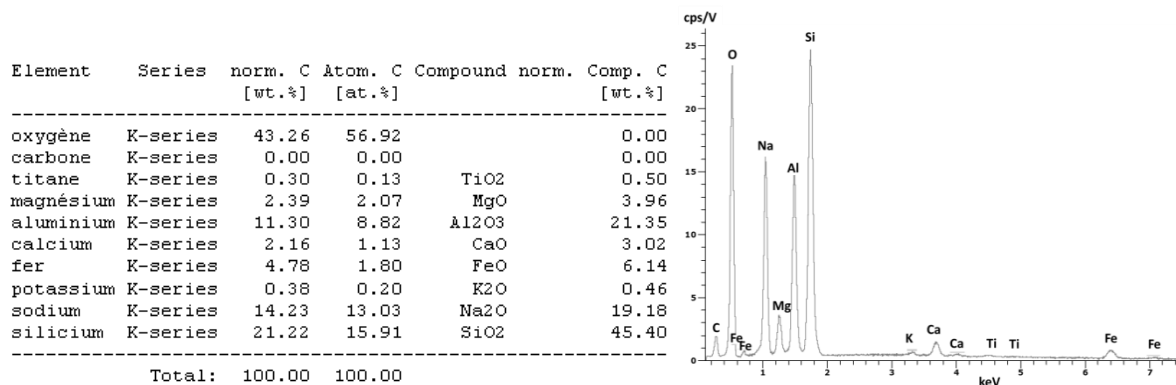


Figure III-31 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase gris foncé après lixiviation (analyse zone 2 sur l'image MEB de la Figure III-29b)

Les grains gris clair que nous avons identifiés présentent une composition différente de celle de la larnite même si on peut retrouver une stoechiométrie type larnite $[Ca_2SiO_4]$ avec le Ca substitué partiellement par Na (plus par Mg comme avant lixiviation) et Si possiblement remplacé par P. Selon les formes géométriques de cette phase, ce sont probablement des cristaux. Selon l'analyse EDX (Figure III-32), la formule chimique à prendre avec prudence et à confirmer par d'autres techniques, serait $(Ca,Na)_2(Si,P)O_4$. Nous pouvons aussi envisager une phosphatation avec la lixiviation conduisant à la formation d'un phosphate de calcium, sodium et silicium.

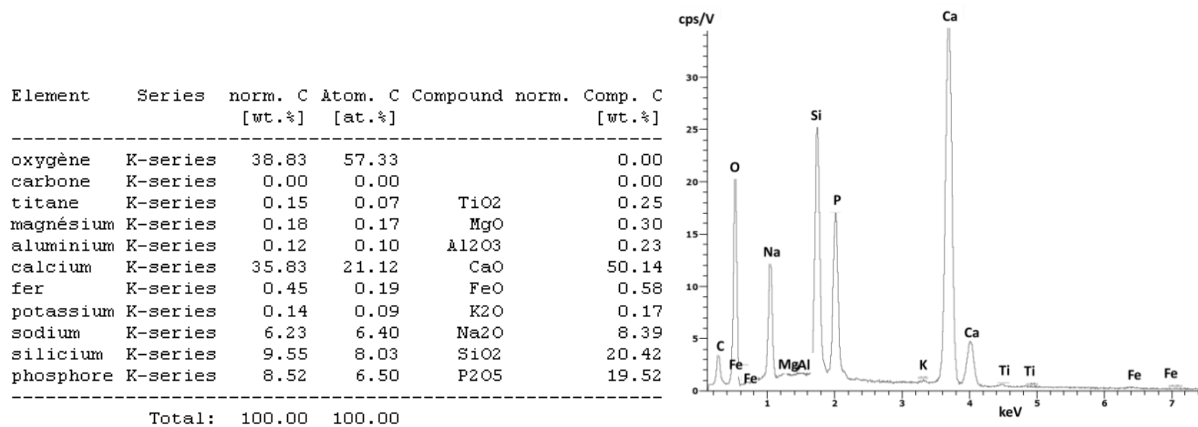


Figure III-32 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase gris clair après lixiviation (analyse zone 3 sur l'image MEB de la Figure III-29b)

Le contraste restant concerne les grains noirs, qui après lixiviation présentaient une couleur gris très foncé. Par rapport à la zone non altérée, les grains semblent s'être agglomérés avec la lixiviation, comme on peut le voir pour les grains gris foncé. Tous les éléments à part le silicium ont été relâchés en partie (Fig. III-33.). Les proportions des éléments chimiques montrent que cette wollastonite (observée avant lixiviation) pourrait s'être transformée en une phase type sub-melilite de composition $[CaSi_3O_7]$. Du fait que la composition de cette phase est

complètement changée, elle ne paraît pas être une bonne candidate pour une incorporation durable des métaux lourds.

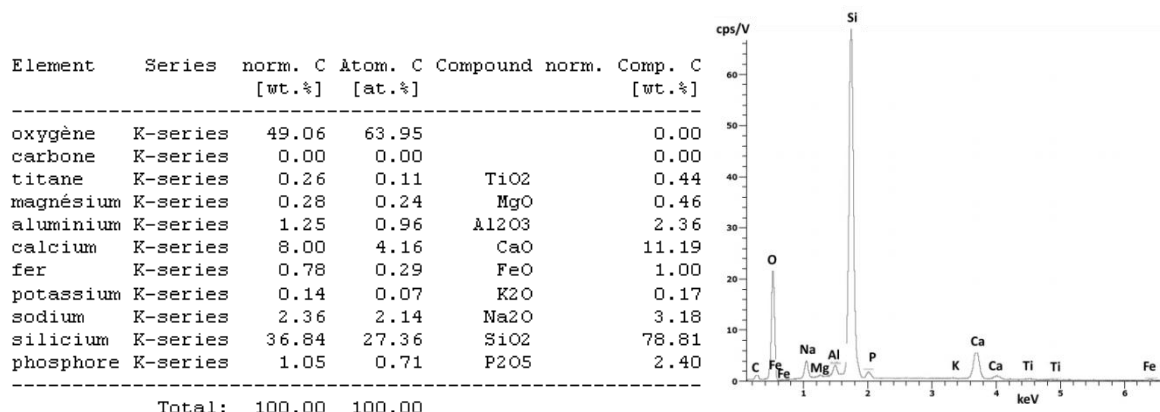


Figure III-33 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR8 correspondant à la phase noire après lixiviation (analyse zone 4 sur l'image MEB de la Figure III-29b)

5.1.3.2. Analyse des lixiviats

Le test TCLP a été effectué sur les échantillons GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8. L'échantillon GCFBR5 a été éliminé de l'analyse, car celui-ci n'était pas assez volumineux. En comparaison avec les résultats obtenus pour le REFION (Tableau III-8), pour les trois échantillons, aucun des métaux lourds n'a été relâché de leurs structures.

	Cd	Pb
Limites TCLP	≤ 1,0	≤ 5,0
GCFBR6	N.D.	N.D.
GCFBR7	N.D.	N.D.
GCFBR8	N.D.	N.D.
REFION	0,6	13

N.D. : Non-détecté

Tableau III-8 : Résultats d'analyse ICP-AES des échantillons de vitrocéramiques synthétisées à partir des déchets bruts (valeurs en ppm)

5.1.4. Diffraction des rayons X

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour suivre la modification microstructurale des échantillons. Cette technique est utilisée afin d'identifier les phases cristallines formées dans les quatre échantillons. La Figure III-34 présente l'évolution des diffractogrammes de rayons X des vitrocéramiques avant lixiviation.

On voit ici que le traitement thermique lors de la synthèse du verre influence directement la cristallisation dans la vitrocéramique. Le taux de cristallisation et l'intensité des pics de diffraction de ces échantillons augmentent avec un traitement thermique plus long. Alors que l'échantillon GCFBR8 possède des intensités inférieures à 500, les trois échantillons produits avec des paliers pendant le cycle thermique ont des intensités supérieures à 3500. Nous avons pu

identifier 6 types des cristaux : Gehlénite, Grossulaire, Halite, Hyalophane, Quartz et Zirconolite. Le grossulaire avec la raie 100 (420) de position $d_{\text{HKL}}=2,6491 \text{ \AA}$, le Quartz (10-1) avec $d_{\text{HKL}}=3,3436 \text{ \AA}$ et l'Halite (200) avec $d_{\text{HKL}}=2,82 \text{ \AA}$, sont des phases primaires, formées au cours de l'incinération des ordures ménagères (cf. 2.3.4). Le grossulaire est présent dans les quatre échantillons avec le plus grand nombre de pics identifiés ainsi que les d_{HKL} les plus proches des données Mincrust (précision $0,02 \text{ \AA}$) pour GCFBR8 et GCGBR6. Nous avons identifié seulement 4 pics de grossulaire dans GCFBR7 qui sont décalés au maximum de $d_{\text{HKL}} 0,04 \text{ \AA}$. Dans l'échantillon GCFBR5 avec le cycle thermique le plus long, le décalage des positions avec la base de données est de $0,08 \text{ \AA}$.

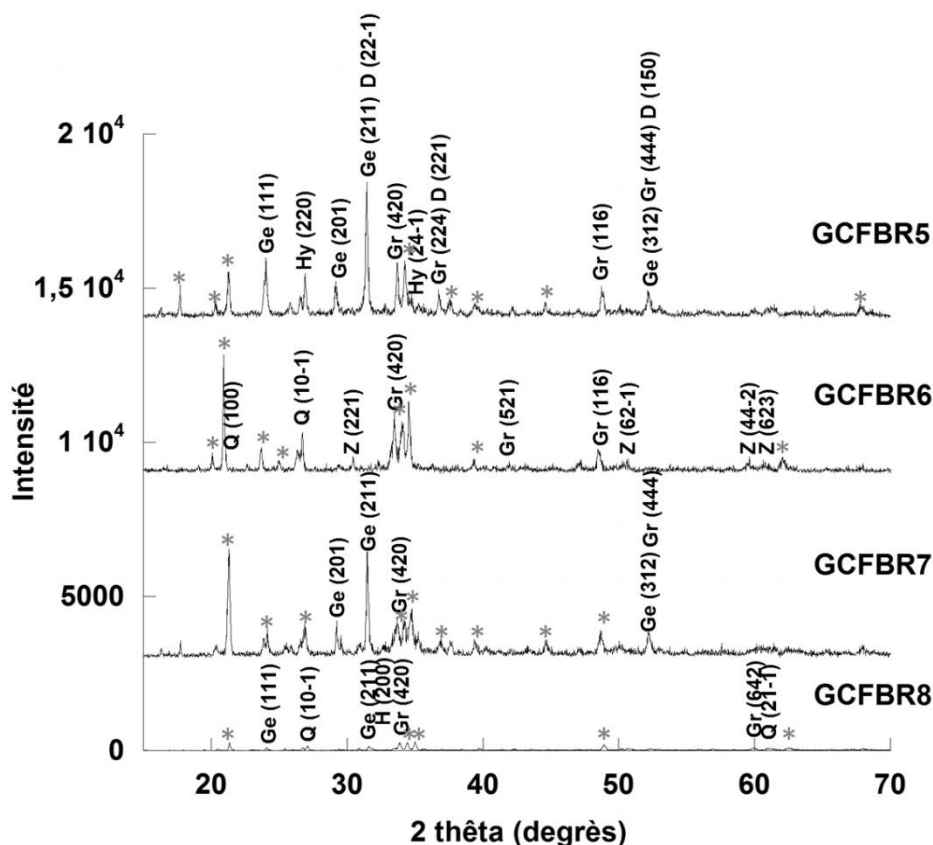
La deuxième phase déjà présente dans les déchets bruts est le quartz. Le quartz est identifié clairement dans le MIOM mais il n'est pas observé dans le REFIOM. Le quartz est probablement insensible à la longueur du traitement thermique. Nous voyons que dans l'échantillon GCFBR7 ressort, sur la distance $2\theta \sim 27^\circ$ proche du quartz, un pic de cristallisation qui est marqué d'une étoile. Ce pic avec $d_{\text{HKL}}= 3,116 \text{ \AA}$ à un écart de 7% (soit plus que $0,2 \text{ \AA}$) avec le pic de la base de données, nous ne considérons donc pas ce pic comme pouvant être attribué au quartz. L'autre phase primaire est l'halite. Cette phase est identifiée dans l'échantillon qui a subi le traitement thermique le plus court (GCFBR8).

Les phases restantes sont de nature secondaire et elles ont été formées lors de la dévitrification. La phase observée dans trois échantillons GCFBR5, GCFBR7 et GCFBR8, est la gehlénite. La gehlénite, avec les distances interréticulaires les plus proches de celles données par Mincrust, est observée pour l'échantillon GCFBR5 (précision de $0,01 \text{ \AA}$). Dans les échantillons GCFBR7 et GCFBR8, nous n'avons identifié que trois pics.

Nous avons identifié deux cristaux qui sont présents séparément dans deux échantillons, le hyalophane pour GCFBR5 et la zirconolite pour l'échantillon GCFBR6. La zirconolite est la deuxième phase la plus abondante dans GCFBR6 avec des décalages en 2θ négligeables par rapport à la base de données.

Plusieurs pics qui n'ont pas été attribués sont indiqués dans Tableau III-9.

Il ressort de cette étude une nette diminution du nombre de pics et de leur intensité lorsque le traitement thermique est de courte durée. Nous voyons donc que le raccourcissement en temps de la synthèse des verres qui, initialement avait pour but de limiter au maximum la volatilisation, a aussi un impact lors de la cristallisation s'opérant dans le verre lors de la dévitrification. Ainsi les éléments volatils restant dans le verre modifient et limitent le processus de nucléation-croissance lors de la synthèse des vitrocéramiques.



Ge (Géblénite), Gr (Grossulaire), H (Halite), Hy (Hyalophane), Q (Quartz), Z (Zirconolite) * pics non identifiés ; GCFBR5 :345' ; GCFBR6 :180' ; GCFBR7 :176' ; GCFBR8 :60'

Figure III-34 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCFBR5, GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8

Les pics inconnus							
GCFBR5		GCFBR6		GCFBR7		GCFBR8	
dHKL	I/10	dHKL	I/10	dHKL	I/10	dHKL	I/10
2,6650	100	4,2348	100	4,1757	100	2,5615	100
4,1757	84	2,5931	61	2,5839	45,5	4,1449	85
4,9899	62	2,6270	43,5	2,6151	36	2,6048	80
2,3988	36	3,7510	22	3,3116	32	1,8596	68
4,3624	33,5	4,4271	17,5	3,6806	28	1,4848	30
2,0282	30	1,4942	14	1,8718	25		
2,2828	29	2,2828	12	2,4364	21,5		
1,3828	27,5	3,5701	11	2,2828	17,5		
				2,0282	17		

Tableau III-9 : Pics de diffraction non identifiés

5.1.5. Propriétés Physiques

La détermination des propriétés physiques a été réalisée sur GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8 (le volume de GCFBR5 était trop limité pour ce type de mesures). La masse volumique pour les trois vitrocéramiques a été mesurée à $2,65 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ sans aucune différence liée au traitement thermique.

La porosité mesurée par la méthode d'Archimède a révélé des valeurs de 3,4% à 10,8%. Cela signifie une présence possible d'une porosité ouverte, avec des pores isolés à l'intérieur de la vitrocéramique. Ces macroporosités pourraient être créées pendant la nucléation quand il y a présence de gaz du fait de la sublimation de certains composants ou lors des réactions chimiques qui se déroulent aux températures élevées. Il est supposé qu'il y a une relation entre le processus de traitement thermique et la formation de la porosité car les pores se forment plus lorsque le cycle de traitement thermique contient un palier à 900°C et plus ce palier est long plus la porosité est grande (GCFBR8 3,4%, GCFBR7 7,4% et GCFBR6 10,8%).

La mesure des pores accessibles à l'eau (absorption d'eau) est également plus marquée pour GCFBR6 (4%), mais ce coefficient d'absorption d'eau reste très bas pour les trois échantillons.

Selon la dureté de l'échelle de Mohs, les trois matrices ont la même dureté correspondant à l'orthose (6). Il est intéressant dans l'optique d'utilisation de ces vitrocéramiques comme matériaux de construction, de comparer les valeurs de propriétés physiques à celles du béton ordinaire. Ces vitrocéramique et notamment GCFBR8, s'inscrivent dans une gamme correspondant à des bétons performants en termes de porosité et de dureté notamment.

	GCFBR6	GCFBR7	GCFBR8	Béton
Densité (g/cm ³)	2,75	2,55	2,73	2,4 (Dorf, 1996)
Porosité (%)	10,8	7,4	3,4	3-8,5 (Alsayed, 1996)
Absorption d'eau (%)	4	2,7	1,5	4,5-5,8 (Alsayed, 1996)
Dureté échelle Mohs	6	6	6	3-6 (MK Diamond Products, 2012)

Tableau III-10 : Propriétés physiques des échantillons GCFBR6, GCFBR7 et GCFBR8 par rapport au béton

5.2. Synthèse d'échantillons dopés au plomb et au cadmium

5.2.1. Verre

Après avoir synthétisé des vitrocéramiques à base des résidus d'incinération des ordures ménagères, nous avons synthétisé un échantillon avec un ajout de plomb et de cadmium. Le but est d'observer l'incorporation des deux métaux lourds dans la structure des divers minéraux et voir leurs capacités d'incorporation et leurs résistances chimiques. Le mélange préparé a des proportions de REFION et MIOM identiques à celles des échantillons précédents et nous avons dopé ce mélange avec 12 poids% de PbO et 12 poids% de CdO.

Pour choisir le processus de traitement thermique, nous nous sommes inspirés des résultats des échantillons GCFBR5 à GCFBR8. Ces derniers nous ont montré que si nous faisons le choix d'un cycle thermique prolongé, la perte massique sera plus importante. Malgré tout, le rapport entre cristallisation et traitement thermique est évident. Comme le but est d'incorporer les métaux lourds dans des cristaux, nous avons choisi d'avoir un échantillon riche en cristaux. C'est pour cela, que nous avons essayé de monter rapidement ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, soit 75min) à 1500°C avec un court palier (30 min) à 900°C . La trempe est effectuée environ 10 min après avoir atteint 1500°C (Figure III-35). Le choix du palier a pour objectif à la fois l'augmentation de la partie cristalline (céramique) et de ne pas avoir une perte massique trop importante. La perte massique trop importante par rapport au poids initial est d'environ 70%. Cette perte est plus importante que celle observée pour GCFBR7, mais cela est peut-être dû à la volatilisation partielle des ajouts d'oxydes de Cd et de Pb.

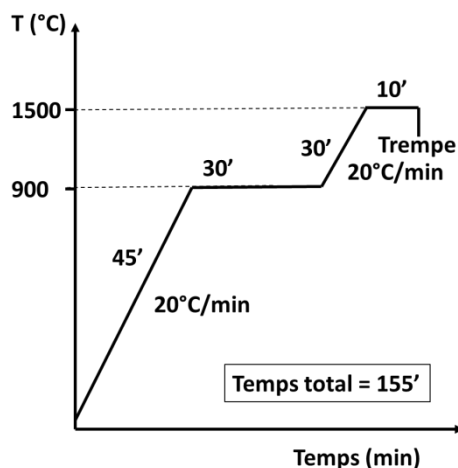


Figure III-35 : Profil thermique de vitrification de GCFBR9

La Figure III-36 montre les images MEB du verre de l'échantillon GCFBR9. Ce verre n'est pas totalement homogène comme il est souhaité. Sur l'agrandissement apparaissent des formes arrondies avec des diamètres jusqu'à $40\ \mu\text{m}$ avec une sorte d'étoile au centre. Ces figures de trempe sont probablement dues au choc thermique subi par le verre. Dans la Figure III-36a, on voit d'abord que les limites des formes arrondies semblent présenter une ségrégation d'éléments lourds (contraste blanc sur les contours des formes arrondies). Ces figures particulières (formes arrondies avec traits radiaux partant du centre) pourraient correspondre à un début de cristallisation (début d'organisation) lors du refroidissement rapide. L'évacuation de la chaleur se faisant radialement avec possible cristallisation le long de ces axes de refroidissement. Le verre, ainsi dopé avec PbO et CdO, est différent de ceux produits à partir des seuls déchets bruts ; ainsi la présence en grandes quantités d'éléments tels que Pb ou Cd, semble modifier les vitesses de cristallisation lors de la trempe réalisée pour synthétiser les verres.

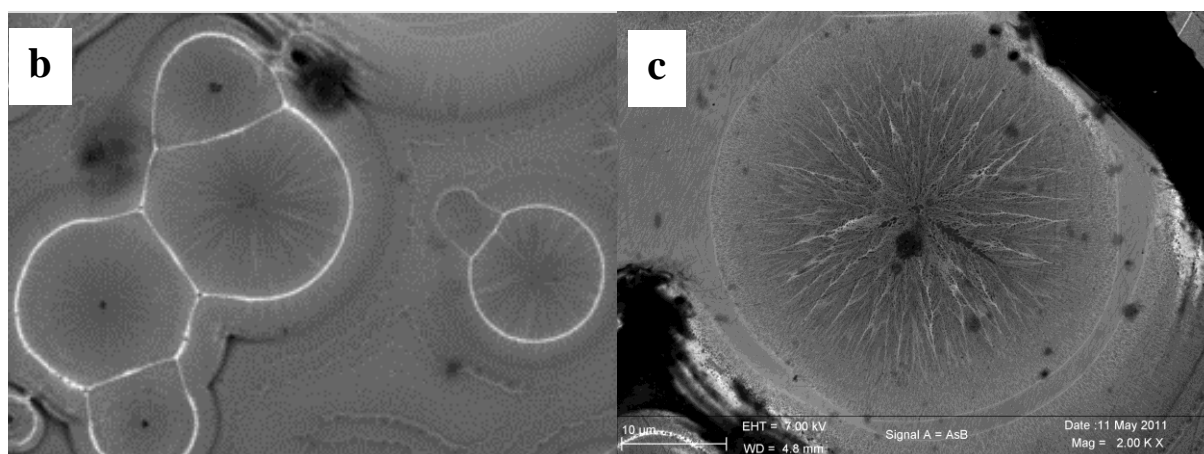
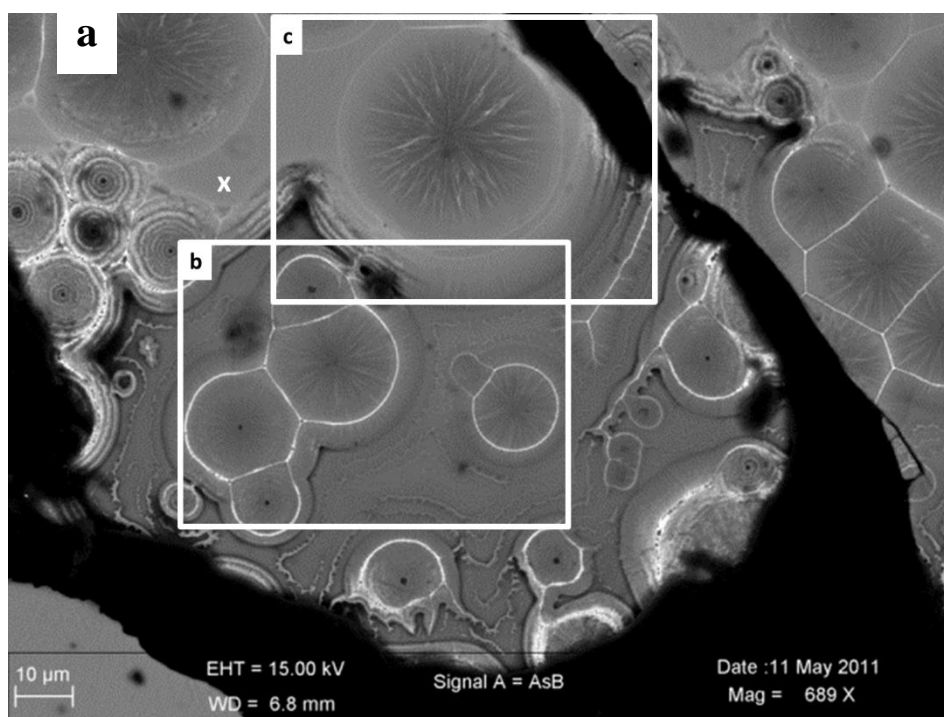


Figure III-36 : Images MEB de GCFBR9 : a) vue globale ; b) les « délinéations » des anneaux blancs contenant des éléments lourds ; c) l'étoile au centre

Nous avons analysé la partie principale du verre avec le contraste gris clair (croix sur Figure III-36a). La composition est indiquée dans la Figure III-37. Les résultats ont dû être bouclés à 100%, car l'analyse EDX a fourni des proportions avec un total de 90%. Cette partie vitreuse est plus pauvre en silicate par rapport à l'échantillon non dopé (GCFBR8), au contraire elle est beaucoup plus riche en oxyde de cuivre. Elle contient très peu de Pb et pas de Cd.

Element	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%
Na	13,05	13,51	Na ₂ O	17,59
Mg	1,98	1,94	MgO	3,27
Ca	13,18	7,84	CaO	18,44
Ti	2,77	1,38	TiO ₂	4,63
Al	3,75	3,31	Al ₂ O ₃	7,09
Si	14,24	12,08	SiO ₂	30,47
P	0,22	0,18	P ₂ O ₅	0,51
Fe	2,20	0,94	FeO	2,83
Pb	0,12	0,01	PbO	0,13
Cu	12,01	4,51	CuO	15,04
O	36,48	54,30		
Total	100	100		100

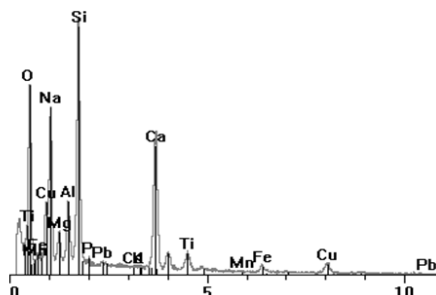


Figure III-37 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase majoritaire (croix blanche sur Figure III-36a)

Les analyses EDX des anneaux blancs autour des cercles (Figure III-36) révèlent qu'ils contiennent 11,5 poids% de PbO. Ce qui montre la grande perte massique au court du chauffage. Aux erreurs de mesures près en EDX sur des zones aussi petites et fines (sub microscopiques), on s'aperçoit que le plomb ne se retrouve pas de façon homogène dans le verre final mais ségrégué sur le pourtour de figures de trempe. Ces figures sont limitées en espace et volume dans l'échantillon donc ces « anneaux » riches en plomb constituent une faible proportion de l'échantillon ; on peut donc constater une forte perte du plomb dans le verre obtenu.

Element	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%
Na	13,79	15,17	Na ₂ O	18,58
Mg	1,79	1,86	MgO	2,97
Ca	12,04	7,60	CaO	16,85
Ti	3,37	1,81	TiO ₂	5,73
Al	3,43	3,17	Al ₂ O ₃	6,37
Si	13,41	12,08	SiO ₂	28,68
Fe	2,31	1,05	FeO	2,96
Pb	10,72	1,31	PbO	11,55
Cu	5,04	2,01	CuO	6,31
O	34,10	53,94		
Total	100	100		100

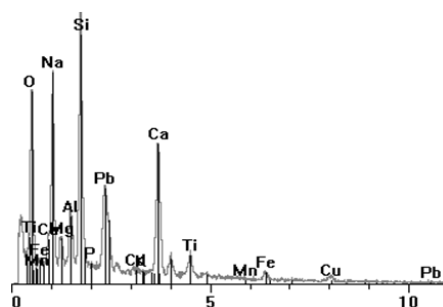


Figure III-38 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant aux anneaux blancs (Figure III-36a)

Dans aucune de ces deux analyses, nous n'avons pu observer la présence de cadmium. Cela révèle sans doute une grande volatilisation, mais il est possible que l'inhomogénéité de l'échantillon concentre le Cd dans d'autres zones de l'échantillon qui n'ont pas été analysées. Cela peut aussi être le cas du Pb qui peut être concentré dans d'autres régions de l'échantillon. On s'aperçoit donc que l'ajout de PbO et de CdO conduit à la formation d'un verre hétérogène notamment en ce qui concerne ces métaux lourds, ce qui peut être dû à un refroidissement qui n'a pu éviter un début de cristallisation.

5.2.2. Vitrocéramique

5.2.2.1. Observations et analyses par MEB-EDX

La vitrocéramique a été produite à partir d'une petite quantité (0,5g) qui est restée après la production du verre. Nous avons utilisé le même processus de dévitrification que pour les échantillons non dopés. Pendant la synthèse, le creuset en platine a été gravement endommagé. C'est le même creuset qui a déjà été utilisé pour la vitrification, lequel a dû probablement être fragilisé. À cause de cela, nous n'avons pas pu mesurer la perte massique, mais nous avons récupéré de petites quantités d'échantillon pour les observer au MEB. Sur l'image présentée dans la fig. III-39.a., nous voyons la vue générale de l'échantillon. Malgré la petite quantité d'échantillon, l'agrandissement montre une certaine homogénéité relative d'ensemble. Six contrastes (Figure III-39b), dont un représente la porosité, ont été identifiés. Ces contrastes peuvent se rapprocher de ceux de l'échantillon GCFBR8 (Figure III-22) avec des zones très claires (point d'analyse 1), des grains gris foncé (point d'analyse 2) et des zones grises plus claires (point d'analyse 3). En plus de ces trois contrastes, nous voyons deux autres teintes grises (points d'analyse 4 et 5). La texture (arrangement des grains) de cet échantillon est tout de même différente de celle de GCFBR8.

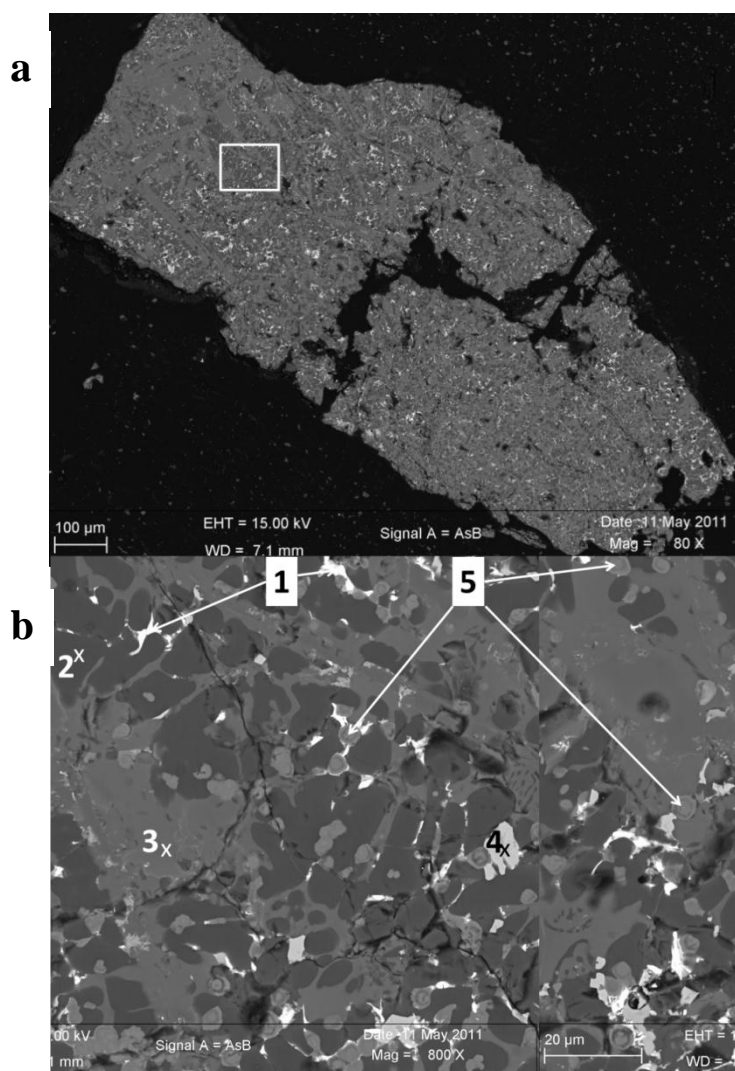


Figure III-39 : Images MEB de GCFBR9, a- vue générale, b- vue zoomée du cadre blanc indiqué dans a), avec la numération de phases individuelles

Les parties blanches (point d'analyse 1) qui représentent seulement 1% du volume relatif, contiennent environ 15 poids% de PbO, ce qui est une concentration plus grande que dans le cas du verre (Figure III-37 et Figure III-38) mais sur des zones d'étendues très limitées donc peu de plomb au total dans l'échantillon. Le cadmium n'est pas détecté dans les parties blanches, ce qui signifie sa possible volatilisation pendant la synthèse du verre, comme évoqué précédemment. L'analyse de la composition indiquée sur la Figure III-40 révèle ainsi une très grande teneur en BaO. Cela est causé par le fait que les déchets de départ ne sont pas les mêmes, c'est ce qui rend très difficiles de telles études. L'oxyde de baryum est présent dans ces déchets du fait de la présence de verre riche en baryum dans les ordures ménagères, verre qui se retrouverait dans les MIOM et REFION.

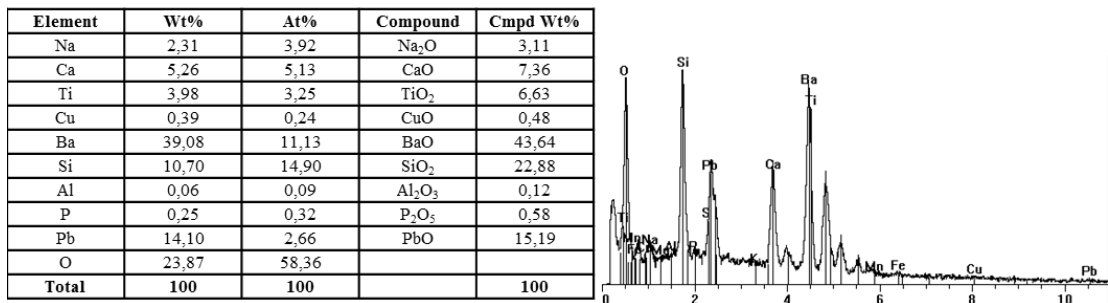


Figure III-40 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase blanche (point d'analyse 1)

Nous avons remarqué que la partie gris foncé (Figure III-39b, point d'analyse 2.) est constituée par de grains de couleur gris foncé. La composition est donnée dans la Figure III-41. Cette phase est riche en calcium et silicium. Il pourrait s'agir de la larnite [Ca₂SiO₄] qui fait partie des olivines calciques, et déjà identifiée dans le cas de GCFBR8. La formule chimique de cette phase pourrait être :

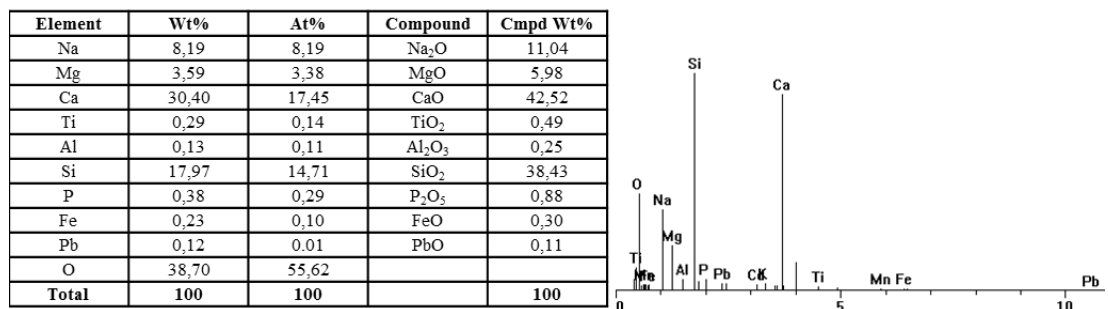
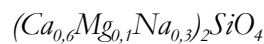


Figure III-41 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant aux grains de couleur gris foncé (point d'analyse 2)

La phase majoritaire (Figure III-39b, point d'analyse 3.) représente 45% du volume relatif sous forme de grains gris très foncé. Cette phase était également observée dans l'échantillon non dopé en métaux lourds. Seulement dans l'échantillon non dopé GCFBR8, les grains sont plus petits et ils occupent moitié moins de surface. Dans l'échantillon dopé GCFBR9, les formes dendritiques (observées dans GCFBR8) ont disparu et les cristaux ne sont plus concentrés près de baguettes grises, mais dans l'ensemble de l'échantillon. Cela peut être causé par un mode différent de synthèse du verre ou/et par une différence de composition des déchets au départ. C'est ce qui est toujours à considérer vue l'hétérogénéité de ces matériaux de départ, et c'est ce qui complique grandement les interprétations dans ce type d'étude.

Si nous comparons la proportion atomique de cette phase (Figure III-42) avec la composition de la phase potentiellement correspondante dans l'échantillon GCFBR8, les compositions sont bien différentes notamment il n'y a pas de CaO donc on ne retrouve pas ici

une phase de GCFBR8. On observe une nouvelle phase très riche en sodium peut-être avec la structure d'un pyroxène type jadéite $[\text{Na}_2(\text{Al,Si})_2\text{SiO}_6]$.

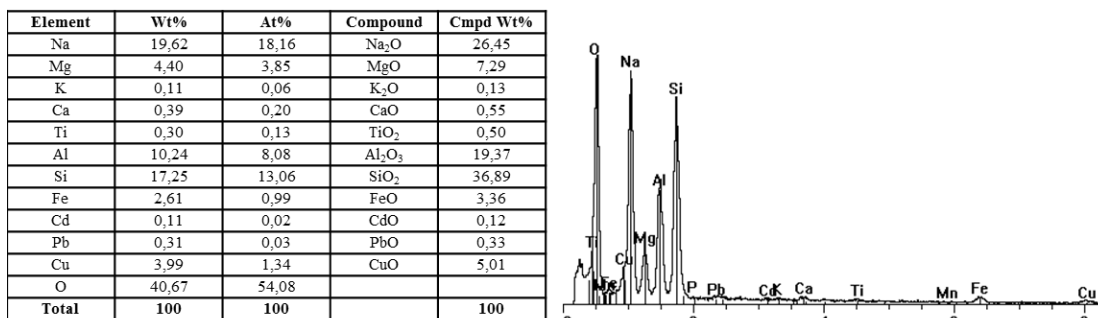


Figure III-42 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase gris foncé (point d'analyse 3)

La phase du point d'analyse 4 avec un contraste gris clair représente 3% du volume relatif. Cette phase est composée de 97 poids% d'oxyde de cuivre accompagné d'impuretés sous forme de plomb, de silicium ou de calcium (Figure III-43).

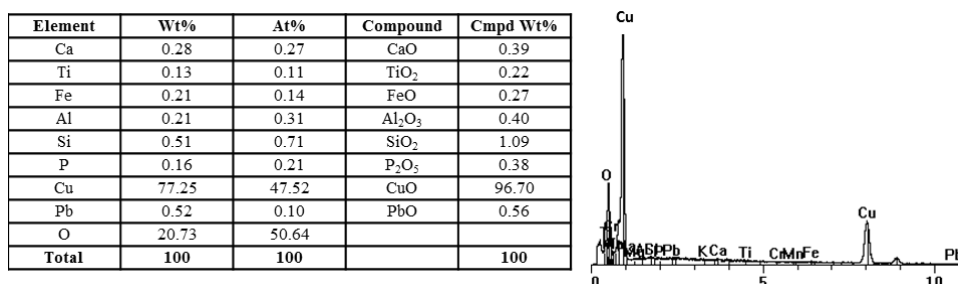
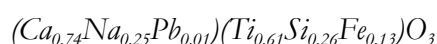


Figure III-43 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant à la phase gris clair (point d'analyse 4)

Dans la Figure III-44 ci-dessous est donnée la composition de la phase grise qui forme des grains avec des « bordures arrondies » (Figure III-39b, point d'analyse 5.). Ces grains sont caractérisés par des différences de contrastes concentriques, ce qui pourrait indiquer que la cristallisation est incomplète et que des éléments n'ont pas fini de diffuser dans cette phase. La composition indique qu'il pourrait s'agir d'une phase type pérovskite $[\text{CaTiO}_3]$ avec une formule où le calcium est partiellement substitué par le plomb et le sodium et le titane est partiellement remplacé par le fer et le silicium. Cette phase occupe environ 9% du volume relatif. Sa formule chimique est :



Element	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%
Na	4,49	5,09	Na ₂ O	6,05
Mg	0,23	0,24	MgO	0,37
Ca	23,03	15,00	CaO	32,22
Ti	22,52	12,27	TiO ₂	37,58
Al	0,40	0,34	Al ₂ O ₃	0,74
Si	5,76	5,35	SiO ₂	12,32
P	0,80	0,67	P ₂ O ₅	1,83
Fe	5,68	2,65	FeO	7,30
Mn	0,08	0,05	MnO	0,12
Pb	1,36	0,17	PbO	1,47
O	35,65	58,17		
Total	100	100		100

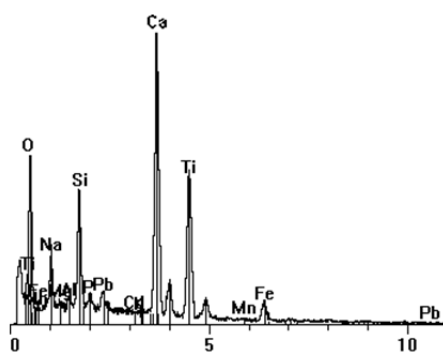


Figure III-44 : Composition chimique et spectre EDX de GCFBR9 correspondant aux grains gris « aux bords un peu arrondis » (point d'analyse 5)

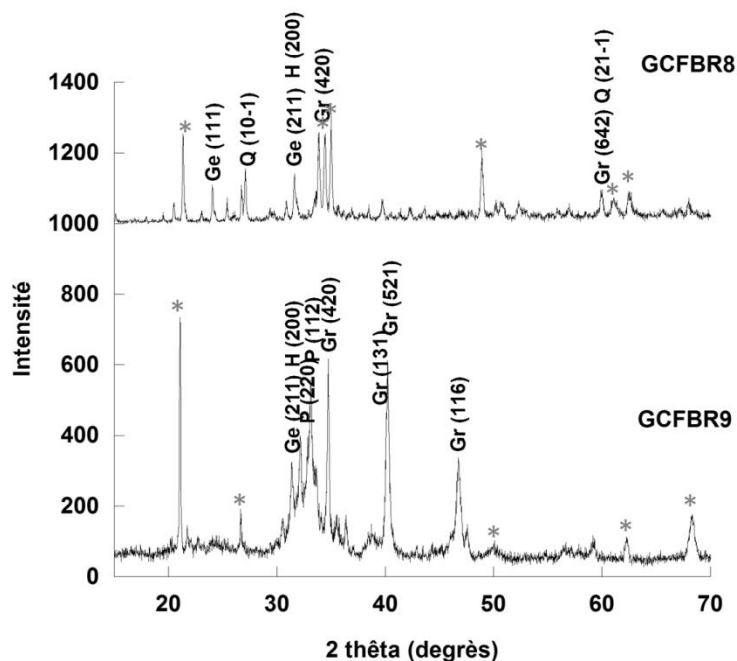
Il reste les espaces noirs correspondant aux pores. Les trous sur la surface polie correspondent à environ 2% du volume relatif.

À cause de la petite quantité d'échantillon restant et du risque d'abimer le creuset en platine pendant une nouvelle synthèse, l'étude des propriétés physiques et le test de lixiviation n'ont pas pu être réalisés.

5.2.3. Diffraction des rayons X

Nous avons pu comparer les phases minérales analysées par EDX avec celles trouvées par DRX. La diffraction révèle que l'ensemble de la poudre GCFBR9 a la structure d'une vitrocéramique contenant quelques pics significatifs. Ces pics ont été comparés aux bases de données de Mincrust afin de déterminer la nature de phases. Nous remarquons la présence de la gehlénite, du grossulaire et de la pérovskite [CaTiO₃]. La pérovskite a aussi été identifiée par l'analyse MEB-EDX, alors que le grossulaire et la gehlénite n'ont pas été détectées par EDX selon leur stœchiométrie. Nous avons identifié ces deux minéraux dans le cliché de DRX de GCFBR8, qui présente quelques similitudes avec celui de GCFBR9 (voir Figure III-45). Il est possible que la phase gris foncé dans les deux échantillons, estimés comme étant du grossulaire pour GCFBR8 et du pyroxène dans GCFBR9, soit en fait du grossulaire avec une composition différente. Une autre similitude pour les deux échantillons concerne les intensités qui ne dépassent pas les 800 et un pic identique à 20~ 32°.

Le Tableau III-11 est la liste des pics que nous n'avons pu attribuer à des phases cristallines.



Ge (Géblénite), Gr (Grossulaire), Q (Quartz), P (Péronskite)

Figure III-45 : Clichés de diffraction de rayons X sur GCFBR8 et GCFBR9

Les pics inconnus			
GCFBR8		GCFBR9	
dHKL	I/10	dHKL	I/10
2,5615	100	4,2070	100
4,1449	85	3,3483	26,3
2,6048	80	1,3718	24,1
1,8596	68	1,4912	15,4
1,4848	30	1,8219	13,9

Tableau III-11 : Pics de diffraction non identifiés

5.3. Conclusion

Cependant, nous avons pu observer des faits marquants et intéressants dans l'optique d'un processus de vitrification/ dévitrification de déchets bruts. La présence de métaux lourds en plus grandes quantités (dopage) change le type de verre que l'on peut obtenir avec beaucoup de PbO et CdO. On obtient un verre hétérogène, avec des figures de trempe pouvant être une marque de début de cristallisation ou d'organisation avec ségrégation des métaux lourds.

Malgré l'utilisation d'un couvercle compatible avec le creuset pour diminuer la volatilisation, nous avons subi des pertes massiques très élevées. Nous avons obtenu une diminution de la perte en réalisant un traitement thermique sans palier et avec un chauffage accéléré (30°C/min). Des quatre procédés de traitement thermique de vitrification, il peut donc

être conclu qu'en baissant la durée du cycle de traitement thermique, la perte massique est moins importante.

On a observé une plus forte volatilisation du Cd par rapport au Pb car nous n'avons pas pu détecter le Cd dans les vitrocéramiques produites.

La minéralogie de vitrocéramiques obtenues n'est finalement pas si complexe avec des pyroxènes et olivines riches en calcium (on retrouve dans cette minéralogie l'élément calcium prépondérant dans les déchets bruts comme vu dans un chapitre précédent). L'analyse MEB-EDX faite après la vitrification sur l'échantillon GCFBR9, révèle que l'ensemble de l'échantillon est dopé avec un taux beaucoup plus petit (> 90% des métaux lourds se sont volatilisés) que la teneur incorporée dans le mélange de départ (24 poids% de CdO et PbO). Tout de même, nous retrouvons du plomb dans la vitrocéramique. Le plomb était également observé dans la vitrocéramique qui n'était pas dopée (GCFBR8). Le plomb semble s'associer au fer (sous forme d'oxydes) dans la vitrocéramique non dopée, et plutôt au baryum (sous forme d'oxydes) dans la vitrocéramique dopée.

Après lixiviation, nous retrouvons certaines phases majeures observées avant lixiviation, notamment wollastonite et larnite, cependant avec des compositions modifiées qui peuvent soulever quelques doutes quant à leur capacité de résistance et d'immobilisation durable d'éléments toxiques. Nous avons pu mesurer une vitesse d'altération de l'ordre de 2 $\mu\text{m}/\text{h}$.

La vitrocéramique GCFBR8 s'est révélée être une matrice chimiquement durable, car l'analyse ICP-AES des lixiviats après le test TCLP ne détecte aucune trace de métaux toxique.

Les clichés de diffraction des vitrocéramiques montrent une variation de la forme des pics et de leurs positionnements, ce qui met en évidence les différences de cristallisation de ces vitrocéramiques. A noter aussi que le traitement thermique (paliers, durées, vitesses de chauffage) semble aussi influencer grandement la dévitrification des verres : plus le traitement thermique est court, plus le nombre et l'intensité des pics de diffraction sont faibles. La formation des cristaux est beaucoup plus développée au sein de l'échantillon ayant subi un traitement thermique plus long. Dans certains échantillons, nous avons pu retrouver les trois minéraux primaires (halite, grossulaire et quartz) déjà présents dans les déchets bruts. Les trois autres phases minérales qui se sont formées pendant la dévitrification sont la gehlénite, le hyalophane et la zirconolite.

La tendance la plus marquante pendant l'observation de l'évolution des propriétés physiques est la porosité, qui baisse avec la réduction de la durée du traitement thermique. Selon

VITROCÉRAMIQUE

les propriétés physiques, ces vitrocéramiques peuvent constituer des matériaux de construction durables.

Ce type d'étude montre la difficulté de travailler avec des déchets bruts très hétérogènes. Les tendances sont difficiles à dégager et les interprétations doivent être faites avec prudence.

6. Conclusion générale

La faisabilité de l'élaboration de la vitrocéramique à partir des déchets bruts a été démontrée. Pendant la synthèse des verres, nous avons remarqué de grandes pertes de masse dans les échantillons à base des déchets bruts. Les différents cycles de traitement thermique appliqués nous ont permis de mieux comprendre le mécanisme de la volatilisation au sein des verres. En employant un cycle de chauffage plus court et sans palier, nous sommes capables de baisser les pertes massiques de manière significative sans que le verre produit ne perde son homogénéité. Nous avons également observé que les pertes pendant la synthèse des verres sont constituées principalement des métaux lourds, soit le plomb et le cadmium. En analysant la composition des verres après la vitrification, ils sont beaucoup plus pauvres en cadmium par rapport à la composition initiale. Le cadmium est donc plus volatil que le plomb. La limitation de la volatilisation des métaux lourds doit être étudiée et optimisée dans le futur parce que cela poserait un important problème pour la production à grande échelle de vitrocéramiques et cela ne respecterait pas l'écoconception vers laquelle il faut tendre.

Le test de lixiviation par solution acide sur les vitrocéramiques type celles fabriquées par l'équipe du prof. Cheng, a montré le relâchement des métaux lourds en quantités supérieures aux limites données par la loi. Comme nos échantillons à partir des déchets synthétiques ont possédé des quantités importantes de métaux lourds, il est probable que dans le cas des déchets bruts, les normes de lixiviation seraient respectées.

Nous avons obtenu les bonnes propriétés physiques améliorées avec le dopage par métaux lourds. Les métaux lourds engendreraient un changement structural où la porosité et l'absorption de l'eau diminuent de façon très importante. L'augmentation de la densité a été mesurée et est très faible, avec un ajout des métaux lourds qui ont pourtant une masse volumique plus élevée.

Les vitrocéramiques et les céramiques synthétiques produites à partir des déchets bruts se révèlent être des matériaux intéressants pour de nombreuses applications fonctionnelles (les planchers ou les murs extérieurs et intérieurs de bâtiments industriels) en plus de l'immobilisation des métaux lourds.

Matrices avec minéraux ciblés

Dans ce chapitre, nous observons l'efficacité d'incorporation du plomb et du cadmium dans des minéraux ciblés et prometteurs dans des vitrocéramiques et dans des céramiques frittées pour évaluer la possibilité du recyclage des résidus d'incinération des ordures ménagères. La céramique frittée qui a une méthode de synthèse différente où sont appliquées des températures inférieures à la température de fusion du constituant principal pendant une durée plus importante que dans le cas des vitrocéramiques. La première partie est consacrée aux les vitrocéramiques à base de diopside ou de solution solide diopside/Ca-Tschermak. Dans la deuxième partie, nous présentons les phases minérales qui semblent être de bonnes candidates pour l'incorporation durable des métaux lourds. Enfin, nous avons ciblé une céramique frittée inspirée des travaux de recherche menés sur l'assemblage de céramiques SYNROC (cf. I.4.5.2).

1. Vitrocéramique

1.1. Méthodologie

Dans cette partie, nous explorons la possibilité d'immobilisation du plomb et cadmium par leur incorporation dans des cristaux ciblés, entourés par une phase vitreuse (amorphe). Les différentes phases ont été choisies pour leur résistance mécanique et chimique avec comme condition leur synthèse simple à partir des déchets bruts avec ajout d'oxydes commerciaux. Les compositions des échantillons ont été inspirées par les diverses études déjà effectuées dans lesquelles la composition est semblable à la composition des REFION et des MIOM. Les minéraux choisis sont : le diopside [$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$] et la solution solide de diopside/Ca-Tschermak [$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 / \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$] car entre autres ce sont des minéraux riches en silicate et en calcium. Dans le Tableau IV-1 sont décrites les procédures de production de deux échantillons avec les pertes observées. Avant de réaliser la synthèse avec des poudres dopées en Pb et Cd, nous avons effectué une étude préliminaire pour confirmer la présence des phases minérales attendues avec une synthèse réalisée sans métaux lourds.

NOM	Composition chimique (% massique)			Traitement thermique		Pertes massiques G/GC (%)
	Oxydes commerciaux	CdO	PbO	GLASS G	GLASS- CERAMIC	
GCD10	54 SiO ₂ ; 9,2 Al ₂ O ₃ ; 12,3 CaO; 24,5 MgO			900 ° C-60min, 1500 ° C-60min	1050 ° C – 120min	16,0/0,1
GCD11	41 SiO ₂ ; 7 Al ₂ O ₃ ; 9,3 CaO; 18,6 MgO	12	12			18,7/0,4
GCT12	47,06 SiO ₂ ; 14,09 Al ₂ O ₃ ; 25,84 CaO; 13 MgO					17,8/0,5
GCT13	35,8 SiO ₂ ; 10,7 Al ₂ O ₃ ; 19,6 CaO; 9,9 MgO	12	12			27,8/0,5

GC : Glass-ceramic (Vitrocéramique) ; D : Diopside ; T : Diopside/Ca-Tschermak ; G : Glass (Verre) ; PbO : oxyde du plomb ; CdO : oxyde du cadmium

Tableau IV-1 : Nomenclature des échantillons à base des minéraux ciblés

1.2. Vitrocéramique à base de Diopside

1.2.1. Etudes antérieures

Le diopside est une phase qui est très répandue dans le domaine de la dévitrification des déchets. Une recherche détaillée sur la synthèse de vitrocéramique à base de diopside a été réalisée par l'équipe Qian et al. (2006). Ils ont produit avec succès une vitrocéramique à base de résidus d'incinération des ordures ménagères mélangées avec du SiO₂, Al₂O₃, MgO et aussi du TiO₂ comme agent de nucléation. Pour voir l'efficacité d'incorporation des métaux lourds, les échantillons étaient dopés avec 1 poids% de Pb(NO₃)₂ et Cd(NO₃)₂. Les résultats ont montré que la phase principale (diopside) semble avoir une capacité relativement élevée pour l'immobilisation

de Pb et Cd. Barbieri et al (2002) ont étudié des vitrocéramiques à base de diopside incorporant des éléments toxiques sous forme de dopage de 2 poids% de REFIOM. La vitrocéramique à base de diopside, dopée avec des métaux lourds a été aussi synthétisée au cours de la thèse de A. Karnis (2009) qui s'est inspirée des travaux de Barbieri et al. (2002). Nous connaissons seulement les résultats des analyses microstructurales, qui montrent l'incorporation de Pb et du Cd dans la structure du diopside et dans les autres phases en contact. Nous essayons de reproduire cette expérience et nous vérifions que les métaux lourds sont immobilisés durablement en procédant à l'attaque acide type TCLP. Nous sommes donc partis de la composition du verre de Barbieri et al. (2002).

1.2.2. Diopside -échantillon témoin (GCD10)

1.2.2.1. Verre

Le mélange des oxydes vitrifiables est fondu sous air avec pour composition de départ : 54 poids% SiO₂ ; 9,2 poids% Al₂O₃ ; 12,3 poids% CaO et 24,5 poids% MgO en appliquant le traitement thermique illustré sur la Figure IV-1. Une première rampe de température est effectuée à 20°C/min jusqu'à 900°C où un palier de maintien est effectué durant 60 minutes. La deuxième rampe de température à 20°C/min fait arriver l'échantillon à une température de 1500°C où le verre est affiné pendant 60 min. Le verre se forme lors de la trempe du creuset dans l'eau. La vitrification des poudres commerciales a donné un verre d'aspect translucide et incolore.

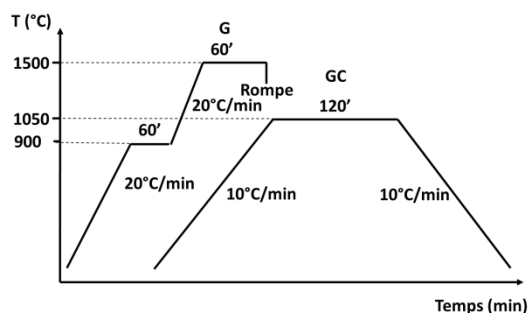


Figure IV-1 : Profil thermique utilisé pour la préparation de GCD10, GCD11, GCT12 et GCT13

La perte massique observée lors de la fusion du verre est 16,01 poids%. Cela correspond principalement à la décarbonatation de CaCO₃.

La composition du verre synthétisé est analysée par EDX (Figure IV-2). Les différents oxydes n'ont pas changé de proportions sauf l'oxyde de silicium qui a diminué de 3,2 poids% par rapport à sa concentration de départ. Le même phénomène d'abaissement de la quantité de 3 poids% de SiO₂ est observé pour les échantillons GCFBS1 et GCFBS3. Ces pertes de SiO₂

mesurées sont supérieures aux pertes attendues sans doute du fait d'imprécision dans les pesées. Une faible volatilisation de l'oxyde de magnésium (2,7 poids% de perte) est aussi à noter.

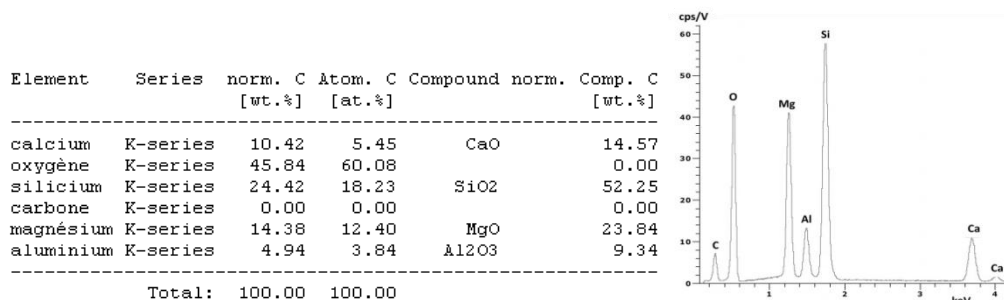


Figure IV-2 : Composition chimique et spectre EDX de GCD10 correspondant à la phase vitreuse

1.2.2.2. Vitrocéramique

Pour produire une vitrocéramique, le verre synthétisé est broyé dans un mortier en agate puis réintroduit dans le four, dans le même creuset en platine avec un couvercle. La dévitrification est menée à la vitesse de 10°C/min jusqu'à 1050°C (soit 600°C/h) où une croissance est menée pendant 120 min. Après cela, la température descend lentement à une vitesse de 10°C/min jusqu'à la température ambiante (voir Figure IV-1). A la montée et à la descente en température, l'inertie du four (celle des résistances chauffantes) augmente le temps de chauffage et de refroidissement.

La perte massique est inférieure à 0,13 poids% et donc négligeable. L'échantillon obtenu est opaque. À la loupe binoculaire, la texture semble un peu granuleuse et assez compacte.

La microstructure a été étudiée au MEB de deux manières différentes. Dans un premier temps, nous avons observé l'aspect général de la structure en regardant les fractures, la présence de porosité et son organisation. Dans un second temps, nous avons observé des parties avec des nuances distinctes en électrons rétrodiffusés pour identifier les phases grâce à la spectrométrie EDX.

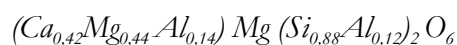
Sur les agrandissements de 7270x de la Figure IV-3, il est en effet possible de voir les fractures sous forme des très fines lignes courbes en gris foncé. Ces fissures apparaissent sur tout l'échantillon ce qui peut faciliter la pénétration d'une solution dans la structure.

Les zones noires aux formes irrégulières représentent les pores ayant des tailles d'environ 10 µm. En calculant la surface noire sur l'image, nous obtenons un taux de porosité de 7,1%. Cela est vérifié par la détermination de la porosité par la loi d'Archimède, pour laquelle nous trouvons 6,95%. Le coefficient d'absorption de l'eau est seulement de 2,25%. Cette valeur est en contradiction avec la proposition de faible résistance à la lixiviation du fait des fissures. Car, si la

solution pénètre uniquement de 7% dans le volume total, les éléments nocifs seront probablement relâchés en petites quantités, ce qui signifierait que les phases que nous avons créées sont de bonnes candidates pour l'incorporation des déchets.

En dehors des fissures et des pores et malgré une certaine homogénéité dans l'ensemble de l'échantillon, nous pouvons distinguer deux nuances de gris.

Une phase occupe un grand espace (si on estime que l'échantillon est homogène et que la surface est représentative de l'ensemble de l'échantillon) correspondant aux grains gris foncé. Sur la Figure IV-3., nous pouvons voir des grands grains de couleur gris foncé, inhomogènement répartis dans l'échantillon. La surface occupée par les grains de couleur gris foncé est d'environ 48%, Cela signifie que cette phase est majoritaire. Nous avons analysé cette phase par EDX. Les résultats sont donnés dans la Figure IV-4. Cette phase est riche en SiO₂. La composition est très proche de celle du verre. La seule différence est dans les concentrations en CaO et en MgO qui sont respectivement plus basse et plus élevée que celles observées dans le verre. En ce qui concerne l'identification de cette phase, nous proposons la formule suivante :



Si nous considérons que ces grains sont sous forme de cristaux, la phase et la formule trouvées peuvent correspondre au diopside [CaMgSi₂O₆] riche en magnésium et avec une teneur significative en aluminium. Les résultats présentés dans la thèse de A. Karnis (2009) mentionnent également un diopside alumineux comme phase minérale majoritaire. Le site du calcium pourrait être partagé par le magnésium ainsi que par une petite quantité d'aluminium. Cela pourrait signifier la possibilité d'incorporation des métaux lourds à la place de calcium. Le site du silicium pourrait incorporer également une petite quantité d'aluminium.

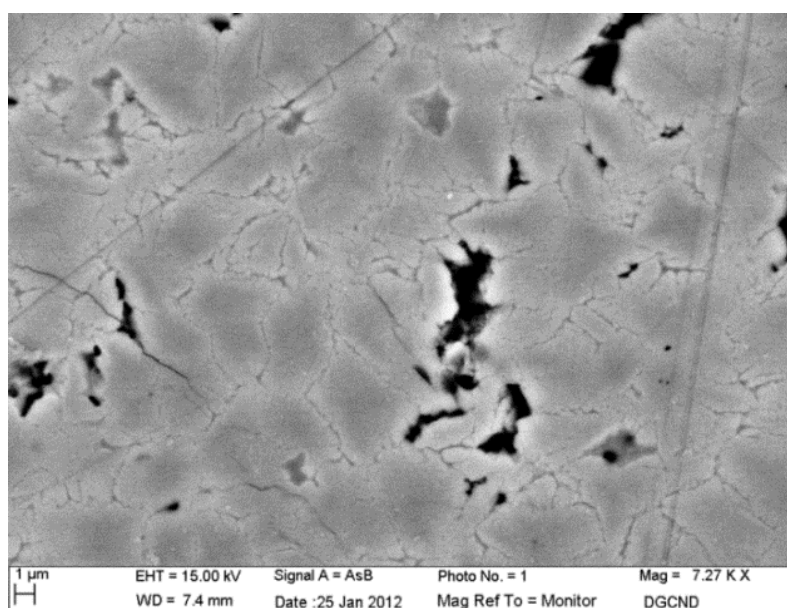


Figure IV-3 : Image MEB de GCD10

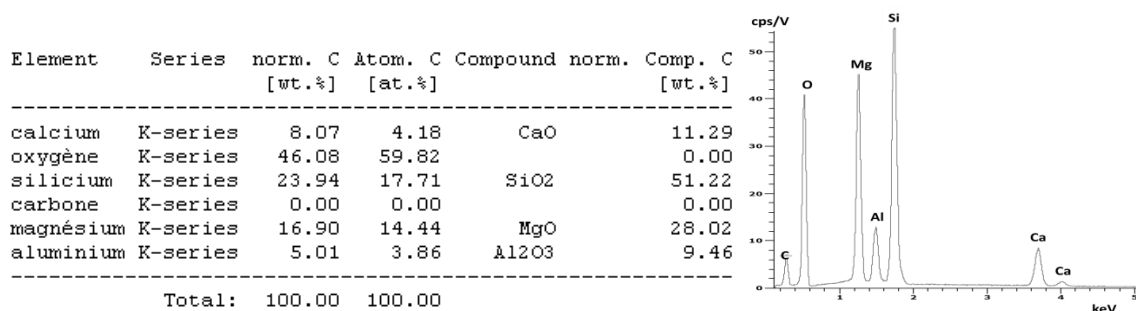
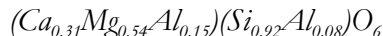


Figure IV-4 : Composition chimique et spectre EDX de GCD10 correspondant à la zone gris foncé. La phase correspondante a une formule chimique possible suivante : $(Ca_{0,42}Mg_{0,44}Al_{0,14})Mg(Si_{0,88}Al_{0,12})_2O_6$ (phase type diopside)

L'analyse de la phase gris clair (Figure IV-3) est observée principalement autour de fissures. C'est une phase qui a une composition chimique un peu différente de la phase gris foncé. Nous supposons que cette phase est cristallisée, mais cela doit être confirmé par l'analyse DRX. Le spectre et l'analyse EDX caractéristiques de cette phase sont présentés dans la Figure IV-5. Elle est plus riche en aluminium et en calcium et moins riche en magnésium que la phase des grains gris foncé. En comparaison avec la composition du verre initial, elle est plus riche en CaO. La formule chimique que nous proposons pour ce minéral correspond à une wollastonite $[CaSiO_3]$:



Le site du calcium pourrait intégrer, comme pour le cas de la phase gris foncé, le magnésium et l'aluminium mais en plus grandes quantités. Le silicium est accompagné d'une quantité très faible d'aluminium. Cette phase a une couleur plus claire due à plus grande teneur en aluminium et silicium.

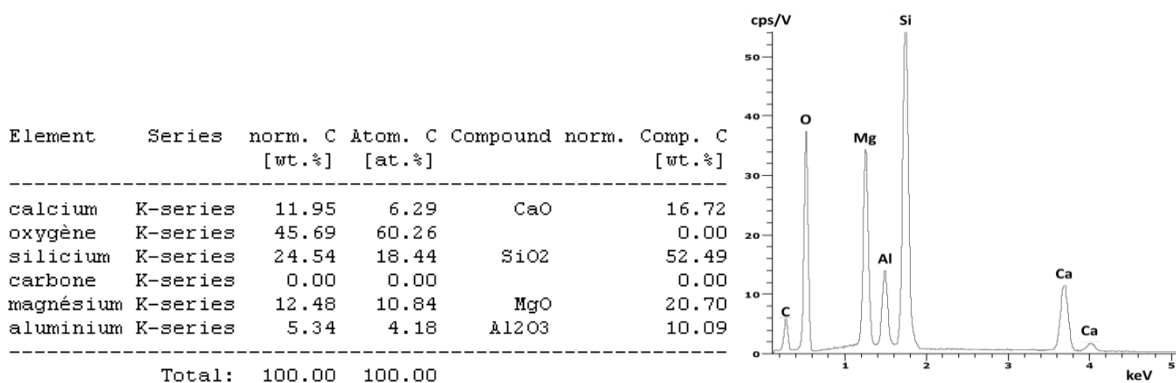
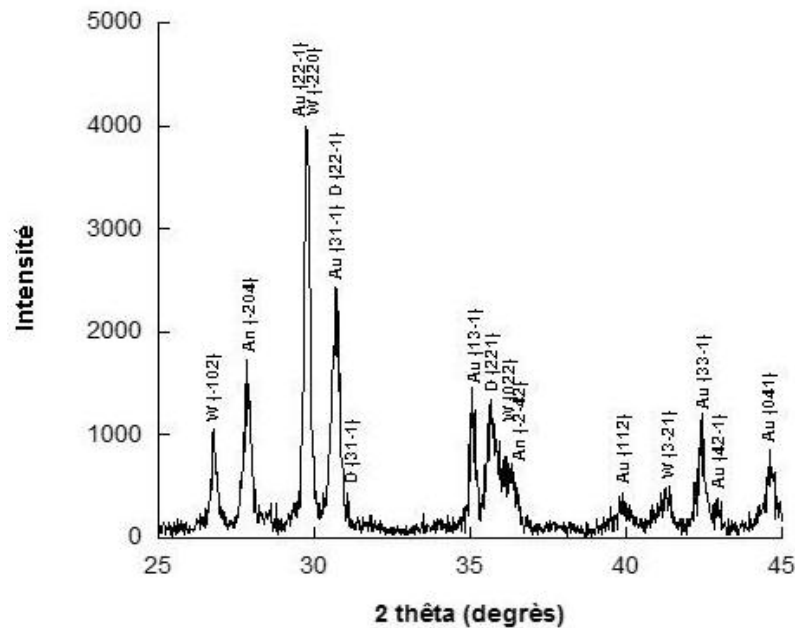


Figure IV-5 : Composition chimique et spectre EDX de GCD10 correspondant à la zone gris clair. La phase correspondante a une formule chimique possible suivante : $(Ca_{0,31}Mg_{0,54}Al_{0,15})(Si_{0,92}Al_{0,08})O_6$ (phase type wollastonite)

Pour compléter les analyses, nous avons pointé des fissures pour clarifier leurs états et vérifier qu'il ne s'agit pas d'une autre phase. Les résultats ont bien révélé que les fissures sont des parties distinctes des deux phases trouvées et décrites plus haut.

Le diffractogramme de rayons X enregistré sur la poudre broyée de GCD10 non dopé est présenté dans la Figure IV-6. Tous les pics de Bragg du diffractogramme ont pu être attribués à des phases minérales. Nous avons distingué quatre différentes phases minérales.

Aussi bien par DRX que par MEB, il apparaît que cet échantillon présente de faibles signes d'amorphisation. Les intensités sont assez importantes, mais la partie amorphe est néanmoins visible.



An (Anorthite), Au (Augite), D (Diopside), W (wollastonite)

Figure IV-6 : Cliché de diffraction des rayons X sur GCD10

ANORTHITE $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$				AUGITE - type Diopside $\text{Ca}(\text{Mg,Ti,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$				DIOPSIDE $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$			
d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo
3,2042	100	3,1950	100	3,0035	100	2,9961	100	2,9117	100	2,8954	100
3,1795	43,1	3,1788	93,4	2,9110	60,9	2,9090	26,1	2,5143	47,4	2,5179	42,2
2,5061	63,9	2,4990	35,9	2,1272	30,1	2,1305	18,3	2,8788	15,8	2,8886	36,4
				2,5559	36,4	2,5598	27				
				2,0300	21,3	2,0336	15,4				
				2,2576	11	2,2576	10,4				
				2,1040	9,6	2,1129	12,5				
WOLLASTONITE CaSiO_3											
				d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo				
				2,9976	100	2,9816	100				
				2,9898	62,6	2,9749	99,9				
				2,5559	36,8	2,5620	11,3				
				3,3262	26,7	3,3239	63,8				
				2,1802	12,5	2,1883	19				
				2,4967	23,6	2,4475	14				

Tableau IV-2 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Anorthite, Augite, Wollastonite et Diopside, avec une précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,6%

Les cristaux de diopside $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ sont observés pour cette composition à la fois par MEB (Figure IV-4) et aussi par DRX. Seuls deux pics de diffraction ont été identifiés, mais la

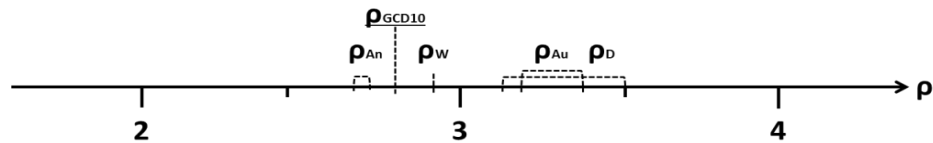
position ainsi que les intensités correspondent parfaitement. Un autre minéral de type diopside avec la même symétrie « monoclinique-beta » est identifié comme étant l'augite $[\text{Ca}(\text{Mg},\text{Ti},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$. Les cristaux d'augite sont probablement de trop petite taille pour qu'ils soient observés par MEB mais la détection au DRX permet de mettre en évidence leur présence. Les pics avec de grandes intensités ont été décalés vers les valeurs plus petites sur l'axe 2θ en comparaison avec la base de données. Les pics d'intensités moins importantes se sont décalés vers les plus grandes valeurs. Les intensités de notre échantillon ont respecté l'ordre décroissant des bases des données sauf pour la position $2,5559\text{\AA}$. L'intensité de ce pic est influencée par le fait qu'il est partagé en même temps aussi par la wollastonite.

L'autre confirmation par DRX d'une phase vue au MEB concerne la wollastonite. La wollastonite $[\text{CaSiO}_3]$ est dans notre échantillon chargé en aluminium, mais la variation de la distance interréticulaire n'est pas apparente. La tendance des intensités observées est de suivre les données théoriques avec une exception pour le pic à $2,5559\text{\AA}$ où se chevauchent le pic d'augite et le pic de la wollastonite.

Une dernière phase visible sur les clichés DRX mais non détectée par le MEB est l'anorthite $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Malgré le fait que les cristaux de cette phase sont sans doute trop petits pour pouvoir être sondés par microscopie électronique, ils deviennent suffisamment importants pour être détectés par la DRX. La présence d'anorthite est prouvée par le pic 100 clairement individualisé dans le cliché, ainsi qu'un autre pic d'intensité 40 qui est présent en épaulement d'autres pics, tandis que les autres pic possibles de l'anorthite, peu intenses, sont sans doute masqués par des pics d'autres phases.

Si nous comparons les phases minérales trouvées dans l'échantillon GCD10, avec les phases observées par A. Karnis (2009), nous avons aperçu la même phase de type diopside. A. Karnis appelle cette phase diopside alumineux, car elle est riche en aluminium ; cependant nous proposons plutôt la phase augite car les pics sont plus en conformité avec la base de données Mincrust, et de plus elle a une structure homologue à celle du diopside.

Les masses volumiques ont été mesurées selon la méthode d'Archimède détaillée au chapitre 2. La valeur mesurée pour GCD10 est $2,82 \text{ g/cm}^3$ (voir Figure IV-7), ce qui est plus faible, selon les données de Mincrust, aux masses volumiques des phases identifiées par DRX (sauf de l'anorthite). Nous supposons que cette valeur est le résultat d'une porosité qui n'est pas considérée par Mincrust.



An : Anorthite, Au : Augite, D : Diopside, W : Wollastonite

Figure IV-7 : Schéma des masses volumiques des phases dans GCD10

Au contraire, l'échantillon GCD10 présente une dureté de 6,5 sur l'échelle de Mohs, ce qui est supérieur aux valeurs de l'anorthite, l'augite, le diopside et la wollastonite. La dureté d'un ensemble peut être plus grande que celle de chacun des constituants car si nous considérons les frictions entre phases, cela peut rendre plus difficile la déformation de l'ensemble qui, lorsqu'on la mesure, donne la dureté.

1.2.3. Diopside dopé au plomb et au cadmium (GCD11)

1.2.3.1. Verre

La composition de départ est préparée avec les proportions suivantes : 41 poids% SiO_2 ; 7 poids% Al_2O_3 ; 9,3 poids% CaO ; 18,6 poids% MgO ; 12 poids% PbO et 12 poids% CdO . Le mode de synthèse du verre GCD11 est identique à l'échantillon du témoin (GCD10) présenté dans la Figure IV-1. Aucune difficulté n'a été rencontrée. Le verre obtenu est transparent et homogène à l'échelle macroscopique. Concernant les pertes, l'échantillon GCD11 présente une perte supérieure à celle de l'échantillon GCD10. Tandis que la réduction de la masse estimée par décarbonatation est de 8,36 poids%, la perte observée est plus de deux fois plus grande, soit 18,7 poids%. Cette perte est probablement liée au dopage de métaux lourds. Notons que le verre GCD11 présente la même tendance avec des pertes supérieures aux pertes causées par décarbonatation que son homologue GCD10 non dopé.

Pour vérifier la composition des verres et des pertes, l'analyse EDX dans le MEB a été réalisée (Figure IV-8). Les pertes par volatilisation (a priori plutôt des métaux lourds) ont pour conséquence de modifier les taux relatifs des autres éléments (Ca, Si, Al, Mg). Des deux métaux lourds qui se volatilisent c'est principalement l'oxyde de cadmium qui a perdu 60% de sa quantité de départ (0,24g). Cela correspond bien aux résultats obtenus par Sang (2006), qui a signalé des pertes de métaux lourds avoisinant les 60%. Malgré de grandes pertes, nous pouvons toujours observer la possibilité et l'efficacité de l'immobilisation du Cd au sein des structures cristallines. L'oxyde de plomb s'est volatilisé à seulement 12% de la quantité de départ (0,24g). Nous avons réussi à garder environ 65% de métaux lourds pour les incorporer dans la structure vitrocéramique, ce qui correspond à 0,31g sur 0,48g au départ, avec le CdO qui se volatilise 5 fois

plus que le PbO. Si nous considérons que les quantités des métaux lourds en déchets réels sont inférieures à 1 poids%, les pertes seraient alors très faibles.

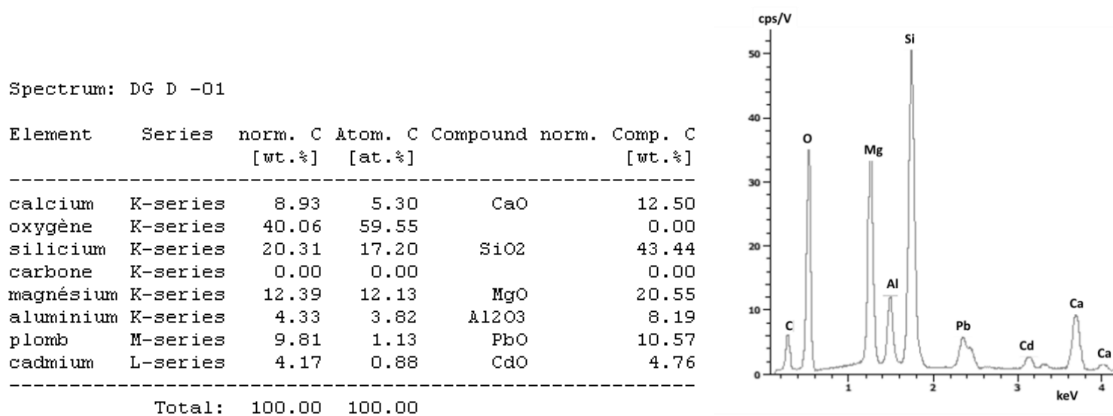


Figure IV-8 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la phase vitreuse

1.2.3.2. Vitrocéramique

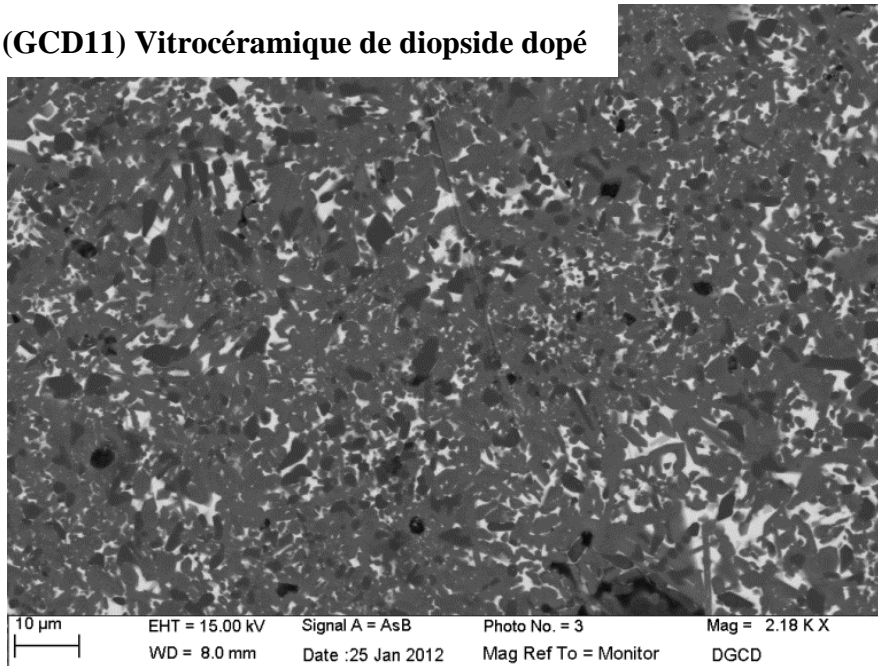
La préparation de la vitrocéramique à partir du verre synthétisé est illustrée par le schéma de la Figure IV-1 (comme pour l'échantillon GCD10). Une synthèse totale dure à peu près 8h.

La perte de masse observée pour GCD11 est de 3,37 poids%, supérieure à celle de GCD10 non dopé (0,13 poids%).

Un bout de l'échantillon GCD11 a été enrobé et observé au microscope électronique à balayage. La Figure IV-9 présente les images MEB obtenues pour deux grossissements différents.

Les deux premières images avec le même agrandissement (Figure IV-9) se focalisent sur la vue globale de GCD11 (en haut) et GCD10 (en bas). Il faut bien noter qu'il n'y a presque pas de porosité apparente dans l'échantillon GCD11 (environ 0,5% de la surface totale) par rapport à GCD10 (7%). L'échantillon GCD11 a également un gradient de couleur plus important. Nous voyons quatre contrastes différents de couleur – blanche, gris clair, gris, et noir. Au premier aspect, nous voyons que la partie blanche (voir échantillon GCD11 sur la Figure IV-9) qui occupe environ 8,5% du volume total relatif, est répartie irrégulièrement. La couleur gris clair est observée particulièrement autour des espaces blancs. Cette phase représente environ 14,5% de la surface. Dans le cas des deux autres contrastes (gris et noir), les zones noires semblent présenter une forme de grains polygonale avec une taille comprise entre 1 et 6 µm. La phase noire occupe environ 12% de la surface (volume relatif) alors que les zones grises correspondent à la phase majoritaire avec environ 65% de la surface. Nous avons observé une phase dans l'échantillon GCD10, qui occupait un espace d'ampleur analogue.

a (GCD11) Vitrocéramique de diopside dopé



b (GCD10) Vitrocéramique de diopside non dopé

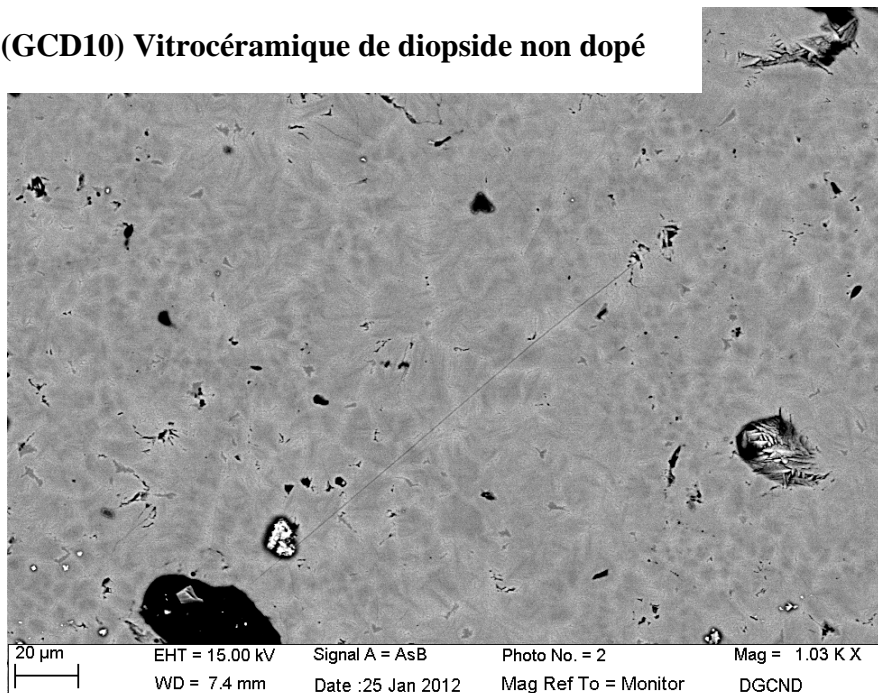


Figure IV-9 : Images MEB de GCD11 (a) et GCD10 (b)

L'analyse EDX de l'échantillon GCD11 (Figure IV-10) a pu être facilement r alis e, car les zones de couleur blanche, grise et noire sont suffisamment contrast es et s par es pour permettre la focalisation de la sonde. La zone de couleur gris clair, semble li e à la partie blanche.

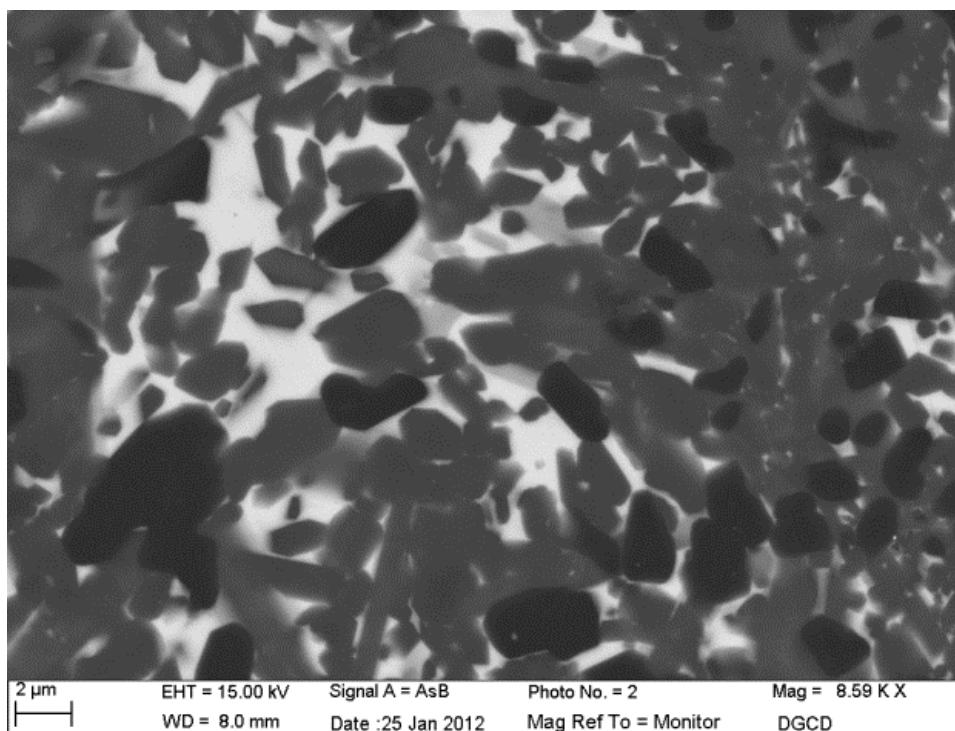


Figure IV-10 : Image MEB de GCD11

L'analyse a été effectuée sur chaque contraste de zone et les résultats sont les suivants :

La zone blanche d'après la texture et la forme non géométrique de ces plages est sans doute la matrice amorphe. Malgré tout, il faudrait vérifier la cristallinité de cette phase par la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) par exemple. L'analyse chimique (Figure IV-11) a permis de voir l'abondance des métaux lourds surtout du plomb. Les zones blanches contiennent jusqu'à 52,5 poids% de PbO et 3,23% de CdO et ils sont aussi riches en SiO₂ avec de petites quantités d'aluminium et de calcium. Nous constatons que le plomb reste plus facilement incorporé dans la phase vitreuse riche en silicate.

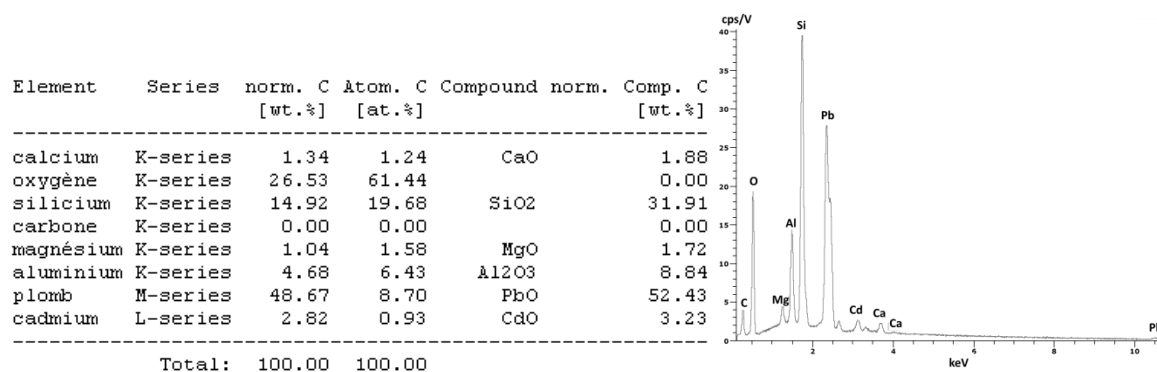
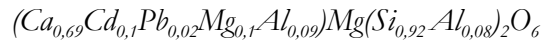


Figure IV-11 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone blanche (phase vitreuse a priori)

La phase de couleur grise dont nous pouvons observer la composition sur la Figure IV-12 est très riche en silicium, magnésium et en calcium. La nature des grains de la teinte grise est analysée comme un diopside $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ dopé avec 6,22 poids% de CdO et 1,77 poids% de PbO ce qui fait ensemble 8 poids% de métaux lourds intégrés dans la structure. Le cadmium et le plomb sont incorporés probablement dans le site de calcium et on aboutit à la formule suivante :



La répartition des métaux dans le site du calcium est 78 poids% de CdO contre 22 poids% de PbO. La substitution du Ca en pourcentage atomique est réalisée à 86 at% par Cd et à 14 at% par Pb. La phase diopside est donc beaucoup plus favorable à l'incorporation du Cd que du Pb. Nous pouvons trouver la raison dans la différence des rayons ioniques du Pb et du Cd. Le calcium Ca^{2+} en coordinance 8 a un rayon ionique de 1,12 Å. Le cadmium Cd^{2+} a un rayon ionique de 1,10 Å. La différence des tailles de rayons ioniques est seulement de 0,02 Å, soit 1,8%, tandis que le plomb Pb^{2+} a un rayon ionique de 1,29 Å pour CN = 8, ce qui est une taille ionique de 15% supérieure à celle du calcium, ce qui pourrait expliquer l'incorporation plus grande de cadmium. Un autre aspect qui intervient également dans le processus de substitution est l'électronégativité qui est expliqué par l'échelle de Pauling (cf. I.4.5.2). Ici c'est Cd qui a la valeur d'électronégativité la plus proche de celle du calcium ($E_{\text{Ca}}=1$; $E_{\text{Cd}}=1,69$; $E_{\text{Pb}}=1,8$).

D'après le tableau périodique, Cd peut présenter une valence 2+ comme le Ca, alors que Pb peut présenter deux valences différentes 2+ et/ou 4+. Dans nos échantillons, nous avons introduit du Pb^{2+} initialement avec PbO, mais il est possible que le plomb se soit oxydé en Pb^{4+} pendant la synthèse, ce qui pourrait rendre son incorporation plus difficile dans un site de cation divalent tel que Ca^{2+} . Nous suggérons de faire des études plus profondes sur la spéciation (environnement, coordinance, valence) du Pb et du Cd dans les vitrocéramiques ciblées dans cette étude.

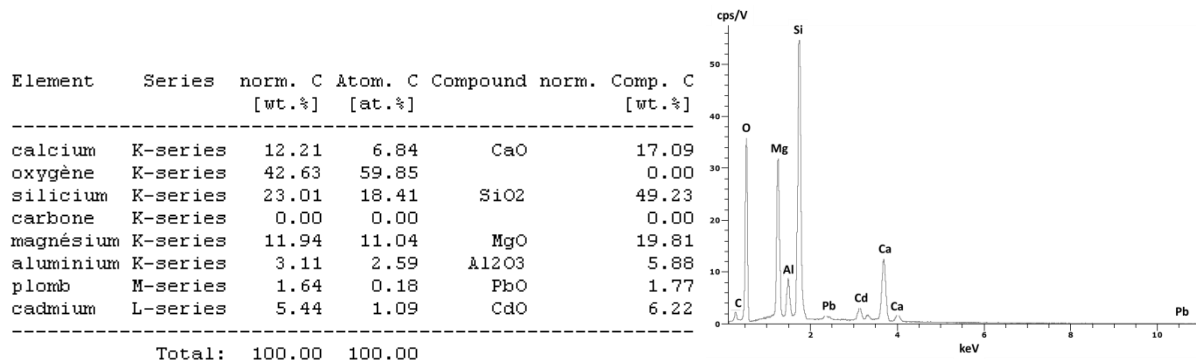


Figure IV-12 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone de couleur grise. La phase correspondante à une formule chimique possible : $(\text{Ca}_{0,69}\text{Cd}_{0,1}\text{Pb}_{0,02}\text{Mg}_{0,1}\text{Al}_{0,09})\text{Mg}(\text{Si}_{0,92}\text{Al}_{0,08})_2\text{O}_6$ (phase type diopside)

MATRICES AVEC MINÉRAUX CIBLÉS

La composition des grains de couleur gris clair (au voisinage des zones blanches) est indiquée dans la Figure IV-13. Si on regarde la photo dans la Figure IV-10, on voit que ces zones de teinte gris clair n'ont pas de forme géométrique et semblent correspondre à des hétérogénéités de composition dans les parties a priori amorphes de l'échantillon. Cette phase est moins riche en plomb donc moins blanche. Elle contient aussi un peu d'oxyde de cadmium. Nous estimons que c'est la phase qui s'approche le plus de la phase blanche et amorphe. Cette phase est en effet fortement liée géographiquement aux zones blanches

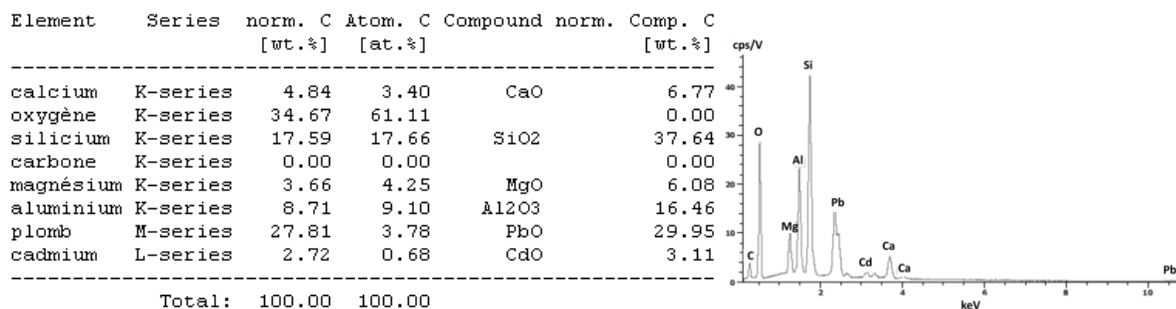
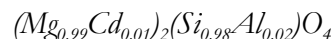


Figure IV-13 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone gris clair

Le milieu noir sous forme de grains pourrait correspondre à la forsterite [Mg₂SiO₄] avec une très petite quantité de Cd, avec la formule suivante :



Le cadmium partagerait le même site que le magnésium, malgré des tailles de rayon ionique différentes de 32% d'où une substitution très partielle (Mg²⁺ = 0,72Å pour CN = 6 et Cd²⁺ = 0,95Å pour CN = 6).

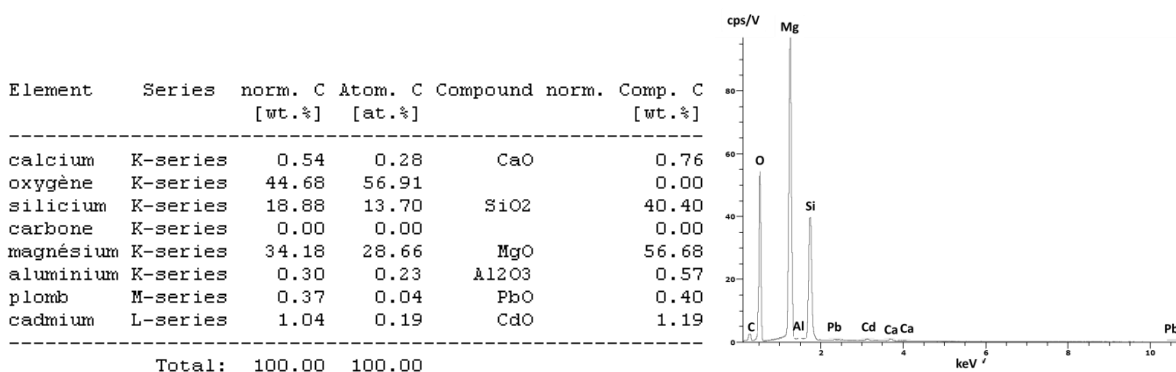
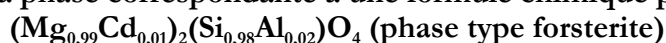


Figure IV-14 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone noire. La phase correspondante a une formule chimique possible :



Dans le Tableau IV-3 sont calculés les masses des métaux lourds et leur répartition parmi les phases trouvées (matrice vitreuse, le diopside et la forsterite). L'échantillon GCD11 contient

après la synthèse environ 0,23g de métaux lourds ce qui fait une différence de 52% par rapport à la quantité de départ (0,48g). Si on considère que les zones gris clair ne sont pas des phases cristallisées, la quantité du PbO présent dans la matrice vitreuse serait de 86,7% (en masse). Au contraire, 87,5% (en masse) du CdO est incorporé dans la structure du diopside. Le plomb est donc mieux incorporé dans la phase amorphe tandis que le cadmium est mieux incorporé dans le diopside.

Malgré la possibilité d'incorporation d'un métal lourd dans sa structure, la forsterite ne participe que très peu à la distribution des métaux lourds dans l'échantillon GCD11 (0,003g du CdO).

	avant	après		
		cristaux	matrice vitreuse	total
PbO	0,24g	0,02g	0,13g	0,15g
CdO	0,24g	0,07g	0,01g	0,08g

Tableau IV-3 : Quantité de métaux lourds, calculés à partir du volume et de la répartition des phases.

1.2.3.3. Comparaison vitrocéramiques non dopée et dopée

Comparons à présent les spectres EDX de la vitrocéramique GCD11 à ceux de l'échantillon GCD10. Il y a un changement structurel qui apparaît, où la seule phase commune pour les deux types d'échantillons est le diopside.

La Figure IV-15 présente l'évolution des diffractogrammes de rayons X pour les échantillons GCD10 et GCD11.

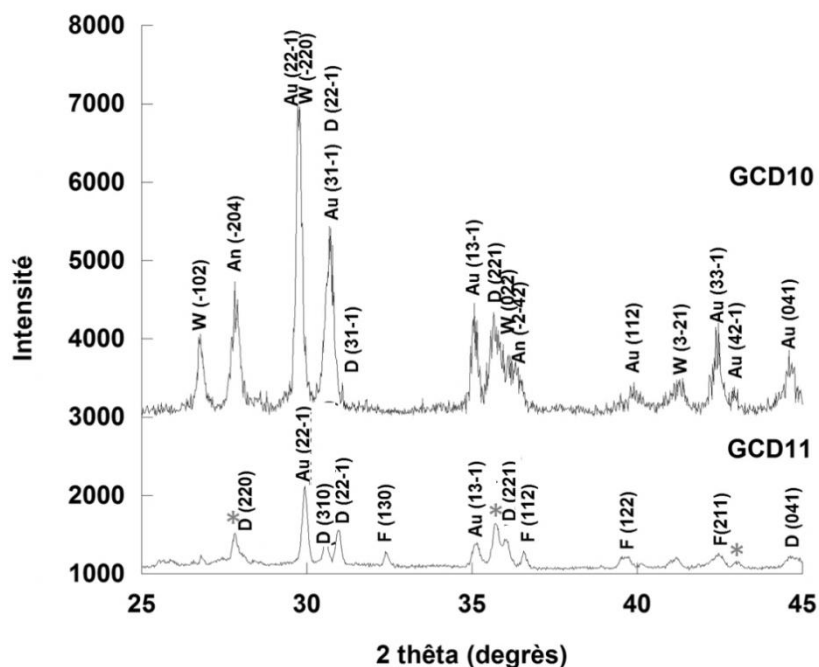
Pour l'échantillon GCD11, nous avons trouvé des pics de diffraction faisant partie des trois phases dont deux étaient préidentifiées par MEB-EDX. Les deux phases déjà observées par MEB-EDX sont le diopside et la forsterite. La phase qui n'était pas détectée par les analyses précédentes est l'augite. L'augite est une phase de type diopside et il est possible qu'elle soit présente en-dessous du seuil de détection en MEB-EDX ; elle est cependant active en DRX et beaucoup plus détectable, ce qui peut expliquer ce résultat différent entre DRX et MEB-EDX. Le diopside avec le pic principal (22-1) est deux fois moins intense par rapport au pic 100 de l'augite (22-1). La forsterite a les intensités les plus faibles des trois phases. Toutes les positions des pics des phases correspondent aux données de Mincrust avec une tolérance de 0,5%.

Dans la zone 35°-45°, nous observons dans GCD11 un pic supplémentaire (repéré sur le diffractogramme par une étoile *) que nous n'avons pu attribuer à aucune des phases observées en MEB-EDX. Ce pic pourrait correspondre à un pic de diopside (221) vu dans GCD10, et le pic attribué au diopside (221) dans GCD10 pourrait correspondre à celui attribué à la wollastonite (022) dans GCD11. Le pic attribué à D (041) dans GCD11 pourrait aussi être attribué à Au (041)

comme dans GCD10. Clairement deux nouveaux pics (F (112) et F(130)) dans GCD11 ont été attribués à la phase forsterite. Autour de 30° les deux pics de GCD10 se sont transformés en trois pics dans GCD11.

En regardant l'influence du dopage sur la nature cristalline, nous comparons l'échantillon GCD10 et GCD11. Les pics de Bragg semblent beaucoup plus intenses pour l'échantillon GCD10. Alors que le plus haut pic de diffraction de l'échantillon GCD11 est d'environ 1100, le même pic dans GCD10 approche les 4000. Notons aussi que les pics sont plus intenses mais moins nets (plus de bruit de fond) pour GCD10. L'ajout de métaux lourds influence donc la cristallinité en la diminuant et les cristaux poussent alors plus difficilement dans la vitrocéramique.

Les phases communes aux deux échantillons sont le diopside et l'augite. Dans l'échantillon GCD10, nous observons nettement des pics correspondant aux deux phases – l'anorthite et la wollastonite – qui n'ont pas été identifiées lors de l'analyse de l'échantillon GCD11 : avec l'ajout de Pb et Cd, il y a donc une diminution ou disparition de certaines phases. Au contraire dans l'échantillon dopé, il y a une apparition de nouvelles phases telles que la forsterite. Pb et Cd jouent donc un rôle sur la nucléation et/ou croissance des cristaux dans nos vitrocéramiques.



An (Anorthite), Au (Augite), D (Diopside), F (Forsterite) et W (wollastonite)

Figure IV-15 : Cliché de diffraction des rayons X sur GCD10 et GCD11

AUGITE - type Diopside Ca(Mg,Ti,Al)(Si,Al) ₂ O ₆				DIOPSIDE CaMgSi ₂ O ₆				FORSTERITE Mg ₂ SiO ₄				INCONNU (*)	
d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I
2,9820	100	2,9961	100	2,8878	100	2,8954	100	2,4550	100	2,4557	100	2,5150	100
2,5545	33,9	2,5598	27	2,4940	80,8	2,4924	84,9	2,7693	76,4	2,7635	63,1	3,204	76,9
				2,9210	77,6	2,9180	21,9	2,2760	76,5	2,2662	43,5	2,1010	25
				3,1729	43,1	3,1644	17,3	2,2150	88,2	2,1583	20,1		

Tableau IV-4 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Diopside, Forsterite et Wollastonite

Dans le Tableau IV-5 sont indiquées les propriétés physiques de GCD10, GCD11 et aussi du béton ordinaire pour une comparaison avec un matériau de construction.

Par rapport à l'échantillon témoin (GCD10), nous observons que la densité augmente avec l'ajout des métaux lourds ce qui est sans doute causé par la haute densité des métaux lourds. Le plomb a une densité d'environ 11 g/cm³ et le cadmium d'environ 8 g/cm³ tandis que silicium, magnésium, aluminium et calcium ont des densités inférieures à 3 g/cm³.

La porosité et le coefficient d'absorption de l'eau, sont presque deux fois plus faibles dans le cas de la présence des métaux lourds. Ceci est plutôt une caractéristique favorable car il est nécessaire d'avoir le moins de pores possible pour avoir une plus grande résistance à la lixiviation.

La dureté évaluée par l'échelle de Mohs est seulement indicative et les deux échantillons ont une dureté similaire, entre l'orthose et le quartz. En comparaison avec le béton, nos échantillons ont une densité plus élevée ainsi qu'une absorption de l'eau moins importante. La porosité de la vitrocéramique dopée (GCD11) est dans la marge basse des porosités de béton. La dureté du béton est comprise entre 3 et 6 et actuellement le béton le plus résistant peut s'élever au maximum à la dureté du quartz (7). Nos échantillons présentent donc des duretés correspondant aux bétons les plus durs. Ces vitrocéramiques peuvent tout à fait être ajoutées comme renforts mécaniques de matériaux de construction.

	GCD10	GCD11	Béton
Densité (g/cm ³)	2,82	2,84	2,4 (Dorf, 1996)
Porosité (%)	6,95	3,84	3-8,5 (Alsayed, 1996)
Absorption d'eau (%)	2,25	1,24	4,5-5,8 (Alsayed, 1996)
Dureté échelle Mohs	6,5	6	3-6 (MK Diamond Products, 2012)

Tableau IV-5 : Propriétés physiques des échantillons GCD10 et GCD11 par rapport au béton

1.2.3.4. Vitrocéramique lixiviée

La Figure IV-16 ci-dessous présente l'agrandissement du profil de l'échantillon GCD11 qui a subi une attaque acide suivant le test TCLP. Nous observons de grandes taches noires qui correspondent à des pores. Ce profil montre aussi une altération sur une profondeur d'environ

120 μm à partir de la surface. Cette zone d'altération est visible en raison du manque des parties blanches.

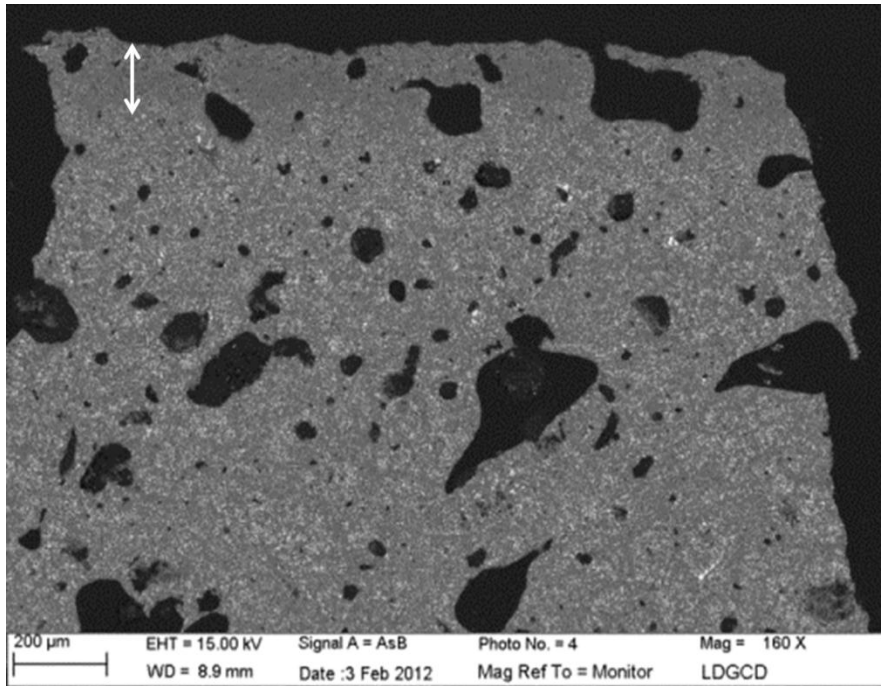


Figure IV-16 : Image MEB de GCD11 après lixiviation avec la zone d'altération délimitée par la double flèche en blanc

Sur l'image de la Figure IV-17 sont juxtaposées les images MEB de l'échantillon avant et après (vue de la zone d'altération) le test TCLP. Nous pouvons donc comparer la présence ou absence des différentes phases.

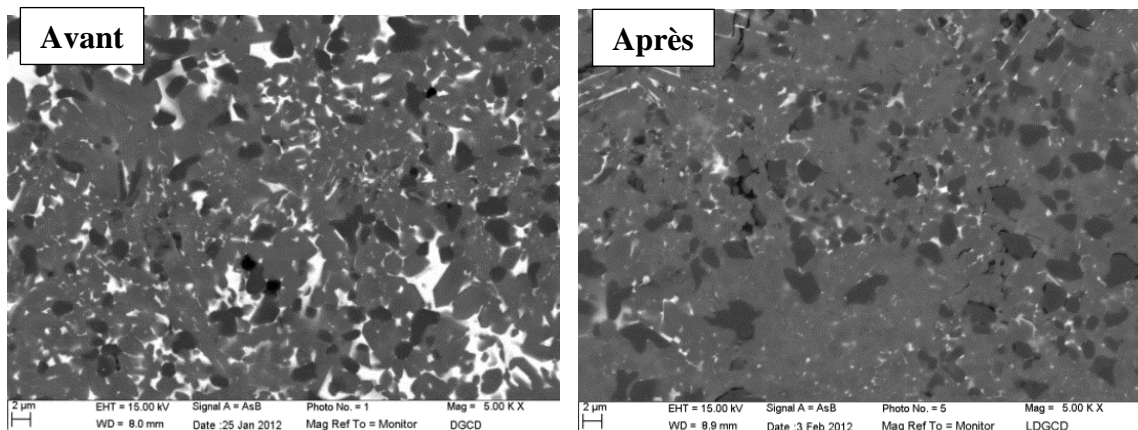


Figure IV-17 : Image MEB de GCD11 (avant et après lixiviation)

Nous voyons un changement dans la texture. Comme nous l'avons remarqué sur l'image précédente, il y a beaucoup moins de zones blanches dans la partie altérée. Le volume occupé par

cette phase avant lixiviation est de 8,5% du volume relatif et après lixiviation il ne représente plus que 2% du volume relatif. Nous avons aussi vérifié le volume de zone blanche dans une région qui n'a pas été en contact avec la solution, et nous avons trouvé un volume relatif d'environ 9%. C'est la zone qui est dans notre échantillon capable d'incorporer une très grande quantité de PbO ainsi qu'une petite quantité de CdO, c'est pour cela que nous l'avons analysé par EDX. L'analyse est entachée d'une relativement grande incertitude, car le contraste blanchâtre dans la zone altérée a des dimensions inférieures à 1 μm et la composition peut être influencée par les phases environnantes. La composition est indiquée dans la Figure IV-18. En comparaison avec la composition de départ, la matrice vitreuse retient une petite partie du PbO (23,1%) et 76,9% de la masse initiale d'oxyde de plomb est partie en un test TCLP de 20h donc cette matrice ne retient pas bien le plomb. La vitesse de dissolution mesurée est de 0,1g de PbO en 20h, soit 5 mg/h. Au contraire, le cadmium présent dans ces zones blanches, a bien résisté à l'attaque acide car nous n'avons pas observé de pertes significatives après 20h de test TCLP. Cela peut être dû à des sites cristallographiques plus efficaces pour immobiliser Cd, peut-être en substitution du Ca. On parle ici de sites cristallographiques dans l'ordre local présent dans un verre, avec des liaisons chimiques assez fortes pour retenir le Cd. La matrice vitreuse est donc une meilleure et plus efficace candidate pour l'incorporation du cadmium.

Même si le relâchement des métaux lourds s'est produit seulement à la surface de l'échantillon, nous estimons que la phase vitreuse de cet échantillon n'est pas adaptée pour une incorporation durable des métaux lourds et peut représenter un éventuel danger pour l'environnement.

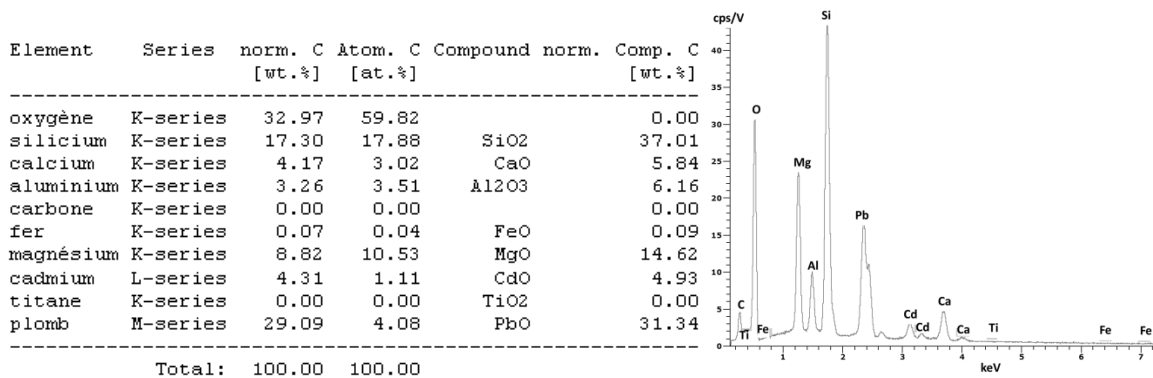
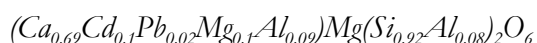


Figure IV-18 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone blanche après lixiviation (phase type vitreuse)

	Matrice vitreuse			Diopside			Forsterite		
	avant	après lixiviation	$\Delta\%$	avant	après lixiviation	$\Delta\%$	avant	après lixiviation	$\Delta\%$
SiO2	31,91	37,01	X	49,23	42,33	-14,0	40,40	40,90	X
Al2O3	8,84	6,16	-30,3	5,88	20,12	X	0,57	2,40	X
CaO	1,88	5,84	X	17,09	12,59	-26,3	0,76	3,13	X
MgO	1,72	14,62	X	19,81	16,00	-19,2	56,68	51,01	-10,0
PbO	52,43	31,34	-40,2	1,77	6,36	X	0,40	1,03	X
CdO	3,23	4,93	X	6,22	2,53	-59,3	0,19	1,52	X

Tableau IV-6 : Changements des compositions après le test de lixiviation

À part la transformation de la partie blanche, il y a une certaine similitude entre les parties saines de l'échantillon lixivié et les parties de l'échantillon avant lixiviation. Les trois couleurs (gris général, noir et blanc) sont toujours visibles. Néanmoins les limites des grains gris ne sont pas aussi nettes que dans l'échantillon non lixivié et elles sont plus difficiles à distinguer. Ils semblent que ces grains de couleur grise se soient réunis sous une forme « unie ». Cela pourrait correspondre à une possible altération suivie par un relâchement des métaux lourds. Ce sont des grains qui correspondent au diopside avec une formule possible :



La composition est caractérisée par 6,22 poids% de CdO et 1,77 poids% de PbO, soit 8 poids% de métaux lourds, comme indiqué précédemment (Figure IV-12). Pour vérifier l'efficacité d'incorporation, nous avons fait l'analyse des grains gris dans la zone d'altération avec EDX (Figure IV-19). Le diopside semble bien retenir le plomb et il est candidat pour une immobilisation durable du Pb (comme à l'état naturel, car le diopside est candidat pour incorporer U et Th qui se désintègrent pour donner du Pb). Au contraire, la teneur en oxyde de cadmium est passée de 6,22 poids% au départ à 2,53 poids% après lixiviation. Le diopside ne semble donc pas capable de retenir durablement le Cd. Globalement on a toujours presque 9 poids% d'oxydes d'élément polluants dans l'ensemble de la phase. Les autres éléments comme le silicium et le magnésium ont vu leurs concentrations diminuées pendant que l'aluminium et le plomb ont augmenté en relatif. La formule de diopside après lixiviation serait :

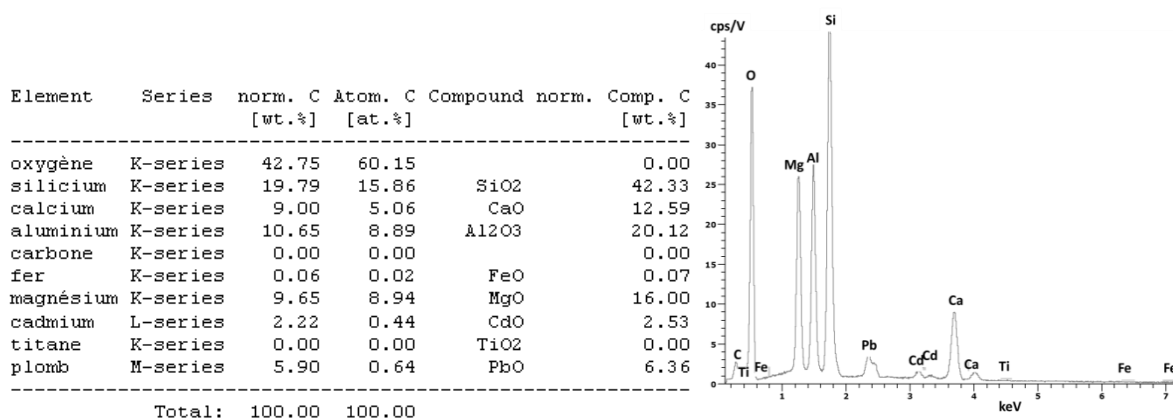
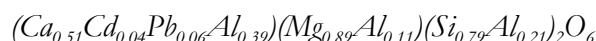
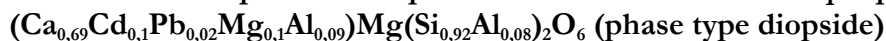


Figure IV-19 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone grise après lixiviation. La phase correspondante a une formule chimique possible :



La matrice vitreuse semble retenir le Cd et le diopside semble retenir le Pb, le problème est que la matrice vitreuse incorpore massivement le Pb et le diopside incorpore

préférentiellement le Cd. Le scénario pourrait être différent dans le cas d'expériences réalisées avec Cd ou Pb et non pas Pb et Cd ajoutés en même temps.

Les grains foncés qui correspondent à la forsterite (avec une formule chimique avant lixiviation $(Mg_{0,99}Cd_{0,1})_2(Si_{0,98}Al_{0,02})O_4$) sont eux bien délimités. Si nous regardons le changement de composition chimique (Tableau IV-6), les variations ne sont pas significatives. La forsterite, bien qu'incorporant peu de Pb et Cd, semble pouvoir bien les retenir. Cette phase connue en géophysique pourrait se révéler être candidate pour immobiliser des éléments polluants. Cependant son problème majeur est qu'elle propose des sites cristallographiques trop restreints en taille et volume, et c'est sans doute ce qui explique la faible incorporation de Pb et Cd dans la forsterite.

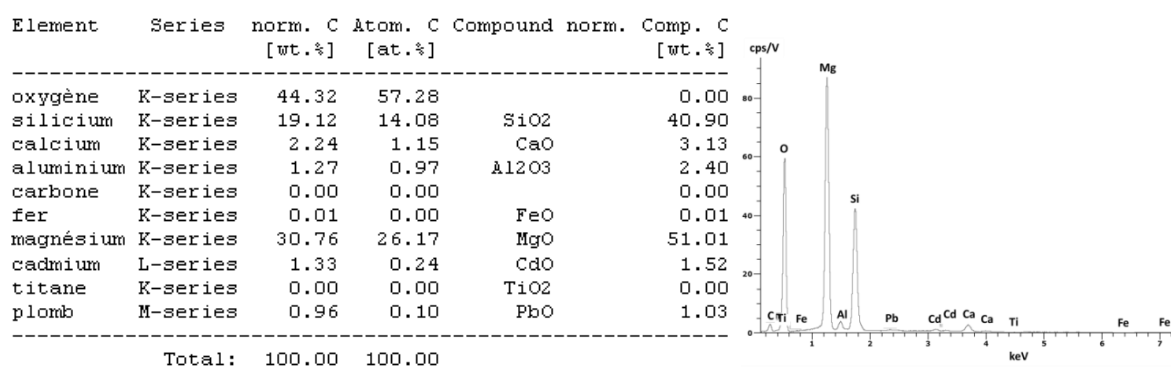


Figure IV-20 : Composition chimique et spectre EDX de GCD11 correspondant à la zone noire après lixiviation. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Mg_{0,99}Cd_{0,1})_2(Si_{0,98}Al_{0,02})O_4$ (phase type forsterite)

Dans le Tableau IV-7 est indiquée la répartition des quantités massiques de métaux lourds au sein des différentes phases trouvées et analysées par MEB-EDX dans l'échantillon GCD11. Les valeurs obtenues sont des estimations avec une importante barre d'erreur et doivent être considérées avec prudence.

L'oxyde de plomb est incorporé dans les phases cristallines plus durablement que dans la matrice vitreuse qui l'a relâché à moitié, soit 50% du PbO en masse. L'oxyde de cadmium présent dans les cristaux s'est lixivié de façon importante. L'efficacité d'immobilisation des métaux lourds contre l'attaque acide du test TCLP, dans l'ensemble de la vitrocéramique est évaluée à 73% pour PbO mais seulement 50% (par rapport aux 0,08g de CdO initialement présent) pour CdO.

	Au départ	Après la synthèse			Lixiviation – zone altérée		
		cristaux	matrice vitreuse	total	cristaux	matrice vitreuse	total
PbO	0,24g	0,09g	0,06g	0,15g	0,08g	0,03g	0,11g
CdO	0,24g	0,08g	N.D.	0,08g	0,03g	0,01g	0,04g

ρ (selon Mincrust) : Diopside = 3,28 g/cm³ ; Forsterite = 3,23 g/cm³ ; La phase vitreuse = ~2,5 g/cm³

Répartition des phases en volume : Diopside = 79,5% ; Forsterite = 12% ; La phase vitreuse = 8,5%

Répartition des phases en masse : Diopside = 81,3%=1,32g ; Forsterite = 12,1%=0,2g ; La phase vitreuse = 6,6%=0,11g

Tableau IV-7 : Quantités massiques des métaux lourds dans la zone altérée

Le lixiviat de GCD11 a été analysé par ICP-AES pour découvrir les teneurs exactes en métaux lourds relâchés (Tableau IV-8). L'analyse révèle des résultats surprenants et encourageants. Le cadmium est visiblement resté incorporé dans l'échantillon, car dans le lixiviat n'est détectée aucune trace de Cd. En revanche le plomb a été détecté, mais seulement avec une concentration de 3,95 ppm, ce qui est en dessous de la limite de 5 ppm donnée par le TCLP (qui détermine la dangerosité d'un déchet selon les normes promulguée par Agence américaine de protection de l'environnement (TCLP, 2001)). Cela montre que l'échantillon GCD11 avec les phases détectées comme le diopside et la forsterite, est très prometteur.

	Cd	Pb
Limites TCLP	≤ 1,0	≤ 5,0
GCD11	N.D.	3,95

N.D. : Non-détecté

Tableau IV-8 : Résultats de l'analyse ICP-AES de GCD11 (valeurs en ppm)

1.2.4. Conclusion

Nous avons réussi à d'obtenir une vitrocéramique avec la phase diopside dans les deux échantillons (dopé et non dopé). Cette phase est capable d'incorporer des quantités assez importantes de Cd et aussi un peu de Pb. Le cadmium rentre donc plus facilement dans une structure de diopside. Pour le cadmium, il y a aussi une nouvelle phase candidate dans laquelle il est possible d'immobiliser 8% des métaux lourds : la forsterite. Malgré le fait que ce soit une phase mineure, elle a immobilisé environ 1,2% en poids de CdO. Pendant que le cadmium est majoritairement immobilisé dans les cristaux, le plomb reste principalement dans la phase amorphe (vitreuse).

La matrice vitreuse relâche fortement le Pb mais retient le Cd (même si présent en faibles quantités). Le diopside semble retenir le Pb, et moins le Cd. Vu sa taille le Pb est plus difficile à insérer dans un réseau cristallin, mais une fois présent il repart plus difficilement (barrière en énergie à franchir pour entrer et sortir d'un site, plus difficile à franchir dans le cas de la lixiviation que dans le cas du traitement thermique qui fournit plus d'énergie au système).

La résistance est déterminée par l'attaque acide. Le résultat obtenu sur le Cd est qu'il est lixivié de façon négligeable en comparaison du Pb qui lui, est relâché en partie dans la solution,

mais toujours en dessous des limites TCLP admises. En calculant l'efficacité d'immobilisation de PbO, la vitrocéramique a montré une incorporation durable avec une efficacité de 70%. Néanmoins, la matrice cristalline semble plus résistante à la réaction d'altération que la phase vitreuse. Les résultats montrent donc que le système Ca-Mg-Si-Al-O permet de créer une vitrocéramique renforcée mécaniquement et chimiquement.

Les performances physiques de nos échantillons par rapport aux bétons sont nettement meilleures – plus grande densité, porosité réduite et forte dureté.

1.3. Vitrocéramique à base de Diopside/Ca-Tschermak

Nous avons choisi de tester une nouvelle phase : le Diopside/Ca-Tschermak. Cela correspond à une solution solide avec une grande proportion de calcium. Le calcium est le composant le plus présent dans tous nos résidus d'incinération. Avec cette composition, nous pouvons faciliter la synthèse de vitrocéramiques à partir des déchets.

1.3.1. Etudes antérieures

Ca-Tschermak [$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$] est un minéral à base de silicate, qui a été nommé par le professeur Gustav Tschermak von Seysenegg, il y a vingt ans (Hammer, 2009). Il a effectué plusieurs études sur la synthèse de vitrocéramiques dans le système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Deux phases minérales ont été observées : le diopside et la Ca-Tschermak dont les rapports entre elles peuvent être différents, mais toujours avec une majorité de diopside. Le rapport dépend des quantités de MgO et Al_2O_3 incorporées initialement. Afin de favoriser la quantité de Ca-Tschermak relativement au diopside, il faut augmenter la quantité de Al_2O_3 au détriment de la quantité de MgO.

L'une des premières recherches concernant Diopside/Ca-Tschermak a été faite dans les années 60' par Kushiro et al. (1962). Son équipe a déterminé que la concentration maximale de Ca-Tschermak est de 20 mol%, ce qui a été confirmée deux ans plus tard par Schairer et Yoder (1964) qui ont montré que la concentration maximale de $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, qui peut être incorporée dans le diopside, est également de 20 mol%. Dans les années 80', Omar et al. (1986) ont publié une étude où ils estiment qu'il est possible d'obtenir un complexe de pyroxène qui contient 48% de $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, mais sous conditions de cristallisation non équilibrées. Une étude récente de Salama et al. (2005) a démontré que la concentration limite de Ca-Tschermak dans la structure de la phase diopside est de 25 mol% et au-dessus de cette limite, la gehlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) se forme.

Le travail présenté ici est inspiré par les travaux de Goel et al. (2007) qui ont synthétisé des échantillons avec différents rapports de diopside et Ca-Tschermak. Ils ont observé leurs propriétés physique et mécanique. Comme la quantité limite de Ca-Tschermak, il a déterminé 35

mol% de Ca-Tschermak pour 65 mol% de Diopside. Cependant cet échantillon a présenté une faible résistance à la flexibilité et une densité peu élevée. Au contraire, l'échantillon contenant 30 mol% de Ca-Tschermak [$\text{CaMg}_{0,7}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{1,7}\text{O}_6$] (70 mol% de Diopside) a des propriétés mécaniques bien meilleures. C'est cette phase que nous avons ciblée dans les travaux présentés après.

1.3.2. Diopside/Ca-Tschermak – échantillon témoin (GCT12)

1.3.2.1. Méthodologie

Avant de déterminer l'efficacité d'immobilisation des métaux lourds dans la structure de la vitrocéramique, nous avons synthétisé un verre et ensuite une vitrocéramique (GCT12) sans aucun dopant. Cela nous a permis d'observer si nous avons obtenu les minéraux souhaités. Après cela, nous avons synthétisé un échantillon GCT13, dont 76 poids% correspond à la proportion de GCT12 et le restant (24 poids%) correspond à PbO (12 poids%) et à CdO (12 poids%).

Tous les verres ainsi que les vitrocéramiques de cette série (GCT12 et GCT13) ont été élaborés selon la méthode générale déjà exposée au chapitre 3.2.2.2. (voir Figure IV-1).

1.3.2.2. Verre

Deux grammes des poudres commerciales, ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques suivantes : 47,06 poids% SiO_2 ; 14,09 poids% Al_2O_3 ; 25,84 poids% CaO et 13 poids% MgO .

La couleur est, comme dans le cas précédent, translucide, car c'est seulement le ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ qui a été modifié. Le verre a cassé lors du brusque refroidissement (choc thermique).

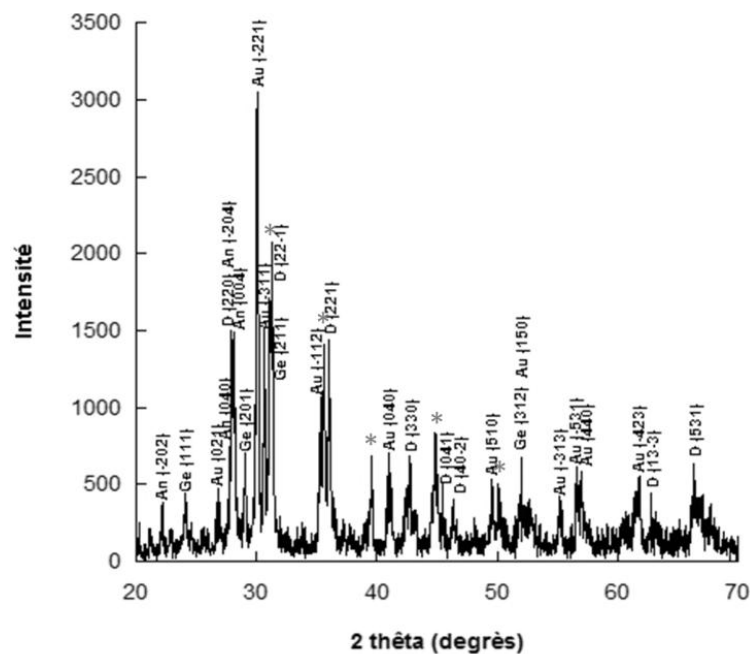
La perte pendant la synthèse de verre est de 17,81 poids% ce qui est inférieur à la perte causée par décarbonatation qui est-elle de 20,3 poids%. Nous observons donc une perte moins importante que pour la vitrification de l'échantillon GCD10, qui pourrait être causée par une décarbonatation incomplète. Cependant des erreurs dans les mesures permettraient de nuancer cette hypothèse et de conclure que les pertes observées correspondent à peu près aux pertes attendues.

1.3.2.3. Vitrocéramique

La préparation des échantillons est faite dans les mêmes conditions et avec le même procédé utilisé pour les vitrocéramiques précédentes (Figure IV-1). L'échantillon de vitrocéramique GCT12 a une couleur blanche. La texture est très proche de celles des échantillons GCD10 et GCD11.

Afin de déterminer les différences de microstructure avec l'échantillon de Goel et al. (2007), nous avons identifié les phases minérales grâce à la diffraction des rayons X (voir Figure IV-21). Nous avons clairement identifié comme phase majoritaire l'augite [$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$] et

le diopside $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ et la présence possible d'anorthite $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ et de gehlénite $[\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7]$. L'augite est une phase intermédiaire entre le diopside et la Ca-tschermak. C'est la phase majoritaire, car le mélange de la structure $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ avec $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ permet l'apparition de l'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques. La composition finale est sous la forme de : $\text{Ca}[\text{Mg}_{1-x}, \text{Al}_x](\text{Si}_{(1-x)/2}, \text{Al}_{x/2})_2\text{O}_6$ (Flemming et Luth, 2002 ; Goel et al., 2007). Nous avons également observé cette phase selon ICDD (The International Centre for Diffraction Data)/00-024-0202. Le pic principal (-221) a l'intensité dépassant 3000, ce qui est beaucoup plus élevée que les intensités des pics restants. Il est évident que la phase anorthite est aussi présente (ICDD/ 00-041-1486), mais avec des intensités plus faibles. Deux autres phases sont identifiées comme le diopside et la gehlénite. Malgré le mélange des oxydes, le diopside isolé a réussi à se créer. La gehlénite quant à elle a été déjà observée dans plusieurs études sur diopside/Ca-Tschemak avec des proportions de Ca-Tschemak supérieures à 30 mol%. 5 pics (marqués d'une étoile) ont été non attribués. S'ils correspondent à une seule et même phase, le pic 100 de cette phase est à $2,8572\text{\AA}$ avec une intensité correspondant à environ 70% du pic le plus intense du spectre (attribué à l'augite (-221)).



An (Anorthite), Au (Augite), D (Diopside), Ge (Gehlénite)

Figure IV-21 : Cliché de diffraction des rayons X sur GCT12

ANORTHITE $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$				AUGITE $\text{Ca}(\text{Mg,Al,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$				DIOPSIDE $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$				INCONNU (*)	
d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0
3,1618	100	3,1806	100	2,9820	100	2,9940	100	2,8769	100	2,8954	100	2,8572	100
3,1952	99	3,1962	69	2,9228	49,8	2,9010	30	2,9154	88,2	2,9180	21,9	2,5225	67,1
3,2087	49	3,2086	88	2,5419	35,4	2,5510	40	3,1685	86,9	3,1644	17,3	2,0188	40,6
				2,2005	22,5	2,2250	9	2,4900	83,8	2,4924	84,9	2,2828	33,2
				1,7590	21,8	1,7470	13	2,1158	39,2	2,1096	11	1,8226	24,3
				1,6221	19,9	1,6260	17	1,4082	37,1	1,4113	18,2		
				1,6158	18,8	1,6140	9	1,9919	29	1,9812	17,4		
				1,4999	18	1,5110	10	1,4789	25,7	1,4691	12,8		
				1,8371	17,2	1,8380	10	1,2363	24,8	1,2283	11,1		
				3,3238	15,7	3,3580	7	1,9545	23,5	1,9513	14,3		
								2,2817	23,3	2,3003	18,1		

GEHLENITE $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$			
d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo
2,8430	100	2,8433	100
1,7571	68,2	1,7532	23,1
3,0640	53	3,0607	21,8
2,0300	44,8	2,0387	10,5
3,6988	44,7	3,7048	18,7
1,3821	37,9	1,3731	11,6

Tableau IV-9 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Augite, Anorthite, Diopside et Gehlénite avec une précision sur d_{HKL} inférieure à 0,6%

1.3.3. Diopside/Ca-Tschermak dopés au plomb et au cadmium (GCT13)

1.3.3.1. I. Verre

Nous avons suivi le protocole développé dans le chapitre IV.1.1 (voir Figure IV-1) pour les synthèses du verre et de la vitrocéramique. Le verre obtenu à partir de la composition donnée dans le Tableau IV-1 est translucide comme dans les trois cas précédents. La perte massique est de 27,77 poids%, ce qui est deux fois plus élevé que la valeur de la décarbonatation calculée qui est de 15,4 poids% et plus importante que pour l'échantillon GCT12. Nous avons fait une analyse du verre par EDX, qui révèle une perte importante de 24 poids% de PbO et de CdO. Sur la Figure IV-22, on s'aperçoit que seulement environ 8 poids% des métaux lourds sont restés dans la matrice vitreuse. Plus exactement il reste 2,4 poids% de CdO (soit environ 20% du CdO initial et 0,05g sur les 0,24g de CdO au départ) et 5,9 poids% de PbO (soit 50% du PbO initial et 0,12g sur les 0,24g de PbO au départ). L'oxyde de cadmium est donc plus de deux fois plus volatil que l'oxyde de plomb, ce qui a déjà été constaté sur l'échantillon GCD11, mais qui avait perdu moins de métaux lourds. Nous avons pu observer la présence d'éléments qui ne faisaient pas partie des oxydes mis au départ comme le MnO (0,14 poids%) et Na₂O (0,01 poids%). Nous interprétons cela par la pureté de l'oxyde de magnésium qui n'est que de 96% et qui explique la possibilité d'impuretés dans l'échantillon.

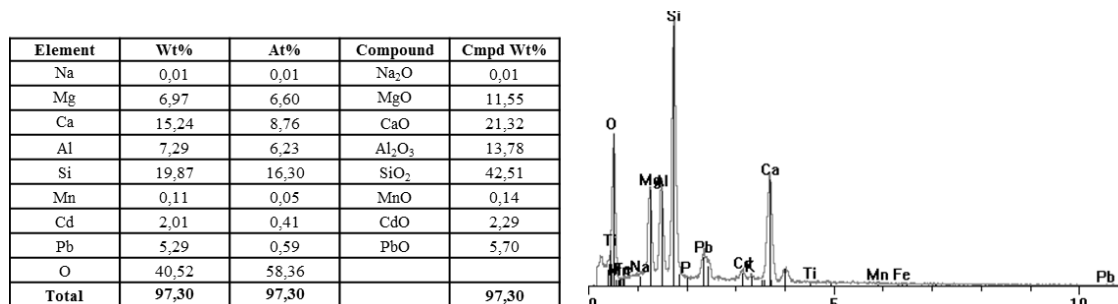


Figure IV-22 : Composition chimique et spectre EDX de GCT13 correspondant à la phase vitreuse

1.3.3.2. Vitrocéramique

Pendant la transformation du verre vers la vitrocéramique la perte est négligeable (0,53 poids%) et l'échantillon devient opaque avec une teinte blanche.

Les observations réalisées avec le MEB sur l'échantillon GCT13 (Figure IV-23) révèlent quatre couleurs différentes, dont le noir qui correspond à la porosité avec un taux de 6% du volume total relatif. La taille des pores sur notre image varie de 1 à 30 μm . La porosité mesurée par la méthode d'Archimède est de 4,4% et le coefficient d'absorption est de 1,5%. La porosité (6,21%) et le coefficient d'absorption de l'eau (2,23%) sont plus élevés pour l'échantillon GCT12. Cela favorise l'incorporation et l'immobilisation des métaux lourds, car nous supposons que la porosité peut augmenter la quantité de lixiviat rentrant dans la structure et altérer donc l'efficacité d'immobilisation.

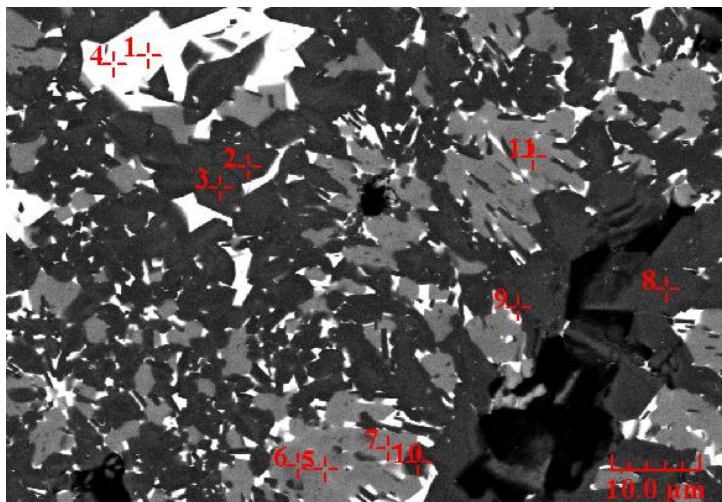
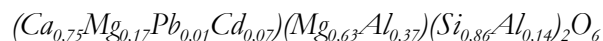


Figure IV-23 : Image MEB de GCT13

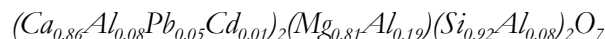
Les zones blanches (points d'analyse 1 et 4 sur la photo de la Figure IV-23) correspondent à la composition analysée par EDX set présentée dans la Figure IV-24a. Nous avons été confrontés à un problème de calibration qui est probablement causé par l'échantillon standard qui est mal adapté et qui a sous-estimé la concentration des éléments. Nous avons donc bouclé les proportions pour obtenir un total de 100%, ce qui nous ramène à un pourcentage de 52,8 poids% PbO et 4,4 poids% CdO. Le volume de cette phase est de 11% (selon la Figure IV-23, sans prendre en compte la porosité), la quantité de PbO incorporé est de 0,06g et de 0,01g pour le CdO (Tableau IV-10). Cette zone est selon toute vraisemblance une phase amorphe, car elle ne semble pas formée par des cristaux à formes géométriques. La composition chimique ne correspond à aucune des phases cristallines détectées en DRX et en plus elle est chargée en plomb ce qui est assez typique de la phase amorphe, d'après les résultats précédents.

La zone gris foncé (points d'analyse 2, 3, 8 et 9 sur la photo de la Figure IV-23) est la phase majoritaire occupant environ 66% du volume relatif. L'analyse par EDX a été recalculée de 98,2% à 100%, le spectre approprié est présenté sur la Figure IV-24b. En comparant avec les proportions des phases attendues, cette phase peut correspondre au diopside/Ca-Tschermak avec la formule suivante :



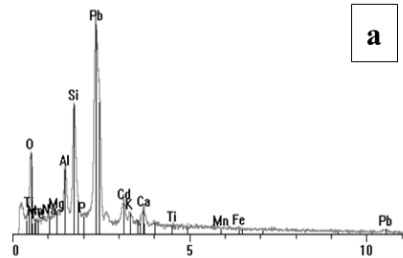
Les métaux lourds sont incorporés en quantités équivalentes à la phase amorphe avec une différence dans leurs proportions. Le cadmium est dans ce cas-là incorporé à hauteur de 3,8 poids% qui est cinq fois plus que le plomb (0,7 poids%). La répartition des métaux lourds dans la phase de diopside de l'échantillon GCD11 est similaire, le CdO est intégré trois fois et demi plus que le PbO. Les deux métaux lourds sont intégrés a priori dans le site du calcium, comme dans le cas du diopside.

Les grains gris clair qui sont marqués sur la Figure IV-23 avec les numéros 5, 6 et 11, sont plus favorables à l'incorporation de PbO contrairement aux grains gris foncé. L'oxyde de plomb est présent à une concentration de 6,9 poids% (Figure IV-24c) pendant que l'oxyde de cadmium a seulement une concentration de 1,1 poids%. Il y a 8 poids% d'oxydes de métaux lourds dans cette phase, ce qui n'est pas négligeable. Nous proposons la formule de cette phase suivante :

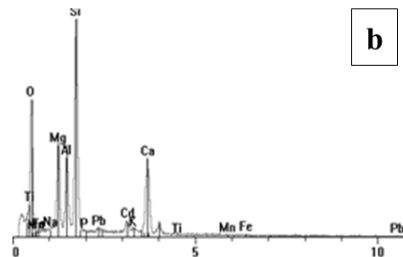


Cette formule chimique correspond à une phase type akermanite $[Ca_2MgSi_2O_7]$. L'akermanite est mentionnée dans l'étude de Goel et al. (2007) qui l'ont supposée/prédite comme une phase auxiliaire apparaissant pendant la synthèse de diopside/Ca-Tschermak, mais finalement ils ne l'ont pas observée. Nous n'avons pas identifié cette phase dans l'échantillon GCT12 qui n'est pas dopé, ce qui peut signifier sa formation seulement en présence de métaux lourds qui favorisent sa formation.

Element	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%
Mg	0,73	1,15	MgO	1,21
K	0,71	0,69	K ₂ O	0,84
Ca	2,80	2,70	CaO	3,92
Al	5,55	7,94	Al ₂ O ₃	10,50
Si	12,26	16,82	SiO ₂	26,22
Fe	0,06	0,03	FeO	0,07
Cd	3,87	1,32	CdO	4,43
Pb	49,02	9,12	PbO	52,81
O	25,00	60,23		
Total	100	100		100



Element	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%
Mg	8,88	8,05	MgO	14,67
Ca	13,69	7,53	CaO	19,17
Al	7,76	6,34	Al ₂ O ₃	14,67
Si	21,81	17,13	SiO ₂	46,70
Fe	0,14	0,06	FeO	0,19
Mn	0,08	0,03	MnO	0,10
Cd	3,36	0,66	CdO	3,84
Pb	0,61	0,06	PbO	0,66
O	43,67	60,14		
Total	100	100		100



Element	Wt%	At%	Compound	Cmpd Wt%
Na	0,07	0,08	Na ₂ O	0,1
Mg	6,97	6,82	MgO	11,56
Ca	23,00	13,65	CaO	32,17
Al	4,78	4,21	Al ₂ O ₃	9,03
Si	18,29	15,50	SiO ₂	39,13
Fe	0,06	0,03	FeO	0,08
Cd	0,92	0,20	CdO	1,06
Pb	6,37	0,73	PbO	6,87
O	39,54	58,78		
Total	100	100		100

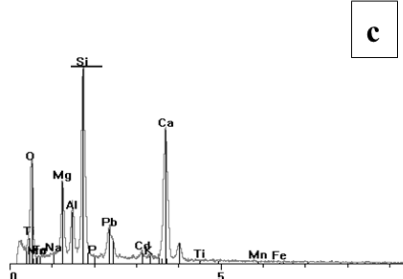


Figure IV-24 : Compositions chimiques et spectres EDX de GCT13 correspondant : a) à la zone blanche (phase vitreuse) ; b) à la zone gris foncé. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Ca_{0,75}Mg_{0,17}Pb_{0,01}Cd_{0,07})(Mg_{0,63}Al_{0,37})(Si_{0,86}Al_{0,14})_2O_6$ (phase type diopside/Ca-Tschermak) ; c) à la zone gris clair. La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Ca_{0,86}Al_{0,08}Pb_{0,05}Cd_{0,01})_2(Mg_{0,81}Al_{0,19})(Si_{0,92}Al_{0,08})_2O_7$ (phase type akermanite).

Grâce au calcul de la répartition de chaque métal parmi les phases identifiées dans GTC13, nous obtenons une vision globale de la distribution des métaux lourds dans la vitrocéramique. Nous avons retrouvé la quantité de 0,14g des métaux lourds, ce qui est presque identique à la quantité estimée dans le verre initial (0,12g de PbO et 0,05g de CdO). Cette différence peut être due aux erreurs de mesures (car nous n'avons pas observé de pertes significatives lors de la dévitrification). Si nous regardons la répartition des deux métaux lourds, le deux tiers de la quantité de PbO est dans la matrice vitreuse pendant que le reste est dans les cristaux (dont deux tiers dans l'akermanite et un tiers dans le diopside/Ca-Tschermak). La quantité de PbO est deux fois plus importante que celle de CdO. Seulement un cinquième de la quantité de CdO est incorporé dans la matrice vitreuse. Le reste du cadmium est présent dans les cristaux de diopside/Ca-Tschermak.

Le meilleur candidat pour l'incorporation du plomb semble être la matrice vitreuse. Le cadmium semble capable de remplacer le calcium dans la structure de diopside/Ca-Tschermak, au contraire de l'akermanite qui garde sa structure plutôt en faveur du calcium.

	avant	après		
		cristaux	matrice vitreuse	total
PbO	0,24g	0,03g	0,06g	0,09g
CdO	0,24g	0,04g	0,01g	0,05g

Tableau IV-10 : Quantités des métaux lourds, calculées à partir des volumes et répartitions des phases individuelles.

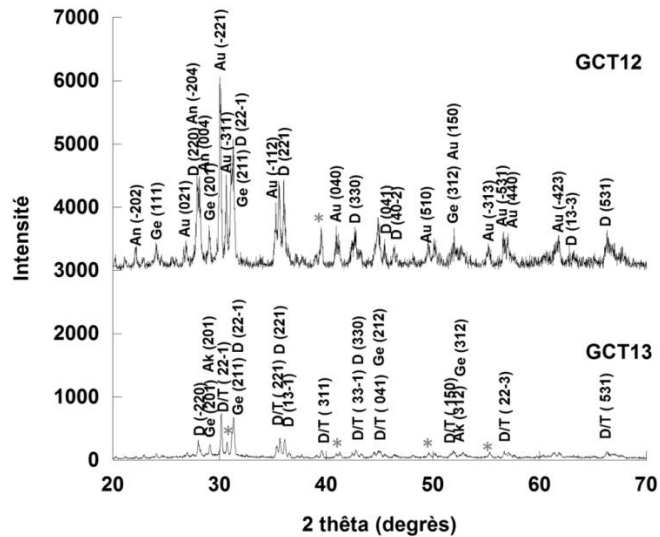
1.3.3.3. Vitrocéramique lixiviée

Pour évaluer l'efficacité d'incorporation durable de l'échantillon GCT13, nous avons procédé au test TCLP. La libération des deux métaux lourds dans la solution est supérieure aux limites. La quantité de plomb qui a été détecté est de 35 ppm, ce qui est sept fois plus élevé que la limite autorisée de 5 ppm (TCLP, 2001). Les expérimentations précédentes ont montré que la matrice vitreuse n'est pas adaptée pour l'immobilisation durable du plomb. La quantité de cadmium qui a été détecté dans le lixiviat est de 5 ppm pour une limite de 1 ppm (TCLP, 2001). Si nous comparons l'incorporation du cadmium dans GCD11 et GCT13, il y a une similitude. Le cadmium remplace prioritairement le calcium dans la phase diopside. Alors que le diopside simple dopé au cadmium résiste très bien à l'attaque acide, le diopside en solution solide avec Ca-Tschermak dans GCT13 relâche du cadmium de sa structure. La grande différence entre ces deux phases est la teneur en aluminium (plus grande dans Ca-Tschermak) qui pourrait être un facteur défavorable pour l'efficacité de l'immobilisation du cadmium.

1.3.3.4. Comparaison échantillons GCT12 et GCT13

La Figure IV-25 donne les diffractogrammes de GCT12 et GCT13. En superposant les deux clichés de DRX, nous observons de nombreuses similitudes et quelques différences. Comme vu dans le cas précédent, nous retrouvons la même allure de diffractogramme : quand les métaux lourds ont été ajoutés, la cristallinité a chuté fortement. Les intensités sont donc plus importantes pour l'échantillon sans métaux lourds (GCT12). Les deux phases communes sont le diopside et la gehlénite. Les distances interréticulaires de diopside ont été décalées très peu par rapport à celles de la base de données, mais avec aucun point commun pour les deux échantillons. Dans GCT12, nous avons également identifié un pic de diopside qui n'est pas détecté dans GCT13 (13-3), au contraire nous avons identifié la phase correspondant à diopside/Ca-Tschermak qui est la phase majoritaire, avec un taux d'aluminium plus important

que dans le diopside simple. La gehlénite est plus présente dans l'échantillon GCT12 où nous retrouvons le pic (111) qui n'est pas détecté dans GCT13. Les pics de gehlénite trouvés dans GCT12 sont plus proches de la base de données que les pics observés dans GCT13. C'est-à-dire que le dopage semble perturber légèrement la structure de la gehlénite. Dans GCT13, nous n'avons pas retrouvé l'anorthite ni l'augite. Le pic 100 pour l'augite (-220) correspond à une distance d_{HKL} de 2,994 Å (soit $2\theta = 29,82^\circ$). Si nous essayons de retrouver l'anorthite, sa raie 100 pourrait faire partie du pic de diopside (-220). Nous ne pouvons pas vérifier les autres pics d'anorthite puisque les intensités sont basses et les pics éventuels sont perdus dans le bruit ou dans d'autres pics. L'apparition d'akermanite (phase correspondant à l'ICDD sous le numéro 00-035-592, avec la structure de type melilite) a été confirmée par son identification en MEB-EDX mais finalement il n'y a pas beaucoup des pics trouvés pour cette phase dans notre cliché de diffraction.



Ak (Akermanite), An (Anorthite), Au (Augite), D (Diopside), D/T (Diopside/ Ca-Tschermak), Ge (Gehlénite)

Figure IV-25 : Cliché de diffraction de rayons X sur GCT12 et GCT13

AKERMANITE (type MELILITE) $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$				DIOPSIDE $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$				DIOPSIDE/ Ca-TSCHERMAK $\text{CaMg}_{0,7}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{1,7}\text{O}_6$			
d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo
2,8733	100	2,8719	100	2,8661	100	2,8954	100	2,9588	100	2,9981	100
3,0743	57,1	3,0866	23	2,5157	83,3	2,4924	84,9	2,8608	72,6	2,8999	36,2
1,7590	33,4	1,7609	20	2,4860	79,8	2,4840	20,6	2,5157	48,1	2,5102	40,4
				3,1818	74,6	3,1644	17,3	2,5349	31,4	2,5673	24
				2,9099	67	2,9180	21,9	2,1120	22,2	2,1334	15,2
				2,1120	38,4	2,1096	11	2,0154	20,9	2,0399	19
				2,2740	36	2,3003	18,1	2,2740	20,8	2,2936	16,4
				1,4086	33,3	1,4113	18,2	1,7609	20	1,7502	11,4
				2,0069	32,7	1,9812	17,4	1,6221	19,8	1,6361	14,4
								1,4086	19	1,4170	14,7

Tableau IV-11 : Pics de diffraction trouvés pour les phases Akermanite, Diopside, Gehlénite et Diopside/Ca-Tschermak avec une précision sur les d_{HKL} inférieure à 0,6%

Les propriétés physiques (Tableau IV-12), contrairement à l'efficacité d'immobilisation, sont très satisfaisantes dans l'optique d'une possible application dans le secteur de la construction.

MATRICES AVEC MINÉRAUX CIBLÉS

La densité de GCT13 (2,79 g/cm³) est inférieure à la densité de GCT12 (3 g/cm³) qui n'est pas dopée : ici nous voyons que l'ajout des métaux lourds n'a pas forcément pour conséquence l'augmentation de la masse volumique, mais que la variation de masse volumique est plutôt liée aux phases créées au cours du traitement thermique. Les vitrocéramiques synthétisées ont une masse volumique plus importante que le béton ordinaire, mais la porosité et le coefficient d'absorption de l'eau sont au même niveau pour les deux matériaux. Les valeurs de GCD10 vs GCT12 et GCD11 vs GCT13 sont très semblables.

La porosité et l'absorption de l'eau pour les deux types d'échantillon diminuent avec le dopage d'un coefficient 1,5 ce qui fait que les valeurs de GCD11 et GCT13 sont bien au-dessous de la moyenne pour le béton. Nous proposons comme explication de la diminution de la porosité avec l'ajout de PbO et CdO, une possible différence dans l'orientation cristallographique lors de la dévitrification (Morrissey, 1979). Les métaux lourds influencent la vitesse de nucléation pendant la création des plans cristallographiques avec des directions dans les réseaux cristallins modifiées par rapport à la synthèse de l'échantillon qui n'est pas dopé. La réorganisation cristallographique conduit donc à une diminution de la porosité.

La dureté indicative évaluée par l'échelle de Mohs était pour GCT12 et GCT13 identique de 5,5 (apatite – orthose). Si nous confrontons les résultats avec les résultats de GCD10 et GCD11, la dureté est en conformité avec la tendance de la masse volumique.

	GCT12	GCT13	Béton	GCD10	GCD11
Densité (g/cm ³)	3,00	2,79	2,4 (Dorf, 1996)	2,82	2,84
Porosité (%)	6,21	4,39	3-8,5 (Alsayed, 1996)	6,95	3,84
Absorption d'eau (%)	2,23	1,47	4,5-5,8 (Alsayed, 1996)	2,25	1,24
Dureté échelle Mohs	5,5	5,5	3-6 (MK Diamond Products, 2012)	6,5	6

Tableau IV-12 : Propriétés physiques des échantillons GCT12 et GCT13 par rapport au béton et aux vitrocéramiques vues dans ce chapitre

1.3.4. Conclusion

Nous avons réussi à reproduire la vitrocéramique à base de la solution solide de diopside et Ca-Tschermak en proportion molaire de 70/30. Les phases minérales majeures obtenues pour GCT12 sont l'anorthite, l'augite, la gehlénite et le diopside. Après dopage avec 12 poids% de PbO et 12 poids% de CdO, nous avons obtenu au lieu de l'augite et de l'anorthite, la phase diopside/Ca-Tschermak et l'akermanite. Le plomb a été incorporé principalement dans la phase vitreuse comme dans les cas précédents, alors que le cadmium a été en grande partie volatilisé et ce qui est resté a été emprisonné dans les trois phases analysées par MEB. Malgré sa petite quantité, l'efficacité d'immobilisation ne respecte pas les limites des normes de lixiviation. Nous

ne pouvons pas conclure avec certitude si le cadmium a été relâché par la phase vitreuse ou par les phases minérales. Les valeurs du plomb, mesurés par ICP dans le lixiviat ont également été supérieures aux limites autorisées des normes de lixiviation.

2. Céramique frittée de structure hollandite Ba-Mg-Ti

2.1. Méthodologie

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous montrons la capacité d'incorporation des métaux lourds dans un matériau complètement cristallisé (céramique) synthétisé par frittage. Nous avons choisi la structure de la hollandite comme candidate à l'incorporation durable du plomb et du cadmium. Cette structure a été proposée dans l'assemblage de céramiques SYNROC (cf. 1.4.5.9.) et elle pourrait être obtenue en ajoutant simplement des oxydes commerciaux aux déchets bruts.

Dans le Tableau IV-13 est décrit le processus de synthèse ainsi que la stœchiométrie du mélange des échantillons. Comme dans les cas précédents, nous avons d'abord synthétisé une céramique sans dopage de métaux lourds.

	Composition chimique (% massique)			Traitement thermique	Perte massique %
	Oxydes commerciaux	CdO	PbO		
SCH14	66 TiO ₂ ; 26 BaO; 8 MgO			1380° C – 180min (↗ et ↘ : 4,2° C/min)	< 1
SCH15	50 TiO ₂ ; 20 BaO; 6 MgO	12	12		1,9

SC : Sintered ceramic (Céramique frittée) ; H : Hollandite ; PbO : oxyde du plomb ; CdO : oxyde du cadmium

Tableau IV-13 : Nomenclature des échantillons de céramique frittée à base de hollandite

La famille des minéraux hollandite a la formule chimique suivante : $A_xB_yC_{8-y}O_{16}$, où B et C sont des cations entourés par l'oxygène et adoptent une configuration octaédrique en chaînes parallèles, partageant les oxygènes. Ces chaînes forment des systèmes avec des canaux dans lesquels peut être placé un cation sous symbole A avec une taille de rayon ionique inférieure à la taille du tunnel. Cette étude a pour but d'incorporer le plomb et le cadmium par substitution comme dans le cas de la vitrocéramique, ou dans les espaces vides caractéristiques de la structure de la hollandite.

2.2. Etudes antérieures

La structure de la hollandite a été précédemment étudiée notamment par l'agence de science nucléaire en Australie ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation) dans le cadre des programmes de recherche sur les céramiques SYNROC (SYNtheticROCK), dans le but d'incorporer des éléments radioactifs dans leurs réseaux cristallins (Ringwood et al., 1979). Cette structure quadratique fait l'objet d'un grand nombre des travaux de recherche, depuis plus de 30 ans, en ce qui concerne l'immobilisation des déchets de haute activité à long terme (Kesson, 1983 ; Smith et al., 1992 et Zhang et al., 2001). Elle a une grande capacité structurale pour incorporer des éléments volumineux (Leinekugel-le-Cocq et al., 2006)

grâce aux espaces sous forme de tunnels avec des tailles correspondant aux rayons ioniques des éléments, comme illustré sur la Figure IV-26.

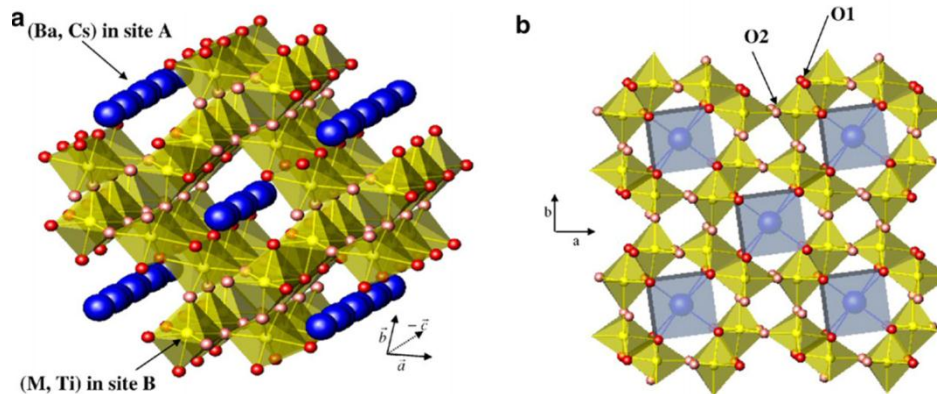
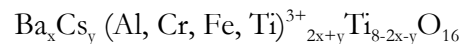


Figure IV-26 : Schéma d'une structure de hollandite, a- vue montrant la possible incorporation des cations volumineux (Ba^{2+} , Cs^+) dans les tunnels (Site A), b- structure quadratique ($a = b$) de la hollandite (Aubin-Chevaldonnet et al., 2007)

La formule de la hollandite des céramiques SYNROC est :



Les tailles des tunnels sont augmentées avec l'ajout de Al^{3+} ainsi que les ions Ti^{3+} (Kesson, 1983) ; le cation de césium (^{135}Cs ou ^{137}Cs) peut donc être incorporé dans les canaux malgré sa grande taille (1,74 Å [Shannon, 1976]). Les analyses obtenues par Kesson (1983) ont montré, en plus de la hollandite, la présence des phases zirconolite, pérovskite et rutile. La hollandite est dans ce cas-là à base de titane de type Ba-Al-Ti qui est apte à accueillir durablement du césium et d'autres éléments radioactifs.

Pour l'immobilisation des métaux lourds présents dans les résidus d'incinération des déchets ménagers, nous nous sommes inspirés de l'idée précédente sur l'incorporation des déchets radioactifs (cf. SYNROC). La stœchiométrie est choisie pour obtenir un mélange correspondant à $\text{Ba}_x\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$, où x est égal à 1,1 (Badev, 2008). Si le coefficient x est inférieur à 1, la phase de rutile (TiO_2) sera la phase principale. L'ajout de Mg^{2+} devrait améliorer la densification de la structure (Krebs, 1968 pris dans Badev, 2008) et augmenter le taux de cadmium remplacé car la taille du cation de Mg^{2+} (0,72 Å en coordinence VI) peut permettre l'incorporation de Cd^{2+} (0,95 Å en coordinence VI) alors que le plomb a une taille cationique supérieure (1,19 Å en coordinence VI). Au contraire, le baryum (1,52 Å en coordinence X) est plus probablement remplacé par le plomb (1,40 Å en coordinence X) que par le cadmium qui peut entrer a priori aussi dans le site de Ba.

2.3. Protocoles expérimentaux

Nous allons tout d'abord décrire le protocole expérimental pour la préparation de l'échantillon à base de Ba-Mg-Ti sous forme d'oxydes commerciaux. Ensuite, nous décrirons la microstructure analysée par MEB-EDX et DRX, puis les résultats de lixiviation qui donnent une indication du comportement du matériau à long terme sous condition d'attaque acide. Enfin, nous présenterons les propriétés physiques.

Nous avons préparé un mélange de 2g à base d'oxydes commerciaux que nous avons ensuite broyé pour obtenir une poudre homogène. Le mélange initial est composé seulement de trois oxydes, dont TiO_2 représente le composé majoritaire en masse, BaO est ajouté et la dernière composante est MgO, ce qui fait la différence par rapport au SYNROC.

Comme dans le cas de la vitrocéramique, la poudre est compressée sous forme d'une pastille et mise dans un creuset en platine puis chauffé dans un four HTF 1700 Carbolite. Le cycle de traitement thermique pour la production de céramique frittée de structure hollandite est illustré sur la Figure IV-27. Il est inspiré par le traitement thermique employé dans l'étude de Badev (2008), qui a suggéré le maintien à 1380°C pendant 3 heures. Il a employé des paliers à 100°C pour l'évaporation de l'eau et à 360°C pour l'évaporation d'alcool ce que nous n'avons pas suivi dans le but de baisser le prix du processus. La montée en température est de $4,2^\circ\text{C}/\text{min}$, ce qui est identique à Badev (2008) et la descente aussi avec une vitesse de $4,2^\circ\text{C}/\text{min}$, contrairement à Badev qui a appliqué une descente à $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Le frittage n'a besoin d'aucune application de contrainte externe, ce qui simplifie ce procédé.

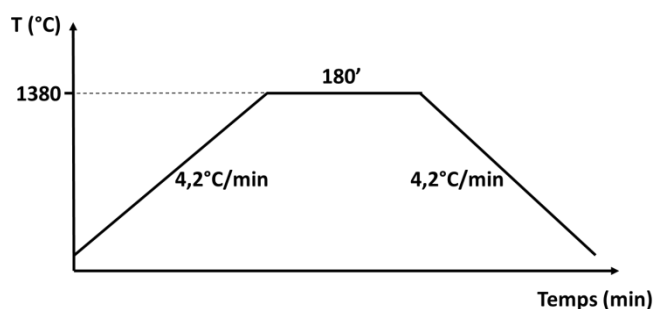


Figure IV-27 : Profil thermique de frittage de SCH14 et SCH15

2.4. Hollandite - échantillon témoin (SCH14)

La Figure IV-28 présente la céramique frittée de l'échantillon SCH14, qui a un aspect granuleux. Cet aspect est causé par la température de synthèse, qui est inférieure aux températures de fusion de trois constituants. La couleur est marron-orange vif, ce qui peut être causé par la

réaction de TiO_2 avec des petites quantités d'impuretés métalliques. La densification se fait par frittage et par changement de forme des grains.



Figure IV-28 : Image de céramique frittée « SCH14 » sous loupe binoculaire

En analysant la microstructure de l'échantillon SCH14 (Figure IV-29), nous remarquons la présence de quatre contrastes, dont la plus grande surface est occupée par un contraste gris clair (point d'analyse 1 sur la photo de la Figure IV-29) (environ 43% de surface/volume relatif). A partir de l'analyse en EDX (Figure IV-30), nous suggérons que ces plages peuvent correspondre à une phase type armalcolite, avec la formule MgTi_2O_5 .

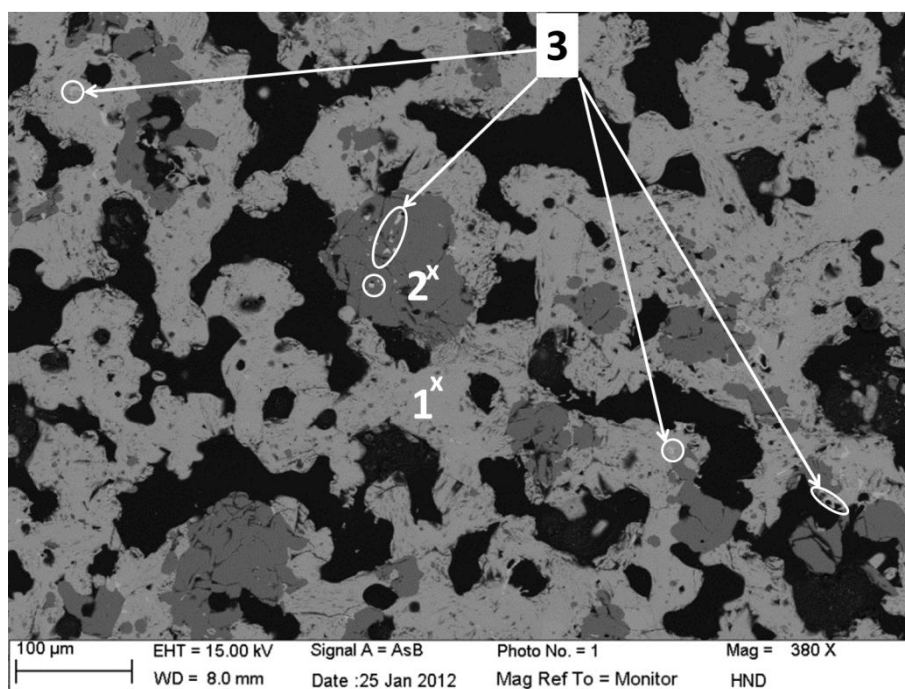


Figure IV-29 : Image MEB de SCH14

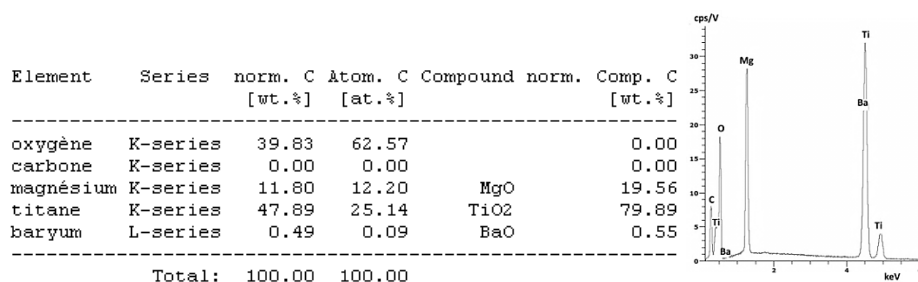


Figure IV-30 : Composition chimique et spectre EDX de SCH14 correspondant à la zone gris clair. La phase correspondante a une formule chimique possible : $MgTi_2O_5$ (phase type armalcolite)

La deuxième phase la plus abondante, en gris foncé (point d’analyse 2 sur la photo de la Figure IV-29) correspond à 30% de la surface relative. La composition chimique sur la Figure IV-31 révèle que cette phase est assez riche en baryum en comparaison à la teinte gris clair. Selon la stœchiométrie, cela pourrait être une phase type hollandite $Ba_xMg_xTi_{8-x}O_{16}$, qui ne correspond pas exactement à $x = 1,1$ mais avec une composition cependant très proche avec la formule suivante : $Ba_{1,2}Mg_{1,3}Ti_{6,7}O_{16}$.

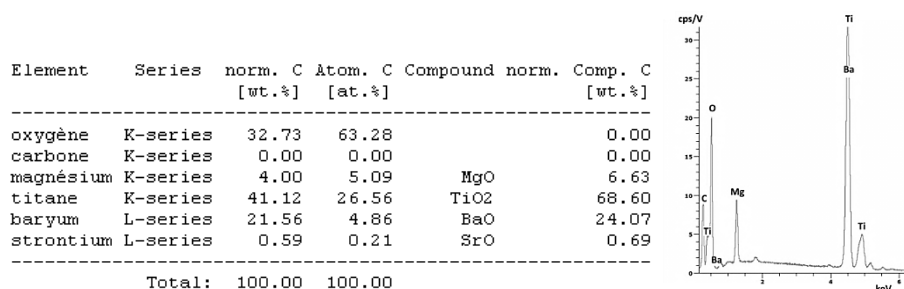


Figure IV-31 : Composition chimique et spectre EDX de SCH14 correspondant à la zone gris foncé. La phase correspondante a une formule chimique possible : $Ba_{1,2}Mg_{1,3}Ti_{6,7}O_{16}$ (phase type hollandite)

Le troisième contraste, que nous pouvons observer est de couleur très claire (point d’analyse 3 sur la photo de la Figure IV-29) et correspond sans doute à des impuretés, avec en majorité du strontium.

Les zones noires représentent les trous ou les pores qui sont se formés pendant le polissage ou pendant la synthèse. Ils représentent 27% de la surface relative. A l’aide de la loi d’Archimède, nous avons évalué la valeur de la porosité à environ 59%. Ce matériau est donc hautement poreux avec beaucoup de pores ouverts. Le haut taux de porosité est causé par le frittage où nous n’utilisons pas la pression. Cela peut influencer la distribution granulométrique et une croissance granulaire importante et empêcher l’élimination des pores. Ainsi nous avons un matériau relativement poreux et donc a priori fragile et peu tenace.

2.5. Hollandite dopée au plomb et au cadmium (SCH15)

Les images MEB caractéristiques de l'échantillon SCH15, dopé en Pb et Cd sont présentées dans la Figure IV-32. L'image en haut (a) montre une vue générale à partir de laquelle nous avons pu évaluer la répartition relative des différents contrastes. Sur l'image du bas (b) est présenté un zoom d'une zone avec les quatre contrastes représentatifs (notés de 1 à 4 sur la photo de la Figure IV-32.b) que nous observons dans cet échantillon.

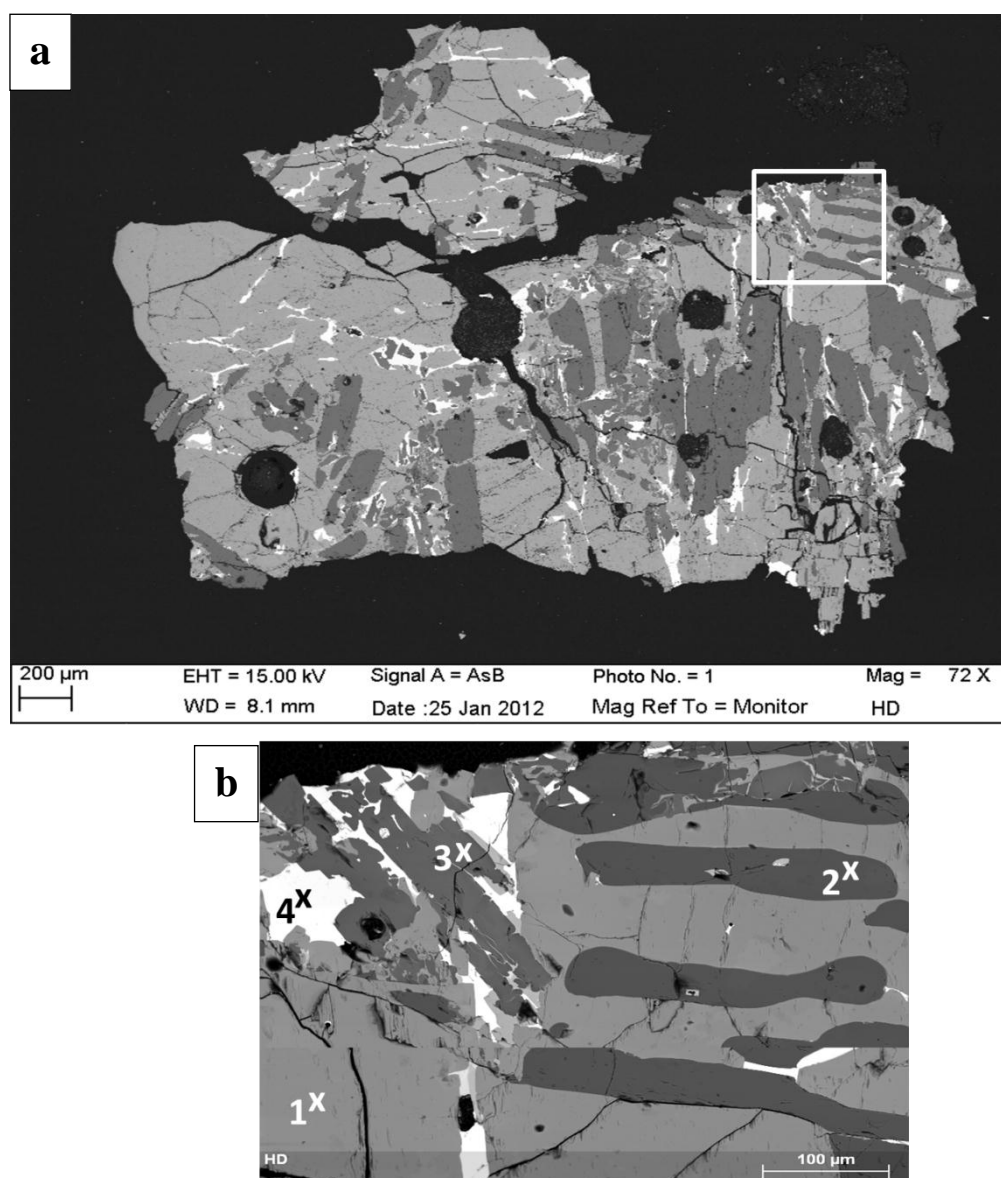


Figure IV-32 : Image MEB de SCH15 : a- vue générale, b- vue zoomée (du cadre présenté en a-) avec les quatre contrastes analysés (points marqués de 1 à 4)

Pour déterminer la répartition individuelle des éléments chimiques, nous avons procédé à la cartographie de l'échantillon. Sur la Figure IV-33 nous remarquons notamment la localisation

du plomb et du cadmium dans l'échantillon. Au contraire du plomb, le cadmium est plutôt concentré dans des zones restreintes de l'échantillon. Les deux contrastes en gris foncé pourtant très proches, correspondent à deux phases distinctes, comme le montrent les analyses EDX détaillées plus loin dans cette partie de chapitre. Les zones de contraste très clair voire blanc correspondent à des phases très riches en plomb comme nous le verrons après. A noter aussi que les cartographies permettent d'établir des corrélations entre éléments chimiques.

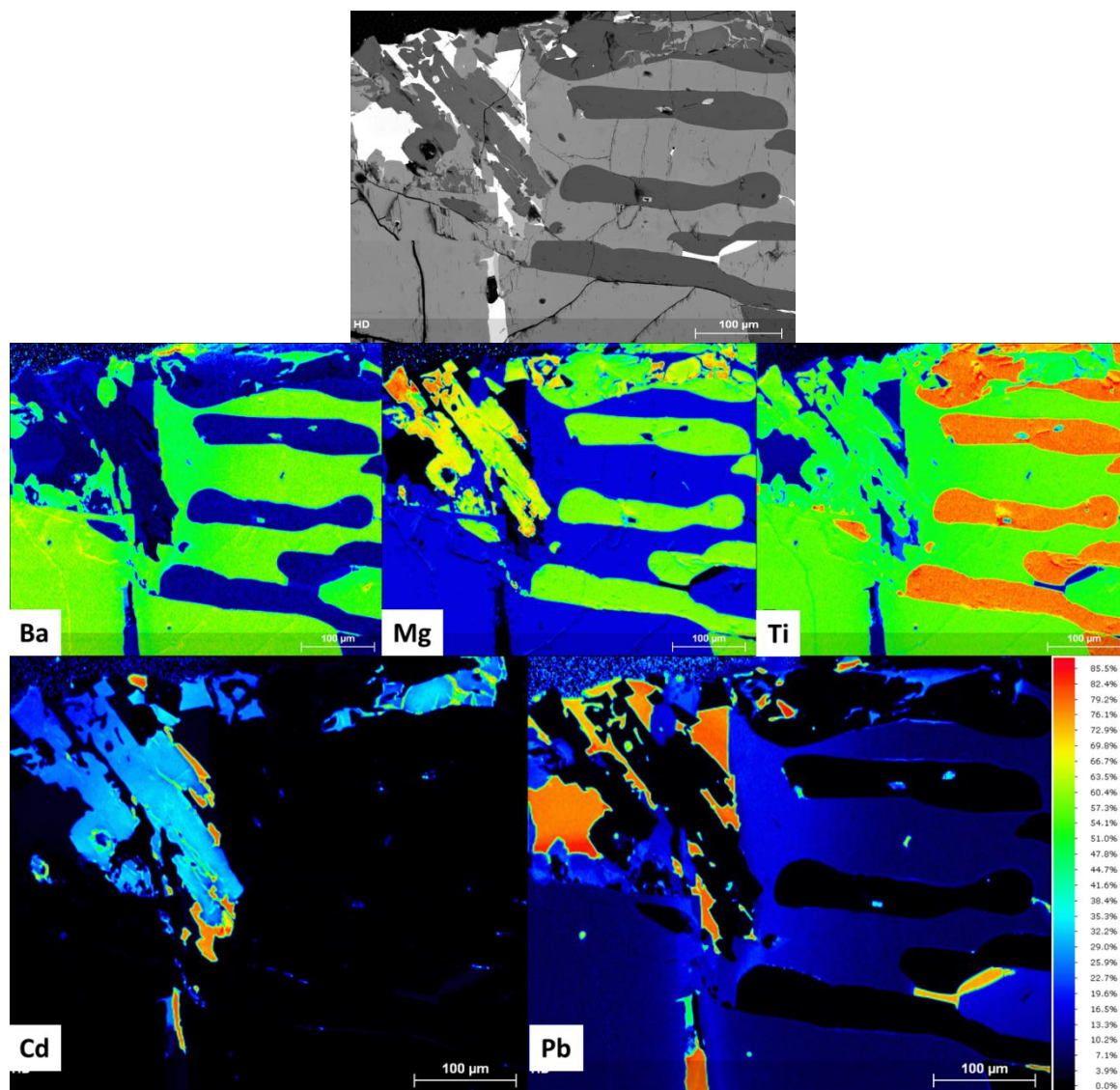


Figure IV-33 : Cartographie de répartition des éléments dans SCH15

La phase majoritaire en gris clair (point d'analyse 1 sur la photo de la Figure IV-32b) représente 60% de la surface relative de l'échantillon, sans formes géométriques apparentes. Quand nous analysons les résultats obtenus par l'analyse EDX (Figure IV-34), nous proposons que cela puisse correspondre à une hollandite avec la formule chimique suivante $(\text{Ba}_{0,91}\text{Pb}_{0,09})_{1,33}\text{Mg}_{1,33}\text{Ti}_{6,67}\text{O}_{16}$. La hollandite de baryum est un des minéraux observés dans la céramique SYNROC et elle est une des candidates pour l'incorporation durable des éléments

volumineux et notamment radioactifs. Cette phase est capable d'incorporer 3,12 poids% de PbO, ce qui fait, avec le volume relatif (60%) occupé par cette phase, une quantité importante de PbO présent dans cette phase (pour un échantillon initialement dopé à 12 poids % de PbO).

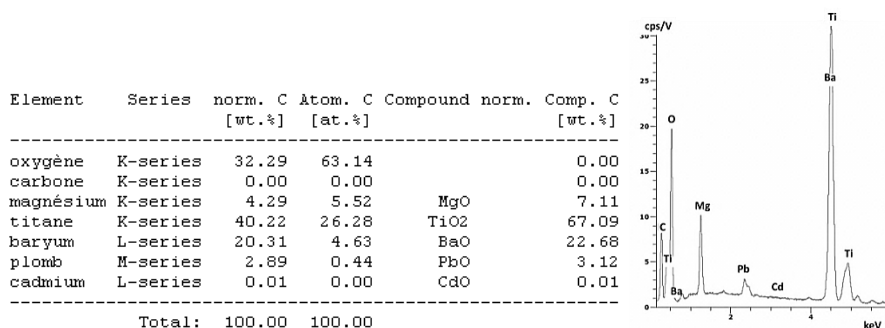


Figure IV-34 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone gris clair (point d'analyse 1 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : $(\text{Ba}_{0,91}\text{Pb}_{0,09})_{1,33}\text{Mg}_{1,33}\text{Ti}_{6,67}\text{O}_{16}$ (phase type hollandite de baryum)

Comme il a déjà été évoqué plus haut pour la nuance de gris foncé, nous avons trouvé deux compositions légèrement différentes. Une (marquée avec le numéro 2 sur la photo de la Figure IV-32b) est constituée d'un mélange de MgO et de TiO₂. L'analyse EDX (Figure IV-35) montre que cela est vraisemblablement une phase type armalcolite (MgTi₂O₅), identique à celle observée dans l'échantillon témoin de hollandite (SCH14) non dopée en PbO et CdO.

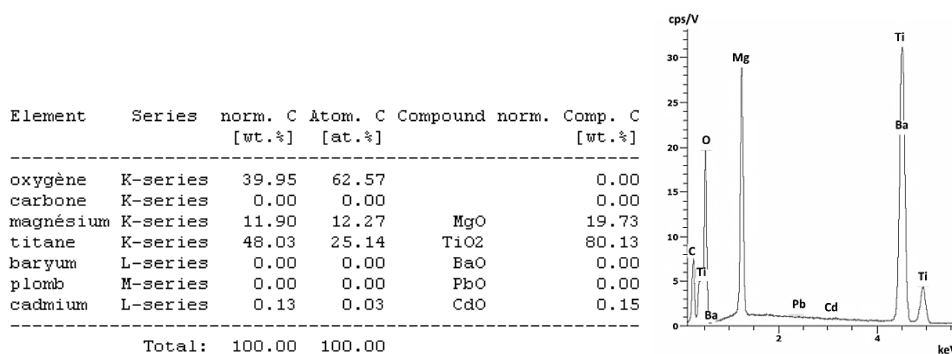


Figure IV-35 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la première zone gris foncé (point d'analyse 2 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : MgTi_2O_5 (phase type armalcolite)

Les autres zones de contraste gris foncé sont marquées avec le numéro 3 sur la photo de la Figure IV-32b. Cette phase est très riche en cadmium. L'oxyde de cadmium est le composant dominant avec 59 poids% (Figure IV-36). Si nous considérons cette phase comme la geikielite, la formule chimique serait $(\text{Mg}_x\text{Cd}_y)\text{TiO}_3$. Cette phase semble avoir donc une très grande capacité à incorporer du cadmium et pas du tout de plomb. Même si le site du magnésium est un peu petit pour accueillir le cadmium (Mg^{2+} est 25% plus petit que Cd^{2+} en coordinance VI), on peut

envisager sa substitution par le cadmium. Une substitution par le plomb (Mg^{2+} est environ 40% plus petit que Pb^{2+} en coordinance VI) est plus improbable.

Les deux phases de couleur grise foncé, occupent environ 25% de la surface relative avec un partage en pourcentages à peu près égaux.

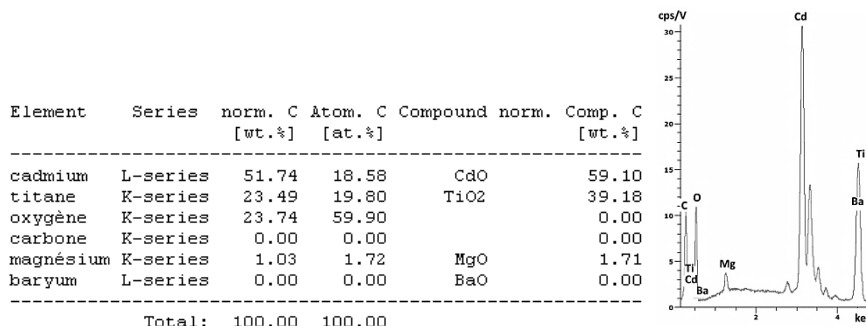


Figure IV-36 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la seconde zone gris foncé (point d’analyse 3 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Mg_xCd_y)TiO_3$ (phase type geikielite)

La dernière phase de contraste plus clair contient des éléments plus lourds et elle est distribuée sur 6% de la surface relative. Le spectre EDX, ci-dessous (Figure IV-37) a mis en évidence la présence des deux métaux toxiques Pb et Cd. Cette phase pourrait être de type pérovskite $[BaTiO_3]$ avec une formule chimique $(Ba_{0,24}Pb_{0,73}Cd_{0,03})TiO_3$. Il faut souligner que ce minéral était déjà observé et synthétisé dans le cas de la céramique SYNROC. Le plomb semble substituer une grande partie du baryum tandis que le cadmium est présent en très petites quantités. Pour essayer d’expliquer la plus grande affinité de cette phase pour le plomb contrairement au cadmium, nous pouvons nous aider des données de Shannon (1976). L’élément qui est substitué est le Ba^{2+} avec un rayon ionique de $1,57\text{Å}$ pour une coordinance de 12. Quand nous regardons pour une coordinance XII les tailles des cations Pb^{2+} ($1,49\text{Å}$) et Cd^{2+} ($1,31\text{Å}$), le plomb est plus proche du baryum avec une différence de taille de seulement $0,08\text{Å}$ soit 5,1%, alors que le cadmium a une différence de $16,6\%$, ce qui engendrerait de plus fortes distorsions de réseau en cas de substitution du Ba^{2+} par Cd^{2+} .

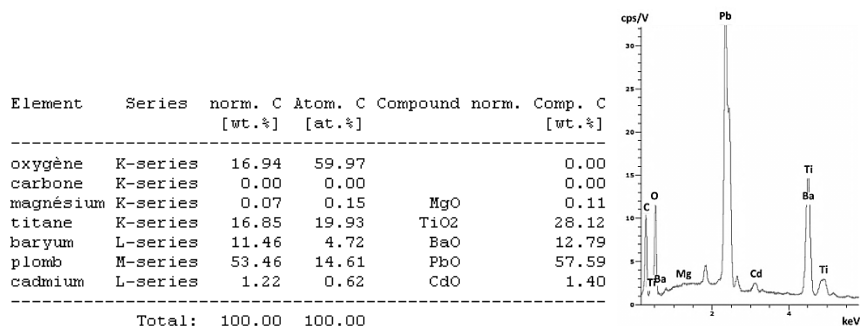


Figure IV-37 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone claire (point d’analyse 4 sur la photo de la Figure IV-32b). La phase correspondante a une formule chimique possible : $(Ba_{0,24}Pb_{0,73}Cd_{0,03})TiO_3$ (phase type pérovskite)

La répartition des contrastes dans les échantillons SCH14 et SCH15 nous révèle un volume relatif qui pourrait correspondre à la porosité. Dans l'échantillon SCH14 les phases représentent 73% donc une porosité d'environ 27%. Comme aucune composante n'est passée par l'état liquide tout au long du frittage, les espaces vides n'ont pas été comblés même partiellement et sont restés vides sous formes de pores en quantités assez importantes. Les phases observées dans SCH15 représentent 91% du volume donc la porosité serait de 9%. Cela signifie une influence de l'ajout de PbO et CdO qui probablement contribuent à diminuer la porosité, et à la diviser par 3 dans le cas présent.

2.5.1.1. Céramique frittée lixiviée (SCH15)

Après l'analyse de la microstructure et de la composition minéralogique et chimique des deux échantillons, nous avons procédé à une attaque acide (essai TCLP) pour voir le degré d'efficacité du confinement du plomb et du cadmium. L'ensemble de l'échantillon dopé (SCH15) a été divisé en plusieurs petites parties ce qui augmente la surface de contact avec la solution de lixiviation et donc augmente la probabilité de « relâchement » des éléments toxiques. Néanmoins l'analyse ICP-AES a révélé que seulement 0,04 ppm de Pb et 0,06 ppm de Cd ont été libérés des divers minéraux présents dans l'échantillon attaqué par la solution acide. Ces valeurs sont bien en dessous des valeurs limites autorisées pour les tests TCLP (Tableau IV-14).

ppm	Pb	Cd
Quantités relâchées de SCH15	0,04	0,06
TCLP limites selon les normes	5,0	1,0

Tableau IV-14 : Résultats de lixiviation pour SCH15 en comparaison avec les limites autorisées TCLP

En regardant l'image MEB après lixiviation (Figure IV-38) aucune dégradation ou endommagement de l'échantillon n'est visible par rapport à l'échantillon avant lixiviation.

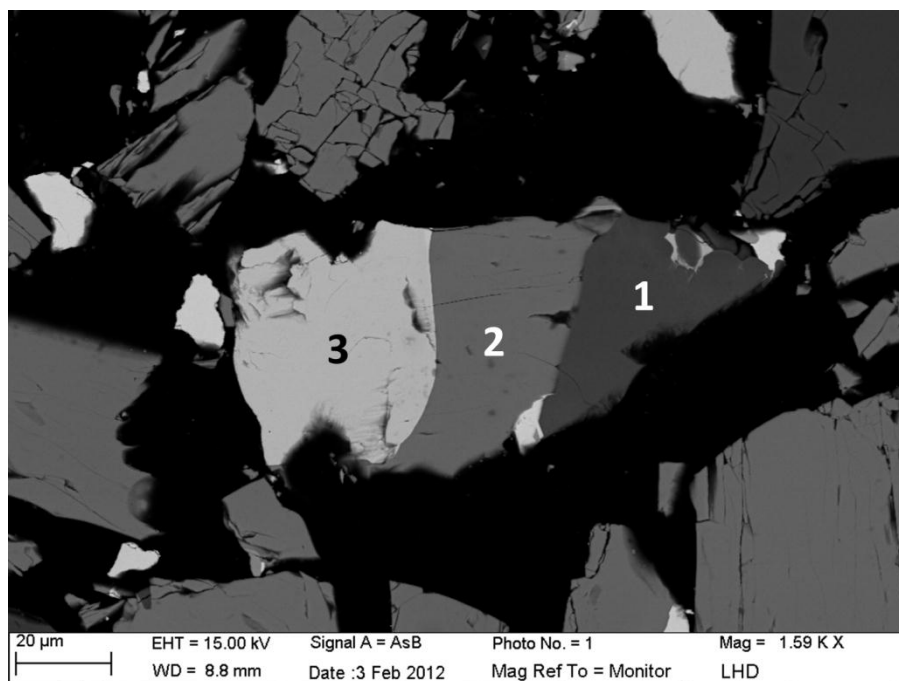


Figure IV-38 : Image MEB de SCH15 après lixiviation

Dans la Figure IV-39 est présenté le spectre EDX de la zone de contraste gris foncé (point d'analyse 1 sur la photo de la Figure IV-38). Cette phase déjà considérée avant comme la geikielite, contient 11 poids% de CdO. Cette phase avant lixiviation présente près de 60 poids% de CdO (avec une formule chimique $(Mg_{0,09}Cd_{0,91})TiO_3$) alors que cette après lixiviation présente environ 11poids% de CdO (avec une formule chimique $(Mg_{0,89}Cd_{0,11})TiO_3$). Le taux de cadmium de cette phase est donc quasiment divisé par 5.

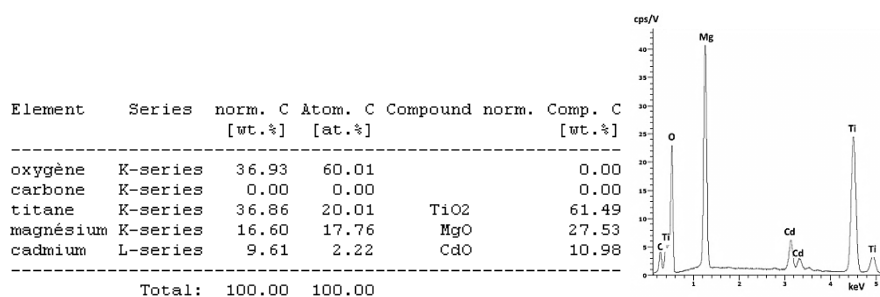


Figure IV-39 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone gris foncé après lixiviation (point d'analyse 1 sur la photo de la Figure IV-38). La phase correspondante a une formule chimique possible : $Mg_{0,89}Cd_{0,11})TiO_3$ (phase type geikielite)

Les zones de contraste gris clair (point d'analyse 2 sur la photo de la Figure IV-38), qui correspondraient à la phase hollandite, n'ont montré aucune perte massique en ce qui concerne le plomb (Figure IV-40.). La hollandite de baryum aurait donc la capacité d'incorporation qui certes est limitée mais qui semble parfaitement durable contre une attaque acide, ce qui est très important pour une matrice de stockage.

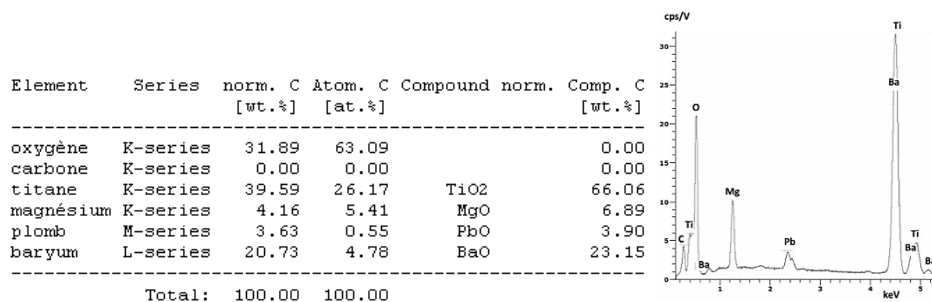


Figure IV-40 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone gris clair après lixiviation (point d'analyse 2 sur la photo de la Figure IV-38). La phase serait de type hollandite de baryum.

La troisième phase (point d'analyse 3 sur la photo de la Figure IV-38) est la phase la plus claire. Selon la composition chimique (Figure IV-41), nous retrouvons la pérovskite de baryum, riche en plomb avec la formule chimique $(\text{Ba}_x\text{Pb}_y\text{Cd}_z)\text{TiO}_3$. On remarque que cette phase montre une perte limitée en plomb lors de cette attaque acide : le pourcentage massique de PbO passe environ de 57% à 47% lors de la lixiviation TCLP. Ainsi près de 83% du PbO présent dans la pérovskite restent immobilisés lors de cette attaque acide. Ainsi la pérovskite démontre une grande capacité à immobiliser durablement le plomb.

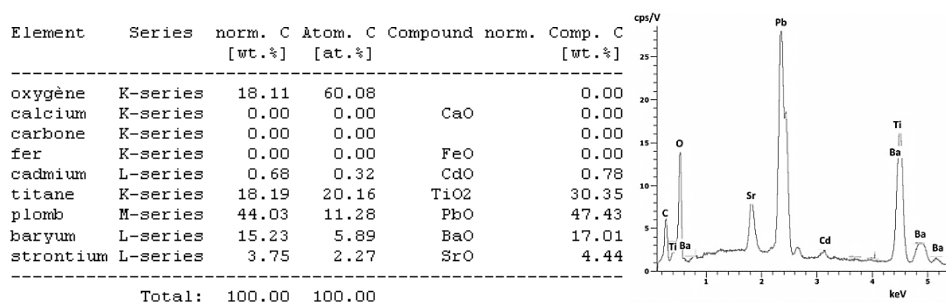


Figure IV-41 : Composition chimique et spectre EDX de SCH15 correspondant à la zone blanche après lixiviation (point d'analyse 3 sur la photo de la Figure IV-38). La phase serait de type pérovskite.

La pérovskite et la hollandite semblent bien conserver le plomb incorporé lors de l'attaque par lixiviation TCLP. Cependant un résultat est surprenant : la geikielite, hôte principal du cadmium, voit son taux de CdO quasiment divisé par 5 après lixiviation TCLP. Il y a donc contradiction entre le résultat des analyses ICP-AES du lixiviat qui révèle une très faible quantité de Cd et l'analyse MEB-EDX de la phase majoritaire à base de Cd. Mais il faut noter qu'en dernier ressort ce sont les analyses ICP-AES des lixiviats qui sont le véritable indicateur de l'efficacité d'immobilisation d'un métal lourd par un minéral. Il est possible, dans le cas présent, que la zone analysée en MEB-EDX, ne soit pas représentative de la phase geikielite. Ceci reste à vérifier par de nouvelles analyses sur des échantillons similaires lixiviés.

2.5.1.2. Analyse des échantillons SCH14 et SCH15 en diffraction des rayons X

Deux observations peuvent être immédiatement faites à partir de l'analyse des clichés de diffraction SCH14 et SCH15 (Figure IV-42). La présence de plusieurs phases est confirmée, les échantillons sont donc clairement polycristallisés. Si nous comparons les deux clichés, il est évident que SCH15 a un degré de cristallisation plus faible que SCH14. En effet, SCH14 présente des pics de Bragg fins, de forte intensité (maximum ~ 4000) et clairement distincts du fond continu ; au contraire SCH15 présente des pics plus larges, d'intensité limitée (maximum ~ 1500) et un rapport signal/bruit beaucoup plus faible. La seule différence entre les deux échantillons est le dopage en métaux lourds : nous pouvons donc conclure que le plomb et/ou le cadmium semblent limiter la cristallisation de l'échantillon et donc les processus de nucléation et croissance.

Nous avons réussi à attribuer la majorité des pics dans SCH14. Nous pouvons identifier quatre phases, deux observées au MEB (armalcolite et hollandite) et deux non observées au MEB (pérovskite de baryum BaTiO_3 et le rutile TiO_2). Ces deux dernières phases apparaissent assez clairement en diffraction des rayons X : la pérovskite et le rutile n'ont pas été détectés par l'analyse MEB car il s'agit probablement de phases minoritaires et donc peu ou pas détectables au MEB.

Les phases qui se retrouvent dans les deux échantillons sont la hollandite, l'armalcolite, la pérovskite et le rutile. La phase présente seulement dans le cas de SCH15 est la phase geikielite. Les phases pérovskite et rutile dans SCH14 étaient observées seulement en XRD mais pas au MEB. Pour l'échantillon SCH15, la seule phase non observée au MEB mais vue en DRX est le rutile.

La phase la plus intense dans les deux échantillons est la hollandite. Cela confirme les résultats de MEB-EDX où nous avons observé la hollandite comme la phase principale. Nous avons dû comparer le spectre aux données correspondant à la formule chimique de $\text{K}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$ avec le pic principal (130) à $d_{\text{HKL}} = 3,1819 \text{ \AA}$ car nous n'avons pas retrouvé les hollandites de baryum correspondant à $\text{Ba}_{1,2}\text{Mg}_{1,3}\text{Ti}_{6,7}\text{O}_{16}$ (SCH14) ou à $(\text{Ba}_{0,91}\text{Pb}_{0,09})_{1,33}\text{Mg}_{1,33}\text{Ti}_{6,67}\text{O}_{16}$ (SCH15) dans la base de données Mincrust.

La structure de la phase hollandite observée riche en baryum n'est pas monoclinique comme ce qui est indiqué dans la base de données de Mincrust mais plus probablement quadratique comme pour la structure de $\text{K}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{Ti}_{6,5}\text{O}_{16}$. Cette phase hollandite présente la même structure cristalline qu'elle soit ou non dopée avec Pb. Ainsi l'incorporation limitée de plomb ne change pas la structure cristalline de la hollandite, qui est cependant différente de celle attendue pour une hollandite de baryum.

Dans l'échantillon dopé, nous remarquons la nouvelle phase qui est la geikielite $[\text{MgTiO}_3]$. Une des conditions qui favorisent sa formation pourrait donc être l'adjonction de métaux lourds.

Cela peut être en relation avec la phase armalcolite [$MgTi_2O_5$] qui est plus riche en titane et qui est plus présente dans le cliché SCH14. La phase geikielite, qui est aussi à base de titane et de magnésium, pourrait donc s'être formée au détriment de la phase armalcolite. De la même façon, nous pouvons supposer que le titane de la phase rutile dans SCH14 est capté par la phase de pérovskite [$BaTiO_3$] dans SCH15 car la pérovskite est davantage présente dans l'échantillon dopé (SCH15). L'ajout de métaux lourds (sous forme d'oxydes) dans la composition initiale, réorganise et change la composition minéralogique de la céramique synthétisée, avec cependant une constante à savoir la présence majoritaire de hollandite. Les phases riches en métaux lourds (comme la pérovskite ou la geikielite) ne voient pas leur structure significativement changer par rapport aux minéraux sans métaux lourds.

Les pics que nous n'avons pas réussi à identifier sont indiqués ensemble avec les autres pics dans les Tableaux IV-15 et IV-16 et marqués avec des étoiles sur les clichés de diffraction (Figure IV-42).

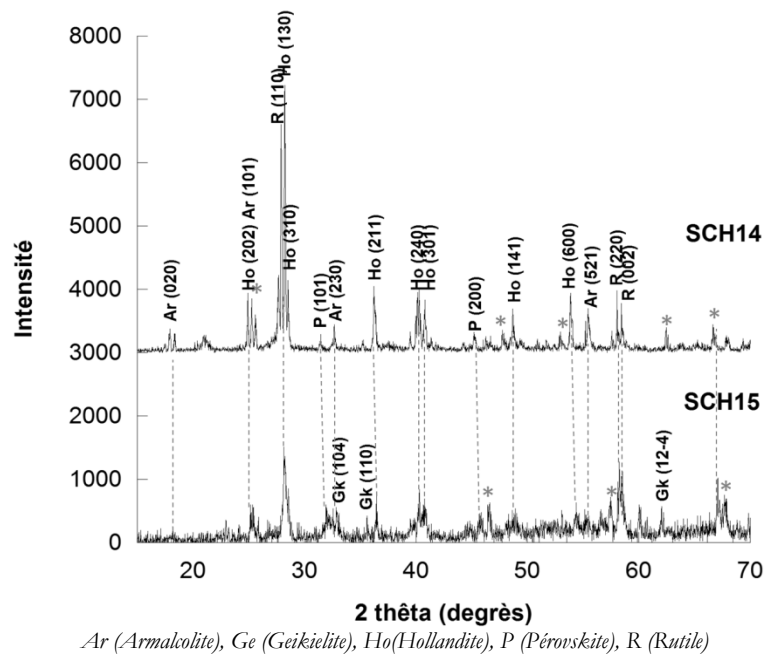


Figure IV-42 : Cliché de diffraction de rayons X pour SCH14 et SCH15

ARMALCOLITE $MgTi_2O_5$				HOLLANDITE				PEROVSKITE $BaTiO_3$				INCONNUS (*)	
d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo	d_{HKL}	I/I_0
3,5928	100	3,4872	100	3,1907	100	3,1888	100	2,8377	100	2,8347	100	3,5256	865
3,7477	43,2	2,7518	64,6	2,2088	24,6	2,2095	50,3	2,0018	92	1,9999	34,9	1,4042	436
1,8660	40,4	1,8681	31,5	1,5765	16,17	1,5764	39,2					1,4843	409
4,9899	37,5	5,0095	32	1,3803	8,75	1,3855	35,6					1,8977	355
1,6505	37,5	1,6298	15,4									1,7251	355
RUTILE TiO_2													
d_{HKL}	I/I_0	d_{HKL} Theo	I/I_0 Theo										
3,1862	100	3,1855	100										
1,5908	27,7	1,5927	14,9										
1,5794	21,8	1,5793	8,2										

Tableau IV-15 : Pics de diffraction trouvés pour les phases de SCH14

ARMALCOLITE MgTi ₂ O ₃				GEIKIELITE MgTiO ₃				HOLLANDITE				INCONNU (*)	
d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀
3,5064	100	3,4872	100	2,7217	100	2,7216	100	3,1578	100	3,1888	100	1,3937	1046
2,752	67,5	2,7518	64,6	2,5184	71,4	2,5273	55,4	2,2067	38,6	2,2095	50,3	1,6019	724
5,0123	20	5,0095	32	2,2171	66,6	2,2187	50,8	2,4614	29,9	2,4594	44,8	1,9466	617
1,8660	72,5	1,8681	31,5	1,8496	81	1,8519	43	1,5826	71,6	1,5764	39,2		
1,6263	89,8	1,6298	15,4	1,4590	40,5	1,4591	42,5	1,3942	54,2	1,3855	35,6		
				3,7048	52,2	3,7039	38	1,6903	31,62	1,6770	34,2		
				1,7079	35,1	1,7077	35,5						
				1,4943	95,2	1,4938	21,4						

PEROVSKITE BaTiO ₃				RUTILE TiO ₂			
d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo	d _{HKL}	I/I ₀	d _{HKL} Theo	I/I ₀ Theo
2,8030	100	2,8347	100	3,1753	100	3,1855	100
2,8237	59	2,8282	49,7	1,5828	90,6	1,5927	14,9
2,3087	27,3	2,3127	37	1,5793	81,7	1,5793	8,2
1,9852	72,7	1,9999	34,9				

Tableau IV-16 : Pics de diffraction trouvés pour les phases de SCH15

La mesure de la masse volumique pour l'échantillon dopé (SCH15) où la hollandite est la phase prédominante, donne une valeur de 4,2 g/cm³ ce qui est la valeur la plus élevée que nous ayons vue dans l'ensemble de ce travail. Cependant la dureté a été mesurée avec une valeur assez faible à 3,5. Même si on a vu que l'échantillon SCH15 conservait globalement le Pb et le Cd incorporés après un test TCLP de lixiviation, SCH15 a montré cependant une tendance à un peu se déliter avec l'eau.

2.6. Conclusion – Perspectives

Le frittage effectué à des températures élevées a montré des pertes massiques négligeables sans pertes de métaux lourds comme pour le cas de la vitrification. Un autre avantage par rapport à la vitrocéramique est le coût énergétique, qui est ici plus faible car la température de la synthèse est plus basse et la volatilisation est limitée.

L'analyse par MEB-EDX a montré une répartition claire du plomb et du cadmium au sein de l'échantillon. La hollandite incorpore un peu du plomb sur le site de baryum. Comme c'est la phase majoritaire, elle contient donc une grande partie de la quantité totale du plomb présente dans le mélange initial. La phase pérovskite est la phase souvent observée au contact de la hollandite et ici nous avons observé une grande capacité d'incorporation du plomb dans sa structure également sur le site de baryum. Le cadmium, lui se substitue plus facilement sur le site appartenant au magnésium dans la phase de la geikielite. La geikielite est une nouvelle phase avec une structure et une formule chimique proche d'une ilménite a priori peu stable. On retrouve un peu de Cd dans la pérovskite qui pourrait être un hôte possible pour les deux métaux lourds. Malgré une petite différence en composition avant et après lixiviation, l'analyse ICP-AES n'a détecté presque aucune trace de métaux lourds. Notre expérimentation nous a permis de découvrir que le système hollandite à base de baryum (BaO-MgO-TiO₂) est résistant, relativement peu coûteux avec une composition minéralogique simple. Nous avons réussi à obtenir des phases minérales de la céramique SYNROC, dans laquelle elles ont démontré une

grande efficacité dans l'immobilisation des déchets radioactifs et sont donc très prometteuses pour immobiliser durablement des éléments volumineux et toxiques.

Une perspective dans l'étude de céramiques frittées est d'appliquer une pression relativement élevée dans un autoclave (frittage sous charge ou pressage à chaud ou pressage isostatique à chaud). La pression va nous permettre d'obtenir des matériaux moins poreux et plus résistants mécaniquement et chimiquement comme pour les céramiques SYNROC. Une autre voie d'exploration est de continuer une étude avec pression et haute température appliquées sur un mélange de déchets bruts (REFIOM et MIOM) : ce type d'études a déjà été initié A. Karnis lors de sa thèse (2009). Le processus de synthèse envisagée consiste à appliquer 650°C à une pression de 50 MPa pendant 11 jours.

Un autre axe envisagé est de synthétiser des minéraux présents dans la nature, présentant une forte résistance à la lixiviation et qui sont à base de Ca-Si ou Ca-Pb-Si. Les deux minéraux ciblés sont l'esperite $[(Ca,Pb)ZnSiO_4]$ et la goosecreekite déshydratée $[CaAl_2Si_6O_{16}]$. L'esperite est une phase stable où le plomb est incorporé dans le même site que le calcium. Tait et al.(2010) a réussi à obtenir une quantité maximale de Pb avec la formule $(Ca_{0,66}Pb_{0,33})ZnSiO_4$. En modifiant les conditions, nous pouvons obtenir un minéral plus riche en plomb avec la structure proche de la larsenite $[PbZnSiO_4]$. La goosecreekite déshydratée pourrait avoir une importante capacité d'immobilisation et c'est de plus un minéral stable. Sa formule chimique est très proche de la hollandite de baryum.

3. Conclusion générale

La caractérisation structurale a révélé la présence de différentes phases cristallines aussi bien que des zones amorphes. Dans les systèmes de Diopside/Ca-Tschermak, Diopside et de Hollandite, la prédominance des espèces ciblées a été évidente. De plus, nous avons réussi à obtenir les trois minéraux de la céramique SYNROC qui s'est révélée être une matrice de stockage stable pour les éléments radioactifs (Smith et al., 1992). Une idée pour synthétiser individuellement les phases est de trouver un bon candidat sous forme de minéral qui soit durable et capable d'incorporer des métaux lourds. Notre but est d'ajouter des oxydes commerciaux en quantité minimale aux déchets bruts afin d'obtenir ce minéral entouré d'une phase vitreuse après la dévitrification. Plusieurs phases ont montré leur capacité d'incorporer du plomb et/ou du cadmium dans leur structure. D'après nos résultats, le plomb est prioritairement incorporé dans la phase vitreuse. Dans le cas de la céramique frittée à haute température de composition de départ type hollandite (avec hollandite de baryum et pérovskite de baryum), le plomb substitue le baryum dans les minéraux présents dans la céramique finale. Le cadmium est presque uniquement incorporé dans les cristaux. Les substitutions des deux métaux lourds dans les réseaux cristallins suivent assez bien les règles de Pauling et de Goldschmidt (cf. 1.4.5.2.).

La durabilité chimique des vitrocéramiques et céramiques est un paramètre extrêmement important. Les résultats de l'ensemble des échantillons ont révélé une bonne capacité d'immobilisation. Seulement, quand nous avons essayé de reproduire la vitrocéramique avec la structure de Diopside/Ca-Tschermak, les limites autorisées de lixiviation ont été dépassées. Néanmoins, il faut prendre en compte le fait que nous avons dopé nos échantillons avec de grandes quantités de métaux lourds qui ont largement dépassé les quantités réelles présentes dans les déchets. Nous avons remarqué que la partie vitreuse est beaucoup moins résistante à la lixiviation que les phases cristallines. Pour les deux vitrocéramiques, nous suggérons d'adapter et de diminuer la quantité de phase vitreuse car la durabilité dépend du composant le moins stable.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés du MEB, nous ont permis d'obtenir des images de la surface des échantillons après l'altération et d'avoir un aperçu de la teneur en métaux lourds dans les différentes phases. Les phases résistantes aux attaques acides qui sont destinées au confinement du plomb ou du cadmium, sont par exemple le diopside, la hollandite de baryum ou la pérovskite de baryum.

Tous les échantillons présentent également de bonnes propriétés physiques. Dans la majorité des cas, la masse volumique croît de façon non linéaire avec le dopage des métaux lourds, ce qui est expliqué par les masses volumiques élevées de ces éléments (Cd : $8,69 \text{ g/cm}^3$; Pb : $11,35 \text{ g/cm}^3$). Un autre effet des métaux lourds, qui est valable pour tous les échantillons, est

la diminution de l'absorption de l'eau et de la porosité. Selon plusieurs recherches réalisées antérieurement sur des matériaux différents, une forte densité est souvent un indicateur d'une bonne résistance mécanique (Fleck and Smith, 1981 ; Niklas et Spatz, 2012). Dans notre cas, cela signifie que les propriétés physiques ainsi que mécaniques sont améliorées avec le dopage en métaux lourds.

Ainsi les phases cristallines individuelles présentes dans les vitrocéramiques et les céramiques montrent une efficacité durable d'immobilisation des métaux lourds.

Géopolymères

Afin de développer la technologie des géopolymères à base de résidus d'incinération d'ordures ménagères, en respectant le développement durable, une étude expérimentale systématique a été menée au cours de cette thèse. L'objectif de l'étude est d'identifier les paramètres susceptibles d'influencer les propriétés des matrices géopolymériques à base de REFIOM.

Nous allons dans un premier temps présenter l'influence de la composition sur les géopolymères notamment en termes de nature et de proportions de déchets. Nous poursuivrons en analysant l'influence du rapport liquide/solide (soit masse de solution alcaline par rapport à la masse de déchets sous forme de poudre). Comme troisième critère ou paramètre, nous analysons le type de séchage. Nous exposerons enfin l'influence des traitements thermiques effectués pour étudier principalement la tendance à la cristallisation des géopolymères. Un paramètre additionnel est pris en compte, le mûrissement (vieillessement) pour mieux comprendre le comportement des géopolymères à long terme.

Dans chaque partie, nous déterminons la microstructure (MEB-EDX, DRX), la résistance à une attaque acide (test de lixiviation TCLP) et les propriétés physiques en utilisant les techniques d'investigation utilisées pour caractériser et étudier les vitrocéramiques (voir chapitres 2 et 3).

Dans le Tableau V-1, nous avons répertorié tous les échantillons que nous avons produits. Nous indiquons la composition, le rapport liquide/solide, le type de séchage et éventuellement le type de traitement thermique effectué. La nomenclature des échantillons contient comme deux premières lettres « GP » ce qui signifie qu'il s'agit de GéoPolymère. Chaque échantillon est numéroté selon l'ordre de leur synthèse et la nomenclature indique la composition, la lettre F correspond à « Fly Ash » (REFIOM), la lettre B « Bottom Ash » (MIOM) et C correspond au Calcin (déchet de verres).

Nous présentons les échantillons par groupe dont les deux derniers (8 et 9) ont été synthétisés dans le laboratoire LGE en France avec une grande différence d'humidité moyenne (France ~40%, Taiwan ~70%) et de température ambiante moyenne (France ~22°C, Taiwan ~35°C). Ces différences de conditions pourraient jouer un rôle sur les propriétés des échantillons, notamment ceux séchés à température ambiante.

	Composition chimique (% massique)			L/S	Séchage T _{amb} : T _{ambiante} T _{et} : étuve	Traitement thermique
	FA (REFIOM)	BA (MIOM)	C (CALCIN)			
TAIWAN						
GP1						
GPF1	100			1,2	T _{amb}	
GPF2	100			1,2	T _{et}	
GPF3	100			1,2	T _{amb}	1000°C-1h
GPF4	100			1,2	T _{et}	1000°C-1h
GP2						
GPFB5	30	70		1,2	T _{amb}	
GPFB6	30	70		1,2	T _{et}	
GPFB7	30	70		1,2	T _{et}	200°C -2h
GPFB8	30	70		1,2	T _{et}	300°C -2h
GPFB9	30	70		1,2	T _{et}	500°C -2h
GPFB10	50	50		1,2	T _{amb}	
GPFB11	50	50		1,2	T _{et}	
GPFB12	50	50		1,2	T _{et}	200°C -2h
GPFB13	50	50		1,2	T _{et}	300°C -2h
GPFB14	50	50		1,2	T _{et}	500°C -2h
GP3						
GPFB15	50	50		1	T _{amb}	
GPFB16	50	50		1	T _{amb}	200°C -1h
GPFB17	50	50		1	T _{amb}	300°C -1h
GPFB18	50	50		1	T _{amb}	400°C -1h
GPFB19	50	50		1,2	T _{amb}	
GPFB20	50	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPFB21	50	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPFB22	50	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h
GPFB23	50	50		1,2	T _{amb}	500°C -1h
GPFB24	50	50		1,2	T _{amb}	700°C -1h
GPFB25	50	50		1,2	T _{amb}	1000°C -1h
GP4						
GPF26	100 N			1,2	T _{amb}	
GPF27	100 N			1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPF28	100 N			1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPF29	100 N			1,2	T _{amb}	400°C -1h
GPF30	100 N			1,2	T _{et}	
GPF31	100 N			1,2	T _{et}	200°C -1h
GPF32	100 N			1,2	T _{et}	300°C -1h
GPF33	100 N			1,2	T _{et}	400°C -1h
GPB34		100		1,2	T _{amb}	
GPB35		100		1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPB36		100		1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPB37		100		1,2	T _{amb}	400°C -1h
GPB38		100		1,2	T _{et}	
GPB39		100		1,2	T _{et}	200°C -1h
GPB40		100		1,2	T _{et}	300°C -1h
GPB41		100		1,2	T _{et}	400°C -1h
GP 5						
GPFB42	50	50		1	T _{et}	

	Composition chimique (% massique)			L/S	Séchage T _{amb} : T ambiante T _{et} : étuve	Traitement thermique
	FA (REFIOM)	BA (MIOM)	C (CALCIN)			
TAIWAN						
GP 6						
GPFBC43	45	45	10	1,2		
GPFBC44	45	45	10	1,2		700°C -1h
GPFBC45	45	45	10	1,2		800°C -1h
GPFBC46	40	40	20	1,2		
GPFBC47	40	40	20	1,2		700°C -1h
GPFBC48	40	40	20	1,2		800°C -1h
GPFBC49	35	35	30	1,2		
GPFBC50	35	35	30	1,2		700°C -1h
GPFBC51	35	35	30	1,2		800°C -1h
GP 7						
GPF52	100			1,2	T _{amb}	
GPF53	100			1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPF54	100			1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPF55	100			1,2	T _{amb}	400°C -1h
GPB56		100		1,2	T _{amb}	
GPB57		100		1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPB58		100		1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPB59		100		1,2	T _{amb}	400°C -1h
GPFB60	50	50		1,2	T _{amb}	
GPFB61	50	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPFB62	50	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPFB63	50	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h
GPFB64	50 N	50		1,2	T _{amb}	
GPFB65	50 N	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPFB66	50 N	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPFB67	50 N	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h
GPFB68	50 N	50		1,2	T _{amb}	
GPFB69	50 N	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h
GPFB70	50 N	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h
GPFB71	50 N	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h
FRANCE						
GP8						
GPFC72	50		50	0,7	T _{et}	
GPFC73	50		50	0,7	T _{et}	400°C -1h
GPFC74	50		50	0,7	T _{et}	500°C -1h
GPFC75	50		50	0,7	T _{et}	600°C -1h
GPFC76	50		50	0,7	T _{et}	700°C -1h
GPFC77	50		50	0,7	T _{et}	800°C -1h

	Composition chimique (% massique)			L/S	Séchage T _{amb} : T ambiante T _{et} : étuve	Traitement thermique
	FA (REFIOM)	BA (MIOM)	C (CALCIN)			
FRANCE						
GP9						
GPC78			100	0,63	T _{amb}	
GPFC79	20		80	0,56	T _{amb}	
GPFC80	40		60	0,52	T _{amb}	
GPFC81	60		40	0,51	T _{amb}	
GPFC82	80		20	0,48	T _{amb}	
GPF83	100			0,56	T _{amb}	
GPC84			100	0,63	T _{et}	
GPFC85	20		80	0,56	T _{et}	
GPFC86	40		60	0,52	T _{et}	
GPFC87	60		40	0,51	T _{et}	
GPFC88	80		20	0,48	T _{et}	
GPF89	100			0,56	T _{et}	

GP : géopolymères ; F : Fly Ash (REFIOM) ; B : Bottom Ash (MIOM) ; C : Calcin ; L/S : ratio liquide/solide en masse ; N : REFIOM nettoyé

Tableau V-1 : Nomenclature des échantillons avec les détails de leurs synthèses

1. Influence de la composition

Pour la synthèse des géopolymères, nous avons utilisé les déchets bruts d'incinération. Le principal composant est le REFIOM (originaire de Taiwan ou de France) avec le but d'immobiliser les métaux lourds qu'il contient. Pour essayer de renforcer la matrice de stockage, nous nous sommes inspirés de nos recherches sur les vitrocéramiques en ajoutant du MIOM. Le MIOM est beaucoup moins nocif que le REFIOM (cf. II.2.4.3), et il pourrait permettre en plus de stabiliser la matrice et de diluer la concentration des métaux lourds. Dans certains échantillons, nous avons choisi d'ajouter du calcin pour une éventuelle amélioration de la résistance mécanique et chimique de la matrice géopolymérique. Nous avons choisi le calcin, car c'est un déchet comme le MIOM et le REFIOM, mais complètement inerte, c'est-à-dire qu'il ne contient aucun élément nocif. Le but est aussi d'augmenter les taux de silicium et d'aluminium pour favoriser la formation de la structure aluminosilicate du géopolymère. Comme le calcin est relativement pauvre en calcium, cela pourrait, selon Xu et van Deventer (2002), conduire à une amélioration significative de la résistance à la compression et la réduction de la durée des réactions. La dernière raison du choix du calcin est de remplir les espaces vides dans la matrice par chauffage du calcin pour qu'il devienne visqueux voire même liquide. Cela sera expliqué plus en détail dans la quatrième partie de ce chapitre.

Les déchets bruts ont été broyés pour obtenir la plus grande surface spécifique (cf. 2.3.5.) puis mélangés avec la solution alcaline préparée à l'avance. Cela déclenche les premières réactions

chimiques suivies par le durcissement. La solution alcaline n'a pas changé au cours de toutes les expériences et sa proportion molaire de NaOH/SiO₂ est de 40/60.

Pendant le durcissement (à température ambiante ou en étuve), nous avons été confrontés à un problème de gonflement. Nous supposons que le gonflement est causé par une réaction pendant laquelle se crée un gaz qui augmente le volume de l'échantillon. Pour voir quel type de déchet provoque cet effet, nous avons préparé des échantillons de géopolymère à base de chaque déchet : REFIOM, de MIOM ou du Calcin. Nous les avons versés dans des éprouvettes graduées et nous avons attendu jusqu'à leur durcissement. La matrice à base de Calcin n'a pas vu augmenter son volume, au contraire l'échantillon à base de MIOM a vu son volume augmenter de 10% et celui à base de REFIOM de 25%. Cela poserait une difficulté dans le cas d'une production à échelle industrielle et cela diminue les propriétés mécaniques car cela augmenterait la porosité et donc fragiliserait la matrice. Le professeur Cheng, nous a suggéré (par communication orale) un nettoyage des REFIOM. L'objectif de ce lavage est de retirer les quantités importantes de sels hautement solubles (principalement des chlorures et des sulfates) présents dans les REFIOM, en utilisant l'eau comme agent de nettoyage, et ainsi de former des phases hydrates et de transformer les métaux lourds dans des formes moins réactives (Hwang et al., 2005).

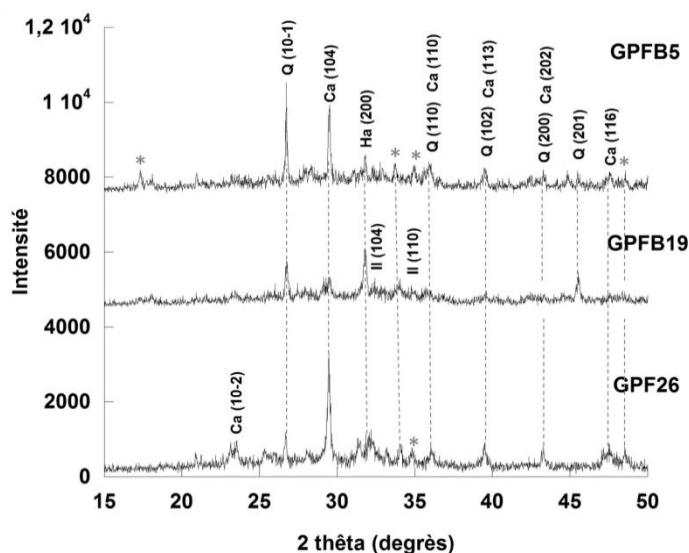
Le processus de nettoyage a été appliqué selon la méthode décrite par prof. Cheng lors d'une communication orale. Il est basé sur un mélange de 300 g de REFIOM avec 300 ml d'eau que l'on met en rotation pendant 3 min à 300 tours par minute, cela est répété deux autres fois, avec à chaque fois ajout de 300 ml d'eau (on arrive à la fin à un mélange 300 g de REFIOM / 900 ml d'eau). Le nettoyage de REFIOM a été effectué avec pour objectif d'éliminer le chlore et d'améliorer les propriétés physiques aussi et surtout afin de favoriser le processus de solidification. Les mesures ont effectivement montré une baisse de 40% du volume, mais un gonflement résiduel de 15% persiste par rapport au volume avant durcissement.

1.1. Caractérisation de la microstructure

Cette section présente les caractéristiques microstructurales et minéralogiques de la matrice de géopolymère.

Avant d'analyser les clichés des géopolymères, il est important de se rappeler de la structure des déchets bruts (cf. II.2.4.5). Quand nous regardons les REFIOM et les MIOM de France et de Taiwan, les MIOM ont en général une plus grande partie amorphe, mais ont aussi des pics de Bragg mieux définis. En comparant GPFB5 et GPFB19 (Figure V-1), nous voyons la même influence des MIOM quelle que soit la proportion de REFIOM ajouté. C'est-à-dire que plus la quantité de MIOM est grande (la quantité de REFIOM diminuant) plus il y a de cristaux et

plus les pics sont définis. Lorsque nous augmentons la part de MIOM (GPFB19 à GPFB5), les pics du quartz et de la calcite deviennent plus intenses. Nous observons l'apparition d'ilménite qui est particulière aussi pour le MIOM pur. Au contraire, l'intensité de la halite diminue. Ces changements sont sans doute dus à la composition des déchets initiaux.



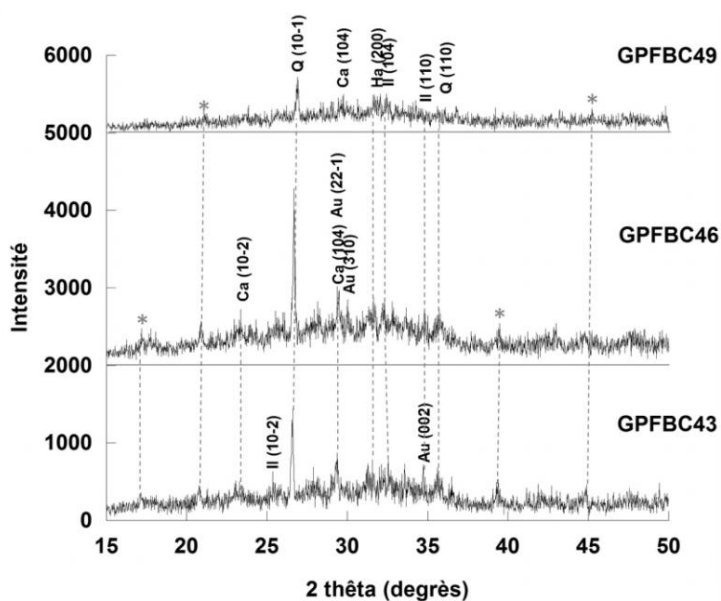
Le rapport de REFIOM : **GPFB5** - 30 REFIOM/70 MIOM ; **GPFB19** - 50 REFIOM/50 MIOM ; **GPF26** - 100 REFIOM
préalablement lavés, L/S= 1,2 ; séchage T ambiante
Ca (Calcite), Ha (Halite), Il (Ilménite), Q (Quartz)

Figure V-1 : Clichés de diffraction de rayons X pour les échantillons GPFB5, GPFB19 et GPF26

L'échantillon GPF26 présente un cliché avec des pics de Bragg très intenses. Cela pourrait être expliqué par le nettoyage du REFIOM avant la synthèse. Nous nous apercevons que la phase la plus marquante est celle de la calcite. Au contraire, le quartz et l'halite n'ont pas des intensités très fortes. Si nous regardons le REFIOM de Taiwan (Figure II-21), nous retrouvons la halite et le quartz avec des intensités importantes. La perte de la phase halite dans GPF26 pourrait être dû à l'effet du nettoyage, car les chlorures sont relativement solubles et sont sans doute partis avec l'eau. Cela explique aussi que les intensités des pics de l'halite soient plus importantes dans les échantillons à base de REFIOM non lavés.

Sur la Figure V-2 est présenté le cliché de diffraction des échantillons fabriqués à partir de mélanges de REFIOM, MIOM et aussi de Calcin. Nous regardons ici l'influence de la proportion de Calcin de 10 poids% (GPFBC43), 20 poids% (GPFBC46) et 30 poids% (GPFBC49). Les pics de GPFBC43 sortent du fond continu faiblement. La partie amorphe est très marquée. Nous retrouvons de moins en moins les caractéristiques des matériaux mis dans le géopolymère lorsque nous augmentons la proportion de calcin, car la réponse de la partie amorphe devient plus importante que celle de la partie cristallisée. Cette dernière tendance est cependant moins

marquée pour GPFBC49, même si les pics sont difficilement identifiés à cause de leurs faibles intensités.



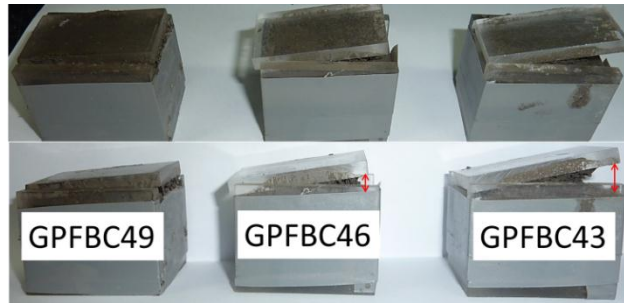
*Le rapport de REFIO : GPFBC49 - 35 REFIO / 35 MIOM / 30 Calcin ; GPFBC46 - 40 REFIO / 40 MIOM / 20 Calcin ; GPFBC43 - 45 REFIO / 45 MIOM / 10 Calcin ; L/S = 1,2 ; séchage T ambiante
 Au (Angite), Ca (Calcite), Ha (Halite), Il (Ilménite), Q (Quartz)*

Figure V-2 : Clichés de diffraction des rayons X pour les échantillons GPFBC43, GPFBC46 et GPFBC49

Les géopolymères à base de REFIO et MIOM sont relativement cristallisés avec une petite partie amorphe. La composition minéralogique de la partie cristallisée est assez simple et il y a une vraie corrélation avec la microstructure des déchets bruts. On voit que le changement de proportions des déchets initiaux se retrouve clairement sur le cliché de diffraction.

1.2. Calcin et durcissement / gonflement des géopolymères

En termes de durcissement, nous avons observé que la vitesse de solidification des échantillons est accélérée avec l'augmentation de la quantité de calcin. Nous supposons que l'apport de silicate avec le calcin stimule les réactions chimiques de solidification et de durcissement. La Figure V-3 représente les trois échantillons (GPFBC43, GPFBC46 et GPFBC49) avant le démoulage. Le problème de gonflement est clairement lié au REFIO et au MIOM. Nous voyons qu'une quantité de 30 poids% de calcin suffit pour éviter ce phénomène indésirable.



GPFBC49 : 30 poids% calcin ; GPFBC49 : 20 poids% calcin ; GPFBC49 : 10 poids% calcin

Figure V-3 : Effet du calcin sur le gonflement de la matrice

Lors des essais réalisés en France, nous n'avons pas été confrontés au gonflement, mais au durcissement très lent des échantillons. Le durcissement peut être attribué à la notion de thixotropie⁴, qui correspond à la capacité d'un matériau de passer de l'état liquide à l'état solide. Dans le groupe des échantillons GP9, nous avons testé différents rapports de REFIOM et de calcin en regardant notamment leurs influences sur la thixotropie. Dans le cas des géopolymères, le fluide est composé ici des solutions et des déchets solides se restructurant avec apparition d'une phase viscoélastique jusqu'à obtention d'une viscosité infinie. La viscoélasticité est liée aux frottements des chaînes qui se forment par géopolymérisation lors des réactions se produisant entre les solutions alcalines, les silicates et les déchets solides. Cette expérience est basée sur l'étude qualitative, où nous observons essentiellement le durcissement à partir de la surface des échantillons. Il faut mentionner qu'en parallèle de l'augmentation de la quantité de calcin, nous avons aussi fait varier la part de liquide (cf. rapport L/S). Le paramètre rapport liquide/solide est adapté pour obtenir un mélange malléable. En regardant la littérature, les réactions pour produire un géopolymère ne correspondent pas aux réactions du ciment (cf. Chapitre I.4.5.3). Dans le ciment, c'est l'eau qui est primordiale ; mais l'eau a priori ne participe pas vraiment aux réactions conduisant à la structure solide des géopolymères (Davidovits, 1999; Xu et al, 2000 ; Fernandez et al, 2004, 2006a, 2006b). C'est pour cela que nous supposons que la variation de la quantité de H₂O qui est de 3,08 à 4,05 g n'est pas fondamentale pour la réaction. Dans le Tableau V-2 nous remarquons que l'oxyde de silicium varie et c'est lui qui est fondamental pour les chaînes géopolymériques. Nous supposons donc que c'est principalement la composition qui est déterminante dans le processus de séchage dans notre expérience.

⁴ La thixotropie est une propriété physique que l'on retrouve dans des gels ou fluides contenant des solides lorsqu'ils passent d'un état liquide à un état solide et inversement.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	H ₂ O
GPC78 (100% Calcin)	7,56	0,27	0,38	0,32	4,05
GPFC79 (20% REFION et 80% Calcin)	7,38	0,37	0,79	0,3	3,86
GPFC80 (40% REFION et 60% Calcin)	6,97	0,47	1,19	0,25	3,34
GPFC81 (60% REFION et 40% Calcin)	6,75	0,59	1,6	0,25	3,26
GPFC82 (80% REFION et 20% Calcin)	6,5	0,66	2	0,23	3,08
GPFC83 (100% REFION)	6,42	0,76	2,42	0,265	3,61

Tableau V-2 : Compositions en masse des oxydes dans la série GP9 (en g) calculées à partir de la composition initiale de l'ensemble (déchets avec solution alcaline)

La nature de la pâte de géopolymère est observée après 24 heures et ensuite après 96 heures. Elle devient moins déformable et plus dure quand la quantité de calcin (donc de silicate) augmente. De GPFC82 à GPFC78, la déformabilité de la pâte diminue avec a priori une augmentation de la viscosité dans le fluide. En termes de cinétique du durcissement, la composition contenant le plus grand pourcentage de calcin durcit plus rapidement. Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé une description de la réaction exacte qui se produit pendant l'activation alcaline avec des matériaux riches en calcium (cf. Chapitre I.4.5.3). Dans nos échantillons à base de REFION, il y a la formation d'un gel à base de calcium qui pourrait être majoritaire avec un temps de durcissement probablement plus lent par rapport à une formation de gel plus riche en silicium qui est typique pour les géopolymères définis par Davidovits (1979). Car en ajoutant du calcin, nous obtenons une phase plus riche en silicium qui semble être plus rapide pour se créer. L'exacte réaction et la nature de la structure finale de nos échantillons devraient être vérifiées avec une technique telle que la spectroscopie RMN.

Un autre point positif de l'ajout du calcin est la texture de la surface qui semble plus homogène. Au contraire, les échantillons à base de REFION présentent une surface avec des petits « cratères » causés probablement par les réactions pendant lesquelles s'échapperaient les gaz formés. Aucune information sur ce phénomène ou sur le type de gaz créé n'a jamais été publié, mais il est possible que le calcin limite le dégazage et donc contribuerait à diminuer la porosité finale du géopolymère.

En regardant le géopolymère purement à base de REFION (GPF26) au microscope à balayage (Figure V-4), nous avons remarqué que l'échantillon présente des formes et des contrastes très hétérogènes. La surface de l'échantillon a une topographie assez irrégulière. Le contraste foncé (point 1) correspond probablement au gel qui dissout les particules de REFION lors de la polycondensation. L'analyse EDX a révélé que le gel est en grande partie composé par SiO₂ (38,6 poids%) et Al₂O₃ (33,8 poids%) avec une petite partie de CaO (9,4 poids%) et Na₂O (7 poids%). Nous pouvons voir les « microsphères » (point 2) qui représentent les particules de REFION qui n'ont pas pu être dissoutes.

Si, nous comparons la structure des géopolymères avec et sans calcin, nous voyons la présence des « microsphères » de REFION non dissous dans l'échantillon GPF26 ; le nombre de « microsphères » diminue dans l'échantillon GPFBC49. Cela pourrait signifier que la poudre a réagi d'une façon plus importante avec la solution alcaline.

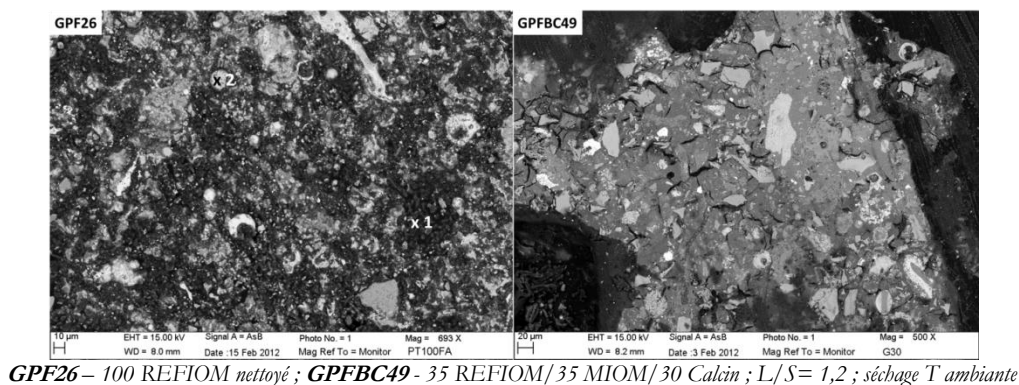


Figure V-4 : Image MEB des échantillons GPF26 et GPFBC49

1.3. Résistance chimique

L'étude de la résistance à la lixiviation acide sur les matrices de géopolymères a révélé dans certains cas le changement de pH ou des variations de quantités de métaux lourds relâchés et mesurés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy), après le test de TCLP.

Pour évaluer la résistance à l'acidité, les échantillons ont été immergés dans une solution d'acide acétique avec un pH initial mesuré à 2,87-2,89, avec une rotation pendant 21 heures d'exposition. Le rapport de la masse de la solution d'acide à la masse de l'échantillon est de 20. Pour les mesures de pH, il faut prendre en compte le pH des matériaux de départ. La solution alcaline a un pH de 11,94 et les poudres de REFION et MIOM sont très basiques (cf. Chapitre II.2.4.3).

Nous avons effectué le test TCLP (attaque acide avec pH = 2,88) des poudres de REFION pour déterminer des valeurs de référence, et celles qui ne devraient pas être dépassées par des géopolymères avec du REFION incorporé. Dans le Tableau V-3 sont indiquées les quantités de métaux présents dans le lixiviat. Si nous comparons avec les limites légales, seulement le cadmium dans le REFION provenant de France ne semble pas poser de problème pour l'environnement. Nous voyons que les quantités de plomb et de chrome sont assez semblables et donc indépendantes de l'origine géographique des REFION. Les deux métaux et le cadmium dans le REFION de Taiwan dépassent largement les limites (normes standards des TCLP test) données par EPA Order (2001).

	Cd	Pb	Cr
REFIOM Taiwan	24,44	19,62	281,9
REFIOM France	0,61	13,00	252,7
Limites	1	5	5

Tableau V-3 : Quantités des métaux lourds lixiviées en comparaison avec les limites standards et normes pour les tests TCLP (en ppm).

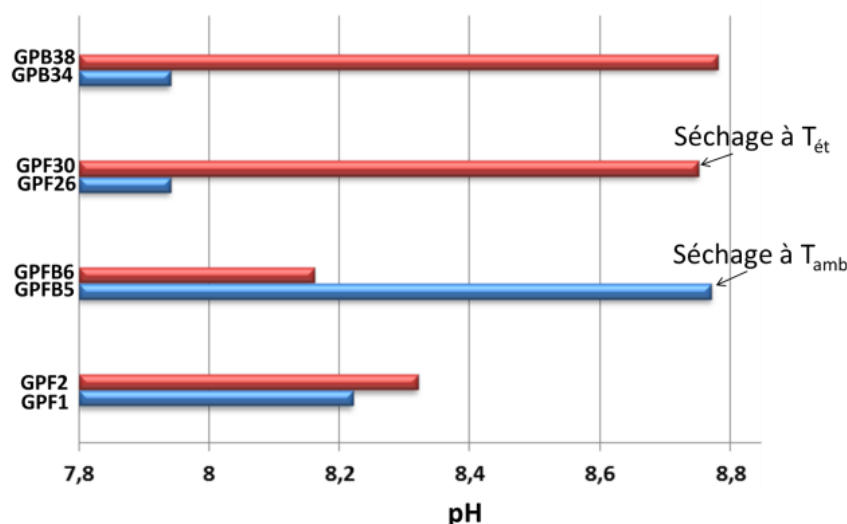
Le pH du lixiviat après test TCLP réalisé sur l'échantillon à base de REFIOM (GPF1) et séché à température ambiante, est monté à 8,22. Si nous comparons le géopolymère à base de REFIOM nettoyé (GPF26), le pH est toujours basique, mais plus proche du neutre avec une valeur de 7,94. Cette élévation du pH de la solution de lixiviation est sans doute due au passage en solution des composants de l'échantillon qui sont tous à caractère basique. Le lavage préalable du REFIOM ne change pas de manière significative le pH du lixiviat obtenu après test TCLP sur les géopolymères à base de REFIOM seul. Dans les deux cas (REFIOM et REFIOM nettoyé), ni le plomb ni le cadmium n'ont été détectés par ICP-AES, ce qui démontre une capacité d'immobilisation des métaux lourds comparativement aux déchets bruts.

Néanmoins cette grande variation de l'alcalinité n'a pas eu d'influence sur l'immobilisation du Pb et du Cd qui n'ont pas été détectés par l'ICP-AES (GPF26). Le chrome est détecté à hauteur de 1,82 ppm (mg/l), ce qui est 2,5 fois inférieur à la limite et par rapport aux valeurs de lixiviation du REFIOM pur, c'est même 140 à 155 fois inférieur. Les premiers résultats obtenus sur les géopolymères à base de REFIOM sont donc très encourageants.

Sur le graphique de la Figure V-5, nous voyons que la solution après lixiviation du géopolymère fabriqué à partir de MIOM (GPB34) séché à température ambiante, présente le même pH que l'échantillon GPF26 à base de REFIOM et séché aussi à température ambiante. Cela est évident aussi pour le cas du séchage à l'étuve (GPB38 vs. GPF30). Contrairement à ce que l'on pouvait penser, le géopolymère à base de MIOM présente les mêmes valeurs de pH après lixiviation, que le géopolymère à base de REFIOM : ainsi le MIOM dans un géopolymère n'est pas plus résistant vis-à-vis des changements de pH du lixiviat. Le MIOM contient de très petites quantités de métaux lourds, ce qui peut contribuer à diluer la concentration en métaux lourds lorsque le MIOM est incorporé. A noter que les analyses ICP-AES des lixiviats des échantillons de géopolymères à base de MIOM ne révèlent aucune présence de Pb ni de Cd.

La Figure V-5 compare aussi le type de séchage. On s'aperçoit que lorsque un seul type de déchet est présent le séchage à l'étuve conduit à un pH ~10% plus élevé, alors que pour un mélange MIOM + REFIOM, le séchage en étuve diminue le pH de ~7%. Si on cherche les plus petites variations possibles pour le pH (car si le pH varie plus, cela peut signifier qu'il y a plus d'interactions entre le matériau et la solution de lixiviation, et donc un risque potentiellement plus

fort d'avoir des éléments toxiques libérés dans la solution), alors on pourrait dire qu'une solution favorable serait d'ajouter le MIOM au REFION avant un chauffage en étuve pour limiter les variations de pH. Nous n'observons pas de corrélations entre les variations de pH et la nature des déchets présents dans l'échantillon, qu'ils soient uniques (REFION ou MIOM) ou mélangés (REFION et MIOM). La seule tendance est celle présentée plus haut – favorable de mélanger les déchets et de les sécher en étuve – en termes de variation pH.



GPF1 – 100 REFION, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPF2* – 100 REFION, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPF5* – 30 REFION/ 70 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPF6* – 30 REFION/ 70 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPF26* – 100 REFION nettoyé, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPF30* – 100 REFION nettoyé, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPB34* – 100 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPB38* – 100 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2

Figure V-5 : Graphique du pH des lixiviats des différents échantillons à base de REFION et/ou MIOM

Après l'influence de l'ajout de MIOM dans les géopolymères fabriqués à partir de REFION, nous avons essayé de déterminer l'influence du calcin (taux de calcium diminuant dans le système avec l'ajout du calcin). Il faut mentionner que dans cette expérimentation, nous avons travaillé avec le REFION provenant de France (GPC79-GPF89). D'abord, nous avons comparé l'échantillon GPC78 avec le calcin brut passé au TCLP : ce dernier (calcin brut seul) avec un pH de 3,41 serait un peu plus résistant que le calcin incorporé dans la matrice de géopolymère (pH = 4,29). Cela peut s'expliquer par la solution hautement basique qui est ajoutée pour faire du calcin un géopolymère. Les deux formes de calcin gardent un lixiviat dans une gamme de pH acide ce qui pourrait signifier une bonne résistance du calcin à la lixiviation. Dans la Figure V-6 est présenté un graphique qui montre très clairement la corrélation du pH avec la quantité de calcin ajouté. Plus le calcin est présent, plus le pH s'approche d'un pH de solution acide. La courbe rouge correspondant au séchage à l'étuve suit quasiment la courbe bleue (séchage à la température ambiante). Pour un taux de calcin inférieur à 40 poids%, le séchage à l'étuve conduit

à des pH moins élevés, donc plus favorables. Pour des taux de calcin supérieurs à 40 poids%, le séchage à température ambiante est un peu plus favorable.

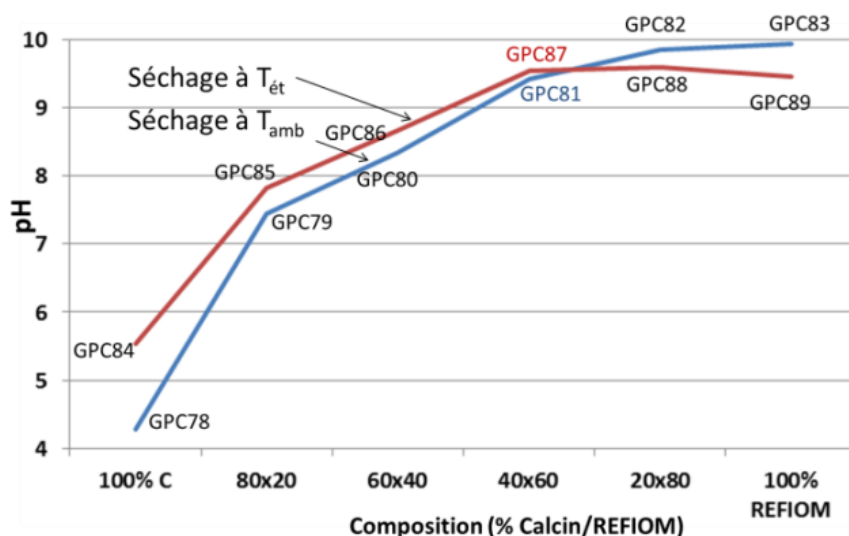
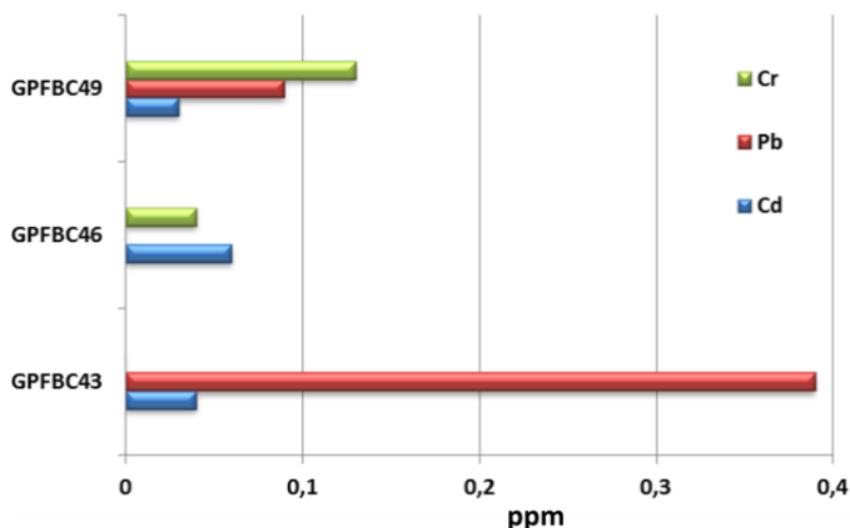


Figure V-6 : Influence du calcin ajouté au REFIOU sur le pH de lixiviat (% massiques).

Trois différentes proportions des différents déchets bruts (REFIOU, MIOM et calcin) ont été évaluées, en fonction des métaux lourds relâchés dans le lixiviat et analysés par ICP-AES.



GPFBC43 – 45 REFIOU/45 MIOM/10 Calcin ; GPFBC46 - 40 REFIOU/40 MIOM/20 Calcin ; GPFBC49 - 35 REFIOU/35 MIOM/30 Calcin ; L/S= 1,2 ; séchage T ambiante

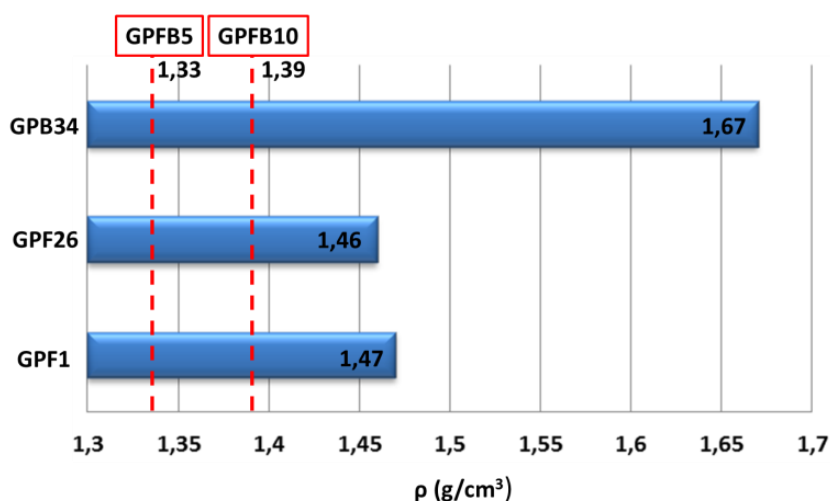
Figure V-7 : Quantités de métaux relâchés dans le lixiviat des géopolymères à base de mélange des trois déchets bruts (REFIOU, MIOM, calcin)

Sur la Figure V-6 sont indiquées les quantités détectées qui sont toutes inférieures aux limites permises (normes test TCLP). La quantité de chrome relâché semble augmenter avec la quantité croissante de calcin. Au contraire, le plomb marque une diminution significative avec une plus importante concentration de calcin. L'ajout de calcin ne montre aucune influence

significative sur le taux de cadmium relâché. Le meilleur compromis semble atteint pour l'échantillon intermédiaire GPFBC46 avec un relâchement modéré des 3 métaux toxiques, si on considère la somme des quantités de métaux lourds relâchés (~0,1 ppm en tout).

1.4. Propriétés physiques

Pour comparer les propriétés physiques, nous avons regroupé les échantillons en trois familles. D'abord, nous regardons les géopolymères fabriqués seulement à partir d'un type de déchet (REFIOM ou MIOM). Sur la Figure V-7, nous voyons clairement que la masse volumique des échantillons à base de REFIOM (GPF1 et GPF26) est inférieure de 12% à celle de l'échantillon à base de MIOM (GPB34). La relativement grande densité des MIOM justifie le choix de leur ajout au REFIOM afin d'avoir les plus grandes densités, ce qui a priori peut conduire à une meilleure résistance mécanique. La densité du géopolymère à base de calcin (GPC78) est 44,2% supérieure à la densité de l'échantillon à base de REFIOM (GPF1). Cette conclusion reste sujette à vérification, car l'échantillon GPC78 n'a pas été synthétisé avec le même rapport L/S (0,63).



GPF1 – 100 REFIOM ; *GPFB5* - 30 REFIOM/70 MIOM ; *GPFB10* - 50 REFIOM/50 MIOM ; *GPF26* - 100 REFIOM nettoyé ; *GPB34* -100 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2

Figure V-8 : Masse volumique des différents échantillons à base de REFIOM ou MIOM

L'autre observation faite concerne l'échantillon à base de REFIOM nettoyé (GPF26). Nous voyons que la densité est presque identique pour le REFIOM sans aucun traitement (GPF1) : ainsi le nettoyage ne semble pas modifier la densité. Jusqu'ici, nous avons comparé les échantillons séchés à température ambiante. En nous concentrant sur l'influence de la composition initiale des échantillons séchés à l'étuve, nous ne retrouvons pas les mêmes résultats. La masse volumique des échantillons à base de REFIOM (GPF1 et GPF2) reste sans changement, alors que celle des échantillons à base de de REFIOM nettoyé (GPF26 et GPF30) a

monté fortement avec le durcissement par séchage en étuve. Le REFION nettoyé est peut-être moins sec que REFION brut et donc le séchage en étuve a une plus grande influence sur la densité du géopolymère à base de REFION nettoyé. La densité des géopolymères à base de MIOM (GPB34 et GPB38) a augmenté lorsque séchés en étuve. Les explications possibles des différences observées dans les résultats sur les géopolymères sont précisées dans la partie suivante.

Les échantillons contenant en même temps des REFION et des MIOM présentent des densités plus faibles que pour les échantillons à base d'un seul type de déchet. Sur le graphique Figure V-7, nous avons représenté deux barres (GPFB5 : 70% MIOM et GPFB10 : 50% MIOM) pour montrer l'influence de l'ajout de MIOM. En augmentant la proportion de MIOM de 50 à 70 poids%, on observe une augmentation de la densité de seulement 5%. Cette faible augmentation ne nécessite sans doute pas d'augmenter la quantité de MIOM dans le mélange dans de telles proportions.

Enfin, nous essayons d'évaluer l'influence du calcin sur la masse volumique de la matrice. Dans la série GP9, nous avons regardé l'influence de l'ajout du calcin au REFION en utilisant un petit rapport L/S mais suffisant pour que le mélange puisse être versé dans les moules. Sur la Figure V-9, nous voyons l'augmentation de la densité liée à l'augmentation de la part de calcin. En ajoutant le calcin, la teneur en silicates dans le système géopolymérique est augmentée et le processus de polymérisation est probablement favorisé. Nous supposons que le géopolymère est formé par la polycondensation qui, en cas de concentration suffisante de silicium, conduit à la densification de la matrice. C'est-à-dire que, sans traitement thermique, l'ajout du calcin est favorable à l'augmentation de la masse volumique des géopolymères. Pour chaque augmentation de 20% de la masse de calcin, la densité monte de 8-12%. Dans le cas du séchage en étuve, la tendance est similaire.

La porosité et le coefficient d'absorption d'eau sont corrélés à la densité. Quand la densité diminue, la porosité augmente assez régulièrement. Nous avons eu des soucis avec les échantillons à base de 100% de REFION (GPF83 et GPF89). Ils se sont décomposés pendant la mesure de la porosité. En ajoutant 20 poids% de calcin (GPFC82 et GPFC88), la porosité a été mesurable bien que très élevée. Le passage à 40 poids% de calcin a été accompagné d'une diminution de la porosité. Pour le reste de cette série, pour chaque 20% supplémentaire de calcin, la porosité diminue de 11-14%. La porosité diminue donc nettement quand on augmente la proportion de calcin et quand on sèche les échantillons en étuve.

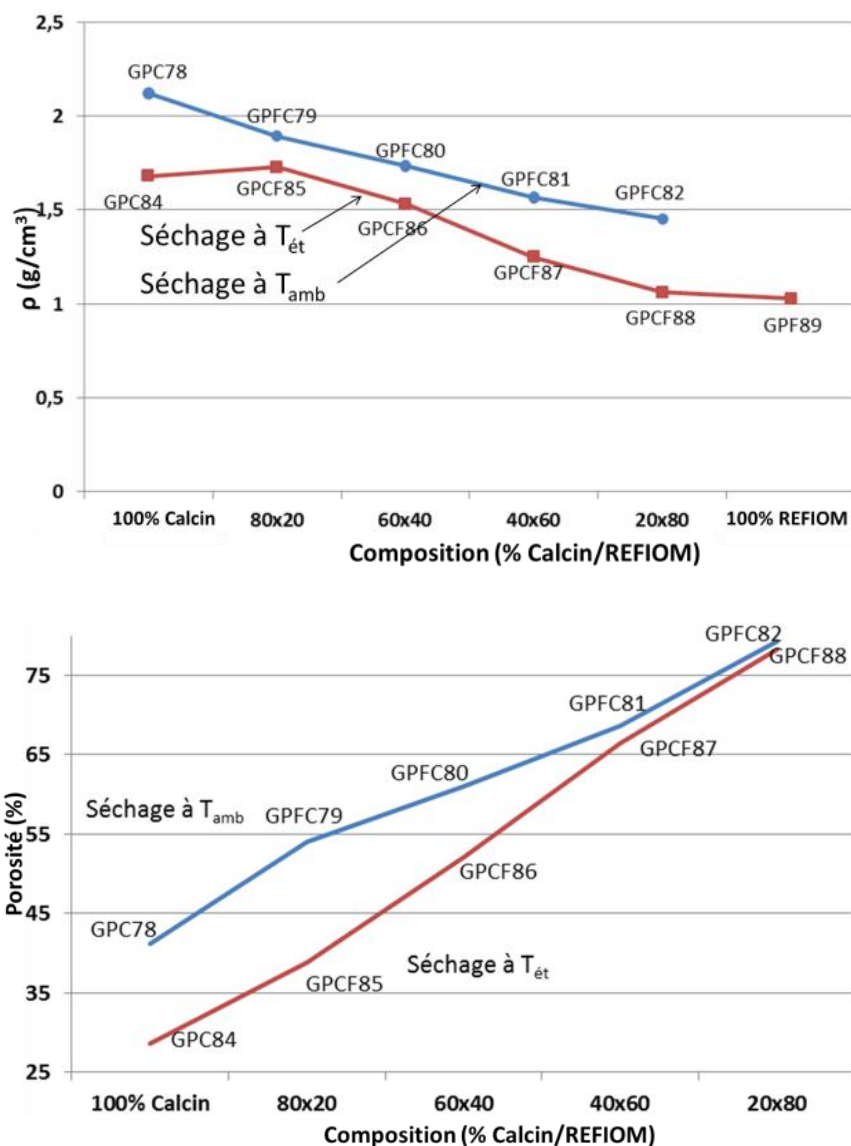
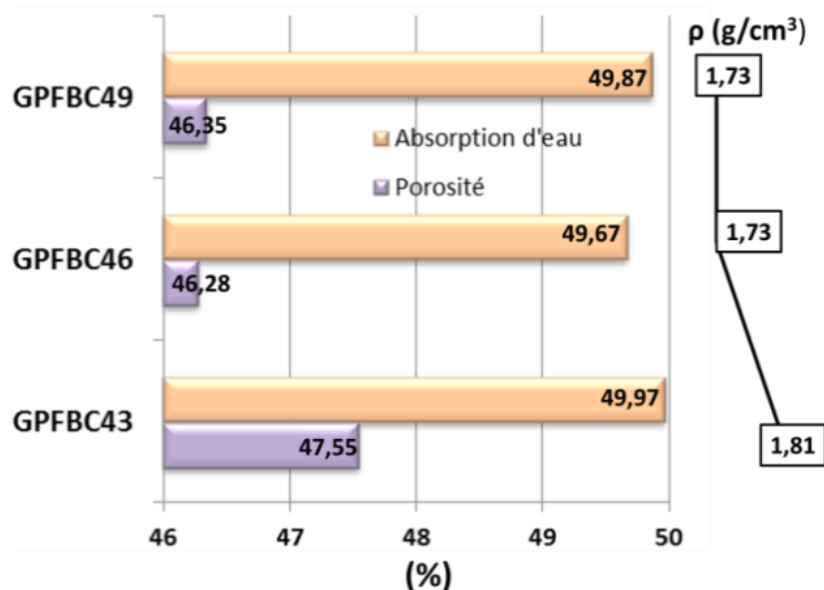


Figure V-9 : Évolution de la masse volumique et de la porosité avec l'ajout de calcin

Une série d'échantillons est à base de mélange de REFIOM, MIOM et de calcin (série GP6, voir Tableau V-1). Ici, nous avons observé une densité plus importante qu'avec un géopolymère à base de MIOM seul. Il est intéressant de remarquer que l'ajout de calcin a un peu diminué la densité ou l'a laissée inchangée. Sur la Figure V-10 est montrée l'évolution de la porosité et du coefficient d'absorption d'eau qui sont restés pratiquement inchangés avec la quantité croissante de calcin. Nous observons une diminution de l'ordre de 0-3%. Nous voyons qu'il n'y a pas de relation claire entre la densité, la porosité et l'absorption d'eau.



GPFBC43 – 45 REF/45 MIOM/10 Calcin ; *GPFBC46* - 40 REF/40 MIOM/20 Calcin ; *GPFBC49* - 35 REF/35 MIOM/30 Calcin ; L/S= 1,2 ; séchage T ambiante

Figure V-10 .: Valeurs de la porosité, de l'absorption d'eau et de la masse volumique dans les géopolymères à base de mélange des trois déchets bruts

Nous avons également essayé de montrer une relation entre les éléments chimiques (SiO_2 , Al_2O_3 et CaO) et les différentes tendances des échantillons. Dans le Tableau V-4 sont indiquées les quantités massiques (g) de chaque oxyde calculées à partir de la composition initiale de chaque échantillon de GP9, en englobant un mélange de REF/MIOM et de calcin avec la solution alcaline.

Le composant qui varie le plus est SiO_2 . L'échantillon qui contient le plus de silicium présente une porosité moins élevée et elle est plus homogène et plus structurée. Au contraire, le système qui a le taux de SiO_2 le moins important possède une porosité plus importante et des propriétés physiques dans l'ensemble moins performantes. Le changement de composition concerne aussi les taux de CaO , Al_2O_3 ou H_2O , mais les variations restent très faibles.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O
GPC78 (100% Calcin)	7,56	0,27	0,38	0,32	4,05
GPFC79 (20% REF/MIOM et 80% Calcin)	7,38	0,37	0,79	0,3	3,86
GPFC80 (40% REF/MIOM et 60% Calcin)	6,97	0,47	1,19	0,25	3,34
GPFC81 (60% REF/MIOM et 40% Calcin)	6,75	0,59	1,6	0,25	3,26
GPFC82 (80% REF/MIOM et 20% Calcin)	6,5	0,66	2	0,23	3,08
	6,42	0,76	2,42	0,265	3,61

Tableau V-4 : Compositions en masse des oxydes dans la série GP9 (en g) calculées à partir de la composition initiale de l'ensemble (déchets avec solution alcaline)

2. Influence du rapport liquide/solide (en masse)

L'influence de la quantité de solution alcaline sur la microstructure et sur les propriétés n'est jusqu'à aujourd'hui pas totalement clarifiée. Dans la majorité des études (Fernandez-Jimanez et al., 2004 ; Duxson et al., 2007 ; Ma et al., 2013), nous ne retrouvons pas les raisons du choix de la valeur du rapport L/S (liquide/solide). Dans certaines études (Rickard et al., 2012), nous apprenons qu'ils respectent telle proportion afin que le mélange soit façonnable. Dans l'étude présentée ici, nous avons suivi les travaux du prof. T.W. Cheng (NTUT, Taiwan), qui a obtenu les meilleurs résultats avec une solution alcaline en rapport massique L/S autour de 1,2 (Cheng et al., 2011). C'est la quantité qui est nécessaire pour que le mélange soit malléable et la quantité de liquide la moins importante pour favoriser la densification. Malgré tout, nous avons essayé de changer le rapport L/S dans la série des échantillons GP3, ainsi que dans les mélanges de REFION de France / calcin dans la série des échantillons GP9.

2.1. Caractérisation de la microstructure

Lors des synthèses des échantillons dans la série GP3, nous avons fait varier seulement le rapport liquide/solide. Du point de vue de la surface, nous n'avons remarqué aucune anomalie ou différence dans les échantillons qui sont apparus assez homogènes d'aspect. Tous les échantillons ont réussi à durcir après 24h avec seulement de petits gonflements évoqués dans la partie 4.1.1.

Nous avons réalisé une exploration qualitative de la série GP9, dans laquelle nous avons observé l'influence de la composition et du rapport de la partie de déchets solides avec la solution alcaline. Au Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) en France, nous avons réalisé que, lorsque nous mélangeons le REFION de France avec du calcin, il est possible de diminuer la partie liquide sans perdre l'aspect malléable de la pâte (série GP9). Pour chaque proportion de REFION et de calcin, nous avons donc adapté l'ajout de la solution alcaline. La tendance a été suivante : la proportion de liquide a été augmentée en rapport avec la diminution de la part de REFION. Autrement dit, l'ajout de calcin semble exiger davantage de liquide. A noter aussi que la surface est moins homogène quand nous avons abaissé la quantité de liquide (et donc augmenté la part de REFION). Nous avons observé qu'un durcissement plus long et plus difficile s'accompagne souvent d'irrégularités de surface du géopolymère final. Le durcissement est plus long lorsque le mélange est dominé par le REFION, nous attribuons plus ce fait aux variations des taux de silicates (relativement aux taux de calcin) (cf. Chapitre V.1.1).

Avec cette étude on peut trouver le rapport optimal entre liquide et solide pour une composition de déchets donnée, afin d'obtenir le meilleur durcissement.

2.2. Résistance chimique

Les tests de lixiviation montrent que les géopolymères GP3 synthétisés avec des rapports L/S de 1 et 1,2, peuvent immobiliser efficacement le Cd et le Pb présents dans les déchets bruts. Le cadmium est resté non détecté pour les deux rapports L/S et pour les différents traitements thermiques.

Pour les géopolymères de la série GP3 sans traitement thermique (GPFB15 à GPFB19) à base de REFION et MIOM, le rapport L/S = 1 semble être plus favorable pour immobiliser le Pb que le rapport L/S = 1,2. En regardant la Figure IV-10, et les échantillons traités thermiquement, le rapport 1,2 est le plus efficace pour l'immobilisation du plomb. Néanmoins la différence n'est pas significative, car nous restons sous la limite réglementaire des 5 ppm pour le plomb.

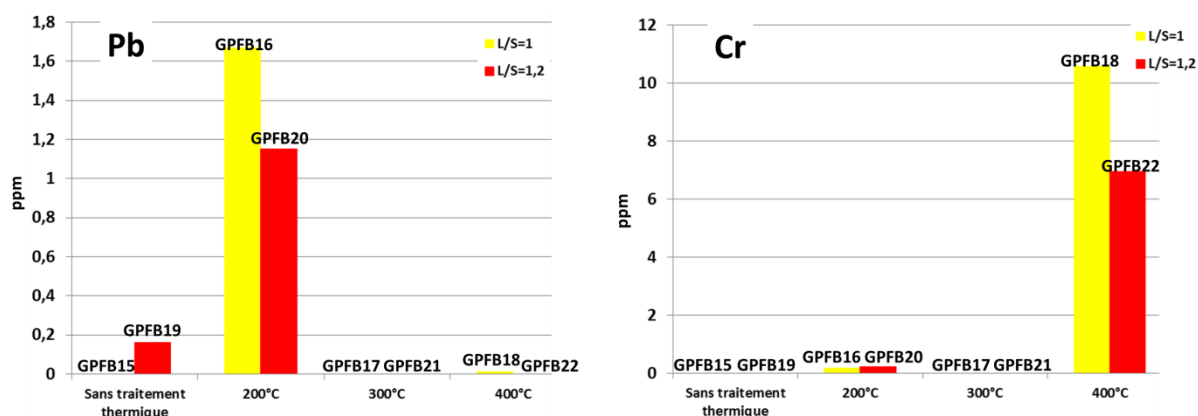


Figure V-11 : Quantités de métaux lourds relâchés dans le lixiviat de certains géopolymères de la série GP3.

Cependant, le taux de chrome n'a pas été influencé par le rapport L/S sauf pour le traitement thermique à 400°C où nous nous observons que le chrome est très fortement relâché. Il y a probablement une température limite au-delà de laquelle l'oxydation du chrome est généralisée dans le géopolymère et pourrait donc être observée indirectement par le taux de chrome relâché après test de lixiviation. Cela est probablement causé par l'oxydation du Cr^{3+} vers Cr^{6+} (Concise encyclopedia chemistry, 1994) qui semble être plus soluble. L'échantillon avec ce rapport L/S = 1,2 ne relâche au maximum que 7 ppm de Cr ce qui fait malgré tout une immobilisation très forte au regard de la valeur de 281 ppm de chrome qui a été libéré au cours du test TCLP réalisé sur le REFION brut.

La différence entre les comportements du plomb et du chrome observés dans les échantillons, pourrait s'expliquer par les différences de leur incorporation dans la matrice géopolymériques ou par l'inhomogénéité des déchets bruts. Aujourd'hui, aucune recherche n'a expliqué un phénomène similaire.

Il est important de rappeler que le comportement à la lixiviation des métaux lourds est également influencé par la quantité de métaux lourds présents dans les déchets bruts. Comme, il n'y a pas beaucoup de Cd et de Pb au contraire du Cr dans les déchets bruts utilisés ici, il n'est pas surprenant de ne retrouver aucune trace de Cd et des quantités insignifiantes de Pb.

Dans le cadre de l'efficacité contre l'attaque acide, nous suggérons d'appliquer le rapport L/S correspondant à 1,2, car sauf exceptions il donne les meilleurs résultats notamment lorsque le géopolymère est traité thermiquement. Nous avons gardé cette valeur pour les autres échantillons en général. Si l'échantillon ne subit pas de traitement thermique, il est préférable d'appliquer le rapport L/S = 1, cela en plus diminue le coût de la synthèse du géopolymère, car la partie liquide est chère par rapport à la partie solide.

2.3. Propriétés physiques

Afin de comparer certaines propriétés physiques, les échantillons du groupe GP3 et GP9 ont été étudiés. Les géopolymères obtenus ont été analysés par la poussée d'Archimède ou classés selon l'échelle de Mohs.

Sur la Figure V-12, la densité semble plus élevée pour les échantillons avec un rapport L/S = 1,2. Cette augmentation de densité avec la proportion de liquide pourrait être liée à la porosité et à l'absorption d'eau qui baisse avec l'augmentation de la partie liquide.

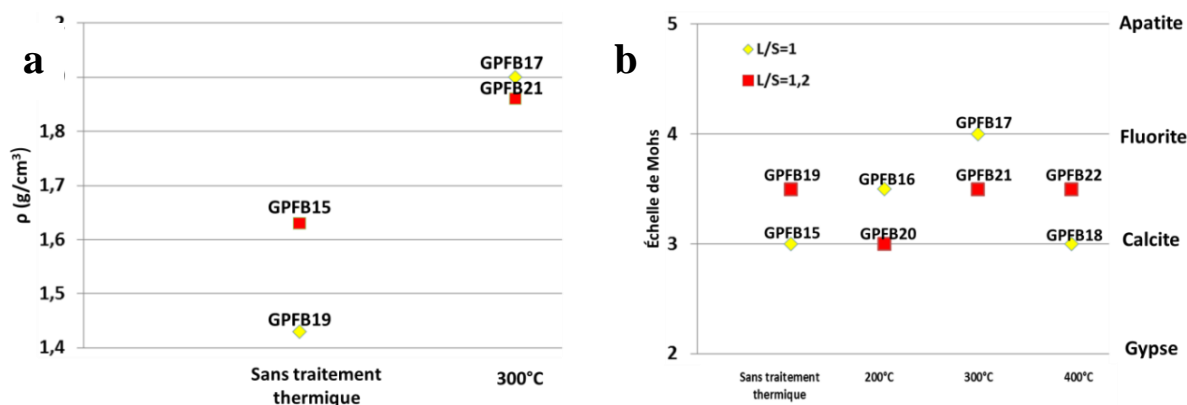


Figure V-12 : a) Masse volumique des échantillons GP3 ; b) Dureté des échantillons GP3

La dureté Mohs des échantillons GP3 (Figure V-12 b) est caractérisée par une résistance des surfaces entre la calcite (3) et la fluorite (4). La plus grande valeur est obtenue pour l'échantillon GPFB17 avec un traitement thermique à 300°C et un rapport L/S=1. En outre, la dureté ne semble pas varier avec le traitement thermique subi.

Ce phénomène peut être en effet très bien observé à partir des résultats du groupe GP9. Sur la Figure V-13 est représenté le rapport liquide/solide en fonction de la masse volumique et de la porosité. L'augmentation de la densité accompagne la baisse de porosité. Des quantités

faibles de composants liquides provoquent une porosité plus élevée et donc une densité plus faible. Il est possible que le système pauvre en solution alcaline ne réagisse pas complètement, car l'hydroxyde de sodium n'est pas en quantité suffisante pour la dissolution des composants présents dans les déchets. Et ceci aurait pour effet des réactions incomplètes pour la synthèse des géopolymères qui seraient alors plus poreux et de plus faible densité.

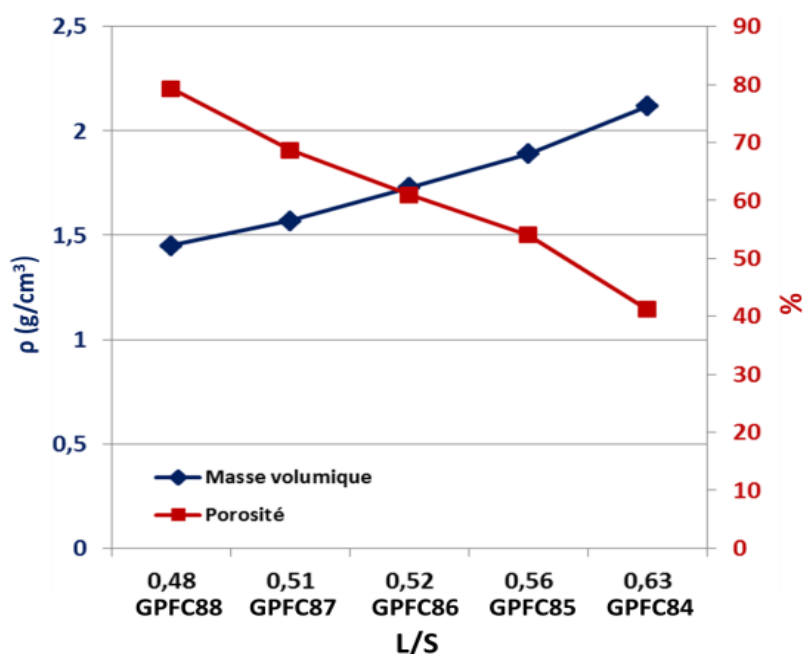


Figure V-13 : Évolution de la masse volumique et de la porosité selon le rapport L/S pour les échantillons de la série GP9.

Quand nous appliquons un traitement thermique à 300°C pour l'échantillon GPFB17 avec un rapport L/S = 1, on obtient une masse volumique supérieure de 2,2% par rapport à celle de l'échantillon GPFB21 avec un rapport L/S = 1,2. En raison de cette différence négligeable, la proportion de L/S optimale pour les échantillons à base de REFION et MIOM est choisie à 1,2. En ce qui concerne les mélanges avec du calcin prédominant par rapport au REFION, il est possible d'ajuster la proportion L/S au minimum pour obtenir la viscosité permettant le placement du mélange dans les moules, sans que la masse volumique et la porosité soient défavorisées.

Dans la littérature, nous trouvons des résultats qui indiquent que plus la proportion de liquide est grande meilleures sont les propriétés mécaniques (Tho-in et al., 2012).

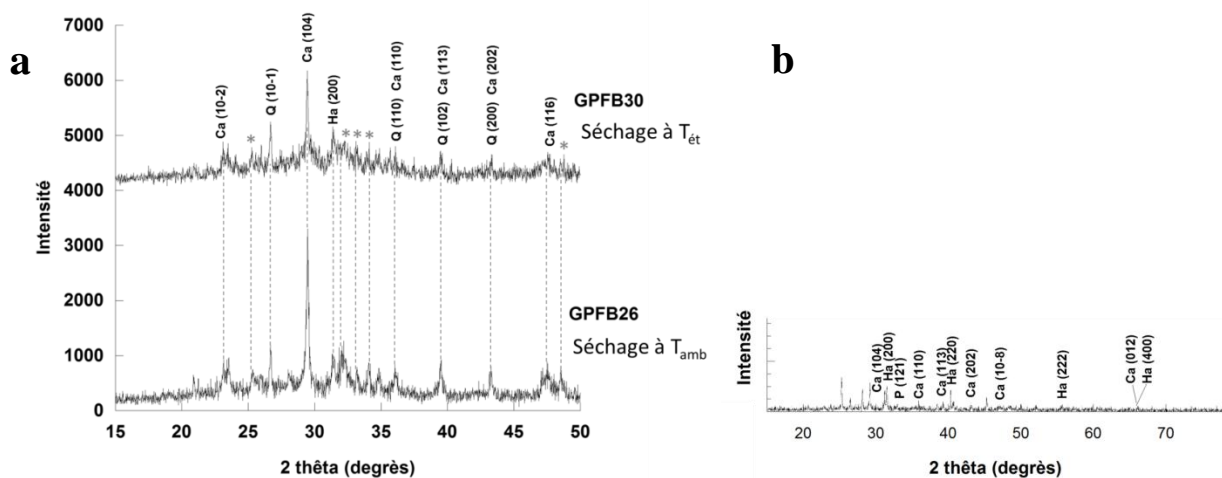
On a en effet observé dans cette étude que plus le rapport L/S est grand, plus faible est la porosité et plus grande est la densité, ce qui confère a priori au matériau une très grande résistance mécanique.

3. Influence du type de séchage

Pour mieux comprendre l'influence de la température pendant le durcissement des géopolymères, nous avons synthétisé plusieurs échantillons avec différentes proportions de REFION (de France ou Taiwan), de MIOM (de Taiwan) et/ou de calcin (de Taiwan). Pour chaque type d'échantillon, nous avons créé deux pièces identiques, une a été séchée à température ambiante tandis que l'autre a été séchée en étuve.

3.1. Caractérisation de la microstructure

La microstructure est analysée par DRX. Sur la Figure IV-13 sont superposés des clichés de diffraction obtenus sur deux échantillons identiques du point de vue de leur composition, mais qui ont subi un séchage différent. En bas, il y a un échantillon à base de REFION nettoyé obtenu après synthèse à température ambiante (GPF26) et en haut l'échantillon séché en étuve (GPF30). Pour les deux séchages, la croissance de la partie amorphe par rapport au cliché du REFION pur, est évidente. Cependant la majorité des pics dus à des structures cristallines restent apparents. Nous voyons que les intensités sont plus fortes pour un séchage préalable à température ambiante. La cristallinité de la matrice semble être en relation avec la vitesse à laquelle durcit l'échantillon. Ainsi, les réactions rapides entre la solution alcaline et le REFION, qui ont été réalisées en étuve, ne laissent pas le temps à la croissance des cristaux. Dans ce cas-là, le géopolymère à base de REFION séché à la température ambiante s'approche plus avec sa structure des zéolithes typiques qui eux sont bien cristallisés (Davidovits, 1979). Du point de vue de la caractérisation des phases minérales, nous retrouvons dans les deux échantillons les mêmes pics.



Ca (Calcite), Ha (Halite), Q (Quartz), P (Péronskite)
GP26 - 100 REFION nettoyé, séchage T ambiante ; **GP30** - 100 REFION nettoyé, séchage T étuve, L/S= 1,2

Figure V-14 : Cliché de diffraction de rayons X a) sur GPFB26 et GPFB30 (Série GP4) b) REFION Taiwan (intensité non proportionnelle)

Pour le groupe d'échantillons GP9 par lequel nous avons fait varier les proportions de REFION et de calcin, nous avons pu étudier l'influence des deux types de séchage, à 20°C et 100°C, sur le durcissement. Nous avons choisi d'appliquer 100°C, car une température en étuve supérieure à 100°C peut causer des craquements et détériorer les propriétés mécaniques des géopolymères.

Après la synthèse, les échantillons sont mis en étuve ou laissés à température ambiante, le degré de durcissement et déformabilité de surface a été observé et comparé après 24 heures et 96 heures. La Figure V-15 présente des photos de tous les échantillons pris 10 jours après leur synthèse.

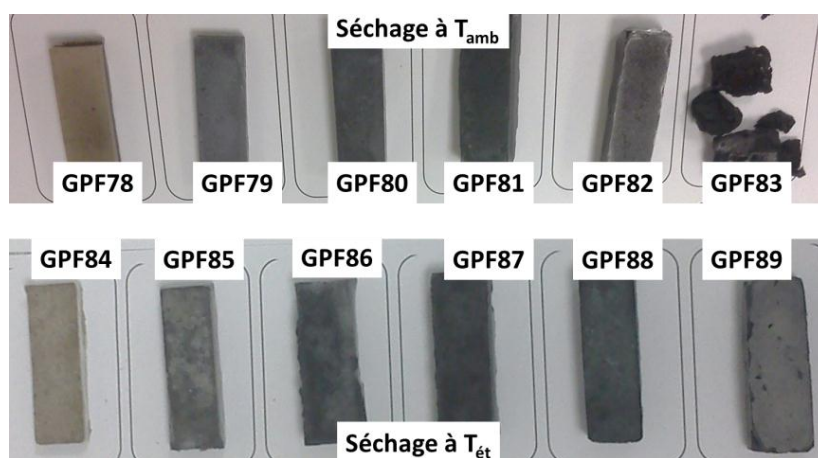


Figure V-15 : Photos des géopolymères GP9 après 96h

D'abord, nous avons déterminé l'influence du type de séchage sur l'échantillon à base de 100 poids% de REFION provenant de France. Après 24h, il y avait une différence significative entre l'échantillon séché en étuve (GPF89) et l'échantillon séché à la température ambiante (GPF83). GPF83 n'était pas complètement durci et a une surface brillante avec une couleur très foncée. L'échantillon GPF89 a un aspect plus compact avec une couleur grise et avec beaucoup des petits cratères sur la surface. Après 96 heures, l'échantillon GPF89 est complètement dur. Au contraire, le GPF83 n'était pas complètement sec même après 10 jours de séchage. La surface semble très robuste, mais l'ensemble de l'échantillon semble être assez fragile. En effet la Figure V-15 montre que l'échantillon s'est décomposé en plusieurs petites parties, à cause de son manque de plasticité, il n'a pas été possible de le démouler proprement. Ce manque de résistance mécanique a été confirmé pendant la détermination des propriétés physiques où l'échantillon s'est décomposé après avoir été trempé dans l'eau.

Avec l'ajout de calcin, la surface des échantillons est devenue plus inhomogène avec des petites parties reflétant la lumière qui après 96h, ressemblent à des fines couches de verre. Cependant, les petits cratères ont tendance à diminuer en taille et en nombre, avec l'ajout de

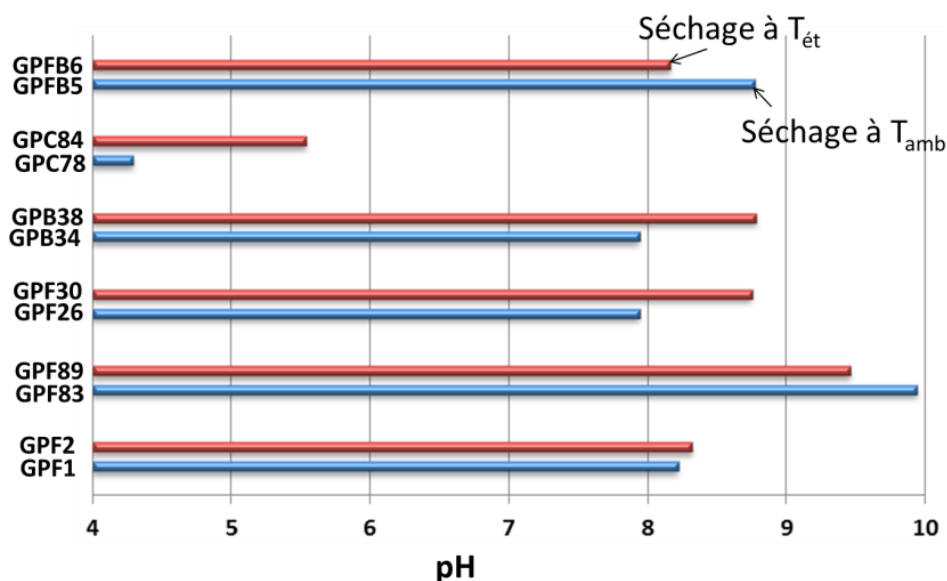
calcin. Les échantillons dans lesquels domine le REFION par rapport au calcin (GPFC81, GPFC82, GPFC87 et GPFC88) ne semblent pas être vraiment influencés par la température appliquée après la synthèse. Quand la quantité de calcin dépasse celle de REFION, nous voyons que les échantillons sont assez hétérogènes en coloration et en texture. En 24h, les échantillons ont paru plus résistants que GPF83 et GPF89, avec des petites taches noires plus marquées que pour GPFC79 et GPFC85. Les taches noires représentent les parties de REFION qui à l'état pur ont une couleur très foncée. La couleur claire est prédominante, car c'est celle du calcin. La seule différence entre l'étuve et la température ambiante est visible après 4 jours c'est-à-dire au moment où les échantillons sont déjà durcis. Cela indique que les réactions ne durent pas seulement quelques heures comme ce qui est indiqué dans plusieurs articles (Davidovits, 1988 ; Jaarsveld et al., 2002). À température ambiante, les taches noires sont plus concentrées au centre et clairsemées vers les côtés alors que dans le cas de l'étuve, nous voyons sur le Figure V-15 que les taches sont irrégulièrement réparties. En termes d'homogénéisation, le séchage en étuve est favorable, car l'échantillon est durci avant le déplacement des parties de REFION vers le centre de l'échantillon.

L'échantillon à base uniquement de calcin a durci assez vite. Après une journée, il a semblé presque durci indépendamment du type de séchage. La surface était très lisse avec une teinte type marbre. Après quatre jours, aucun changement n'est visible pour les deux échantillons sauf la couleur (GPC78 et GPC84). La surface est toujours homogène avec des minuscules surfaces reflétant la lumière. Les deux échantillons sont complètement durs. La couleur est plus claire en utilisant l'étuve. Cela est appliqué aussi pour le cas des échantillons avec 100% REFION. Nous voyons que pendant la production de géopolymère à base de calcin pur, la température de séchage ne joue pas de rôle pour le durcissement.

Nous avons trouvé que l'augmentation de la température de réaction augmente la dissolution des précurseurs, donc le taux de polycondensation et accélère le durcissement de l'échantillon à base de REFION séché en étuve. Cependant, nous ne pouvons pas évaluer le degré de polymérisation. Le séchage en étuve d'un géopolymère avec une majorité de REFION, permet d'avoir un durcissement plus rapide. Au contraire, il est préférable de sécher à température ambiante l'échantillon à base de calcin d'un point de vue du durcissement. De plus le séchage à l'ambiante est moins coûteux et donc économiquement préférable. Si nous souhaitons différer le durcissement du géopolymère, il est conseillé d'augmenter le taux de REFION et de le laisser sécher à température ambiante.

3.2. Résistance chimique

En ce qui concerne la tendance du pH après le test TCLP (Figure V-16), on voit vraiment l'influence des déchets basiques sur le pH final de la solution de lixiviation : en effet, quand seul le calcin est présent (GPC84 et GPC78), ce sont les seuls cas où la solution reste acide.



GPF1 – 100 REFIOm, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPF2* – 100 REFIOm, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPFB5* – 30 REFIOm/70 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPFB6* – 30 REFIOm/70 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPF26* – 100 REFIOm nettoyé, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPF30* – 100 REFIOm nettoyé, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPB34* – 100 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPB38* – 100 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPC78* – 100 Calcin, séchage T ambiante, L/S= 0,63 ; *GPC84* – 100 Calcin, séchage T étuve, L/S= 0,63 ; *GPC83* – 100 REFIOm, séchage T ambiante, L/S= 0,56 ; *GPC89* – 100 REFIOm, séchage T étuve, L/S= 0,56

Figure V-16 : Graphe du pH des lixiviats de différents échantillons à base de REFIOm et/ou MIOM et/ou calcin

L'absence de Pb et de Cd dans la solution lixiviée (séries GP3 et GP4) a montré une capacité et une efficacité d'immobilisation de ces métaux dans la structure des géopolymères. Nous supposons que les métaux lourds semblent être bien intégrés, car les valeurs sont inférieures aux limites admissibles (Cd : 1ppm ; Pb : 5ppm).

Cependant, nous avons enregistré des valeurs de chrome plus élevées que les normes (Cr : 5 ppm) après le traitement thermique et des valeurs croissantes avec l'augmentation de température (Figure V-17). Pour les géopolymères à base de REFIOm nettoyé (GPF26 à GPF33), la quantité de chrome relâché est plus importante si l'échantillon est séché en étuve (GPF30 à GPF33). Avec le traitement thermique à 400°C, la tendance semble s'inverser et tourner en faveur du séchage en étuve. Les échantillons à base de MIOM (GPB34 à GPB41) ne montrent pas ce changement avec le traitement à 400°C et le séchage à température ambiante est en général préférable.

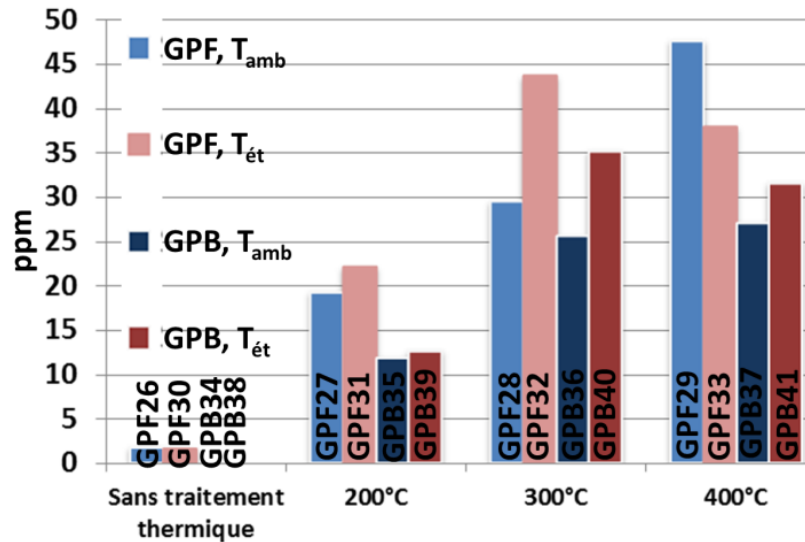


Figure V-17 : Quantités de chrome relâché dans le lixiviat des géopolymères à base de REFION ou MIOM (série GP4).

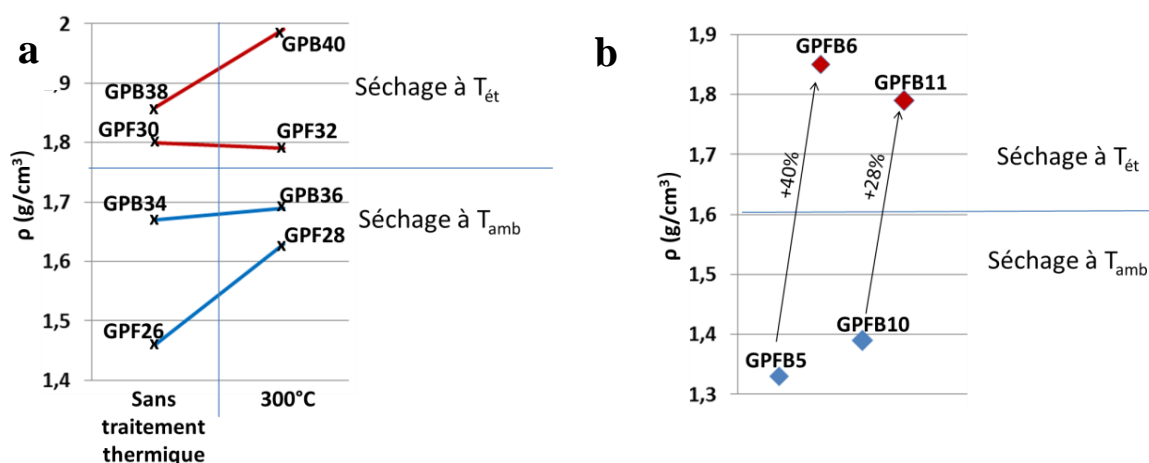
3.3. Propriétés physiques

En mesurant les propriétés physiques, nous nous apercevons que la première chose évidente est que les échantillons à base d'un seul déchet (MIOM ou REFION), ne suivent pas la même tendance en fonction du type de séchage. Les géopolymères à base de REFION de Taiwan (GPF1, GPF2) ne sont pas vraiment influencés par le type de séchage et la différence de densité est seulement de 1,4% en faveur du séchage à température ambiante. La porosité et l'absorption d'eau sont supérieures à 70%, suivant ainsi la tendance sur la densité. Il n'a pas été possible de comparer les géopolymères de REFION de France (GPF83, GPF89), car la mesure a avorté du fait de l'extrême fragilité des échantillons. Les échantillons à base de REFION nettoyé (GPF26, GPF30) donnent de meilleurs résultats lorsqu'ils sont séchés en étuve. La différence de densité est de 23,3% en faveur du séchage en étuve. Les échantillons de MIOM seul (GPB34, GPB38) suivent la tendance des échantillons à base de REFION nettoyé avec une masse volumique qui s'accroît de 11,4% ici encore en faveur du séchage en étuve.

Grâce aux traitements thermiques appliqués aux échantillons à base de MIOM (GPB36, GPB40) et à base de REFION nettoyé (GPF28), nous voyons que la densité après le traitement thermique augmente, mais elle varie selon le type de séchage. La Figure V-18 représente les courbes des échantillons sans traitement thermique et avec traitement thermique à 300°C pour les séchages en étuve et à température ambiante. Après traitement thermique, la densité des géopolymères à base de REFION nettoyé, séchés à la température ambiante montre de meilleurs résultats que les échantillons séchés en étuve (GPF32, GPF30) qui voient leurs densités inchangées après traitement thermique. L'évolution de la densité des géopolymères à base de MIOM est à l'opposé de ce que nous observons dans le cas des REFION. Nous voyons que le séchage en étuve et malgré le traitement thermique qui suit, reste la meilleure solution pour

atteindre une densité plus élevée. Pour les deux types d'échantillons (avec MIOM ou REFION) après le traitement thermique, les résultats d'un point de vue de la masse volumique, sont plus intéressants pour le séchage en étuve.

D'après les résultats obtenus sur GPF3 et GPF4, nous supposons que le traitement thermique autour de 800°C est la limite pour laquelle la densité des géopolymères à base de REFION nettoyé et séché à température ambiante va dépasser celle des échantillons séchés en étuve, et donc pour lesquels le séchage à température ambiante devient plus favorable. En effet pour les échantillons GPF3 et GPF4 où nous avons appliqué des températures de 1000°C, nous avons observé une densité plus grande pour l'échantillon séché à température ambiante. Cette conclusion doit être nuancée, car nous comparons des échantillons à base de REFION brut avec des échantillons à base de REFION nettoyé qui n'a pas les mêmes propriétés que le REFION brut.



GPFB5 - 30 REFION/70 MIOM, séchage T ambiante ; *GPFB6* - 30 REFION/70 MIOM, séchage T étuve ; *GPFB10* - 50 REFION/50 MIOM, séchage T ambiante ; *GPFB11* - 50 REFION/50 MIOM, séchage T étuve ; *GPF26* - 100 REFION nettoyé, séchage T ambiante ; *GPF28* - 100 REFION nettoyé, séchage T ambiante, 300°C ; *GPF30* - 100 REFION nettoyé, séchage T étuve ; *GPF32* - 100 REFION nettoyé, séchage T étuve, 300°C ; *GPB34* - 100 MIOM, séchage T ambiante ; *GPB36* - 100 MIOM, séchage T ambiante, 300°C ; *GPB38* - 100 MIOM, séchage T étuve ; *GPB40* - 100 MIOM, séchage T étuve, 300°C ; L/S= 1,2

Figure V-18 : Masse volumique des différents échantillons à base de REFION ou de MIOM (a) et à base de mélange de REFION et de MIOM (b), séchés à température ambiante ou à l'étuve

Si la partie solide des géopolymères est faite à partir d'un mélange de REFION et de MIOM, l'évolution de la densité est en faveur du séchage en étuve (Figure V-18). La différence la plus significative apparaît avec l'augmentation de la proportion de MIOM. Si nous remplaçons 70 poids% de la partie solide par le MIOM (GPFB6) et si l'échantillon est séché en étuve, nous obtenons une densité identique à l'échantillon à base seulement de MIOM (GPB38), ce qui est très prometteur. Si 50 poids% de MIOM est ajouté au 50 poids% de REFION (GPFB11), la diminution de la densité par rapport à GPB38 (100 poids% de MIOM) est seulement de 3,9%.

En revanche, le séchage à température ambiante est très désavantageux pour les deux proportions de mélange, car nous obtenons des densités inférieures aux géopolymères à base de REFION brut. La porosité et l'absorption d'eau suivent la tendance de la masse volumique (Figure V-9). Quand la masse volumique augmente, la porosité et l'absorption d'eau diminuent et alors nous nous attendons à obtenir de meilleures propriétés physiques. Du point de vue du séchage, il apparaît favorable d'utiliser une étuve.

Les échantillons réalisés à partir de REFION et de calcin montrent une densité croissante lorsque la proportion de calcin augmente (Figure V-13). Les valeurs obtenues favorisent le séchage à température ambiante en comparaison du séchage en étuve qui réduit systématiquement la densité (Figure V-9). Ce résultat est en corrélation avec le fait que les échantillons à base de REFION brut ou de calcin brut montrent de meilleurs résultats en les séchant à température ambiante (Figure V-9). Avant de mélanger les différents déchets bruts, nous recommandons de connaître la tendance des propriétés de l'échantillon de référence (c'est-à-dire de l'échantillon produit par un seul type de déchets solides). Pour diminuer la porosité, il est préférable de sécher les échantillons à l'étuve. En effet les pores sont créés quand l'air a été incorporé dans la pâte pendant le mélange initial des composants. Dans le cas du séchage à l'étuve, nous supposons que la grande partie des pores est de nature fermée et ils sont bien isolés de l'environnement externe, donc les échantillons montrent une porosité et une absorption de l'eau qui sont plus petites.

La dureté varie dans une gamme de 1 à 5,5 sur l'échelle de Mohs. Pour obtenir des valeurs plus élevées, le séchage en l'étuve est conseillé pour l'échantillon à base de tous les types de REFION (REFION de Taiwan, REFION de France, REFION nettoyé). Au contraire le géopolymère à base de calcin présente une dureté plus importante pour un séchage à température ambiante. Les échantillons réalisés à partir de MIOM ne changent pas de dureté selon le type de séchage. Tous les géopolymères à partir d'un mélange de REFION avec du MIOM ou du calcin, que nous avons pu comparer, présentent une plus forte dureté en cas de séchage à température ambiante.

4. Influence du traitement thermique

Dans la continuité des différents paramètres pouvant influencer les géopolymères, nous présentons ici l'impact du traitement thermique sur la synthèse et les propriétés des géopolymères. Selon les expériences précédentes (Figure V-12, Figure V-18), le traitement thermique densifie les matériaux ce qui peut amener au renforcement de leurs structures. Si la cristallisation devient plus importante avec le traitement thermique, les propriétés physiques et l'efficacité d'immobilisation pourraient être encore améliorées. Ce processus va nous permettre en outre de voir la résistance des géopolymères à haute température.

Le traitement thermique a été réalisé dans un four électrique avec des rampes de chauffage de 10°C/min, à partir de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Les échantillons ont été tenus aux différentes températures maximales pendant 60 min, puis lentement refroidis à température ambiante, à la vitesse de 2°C/min. Tous les échantillons ont ensuite été maintenus dans l'atmosphère du laboratoire jusqu'à la journée d'essais.

4.1. Caractérisation de la microstructure et de la minéralogie

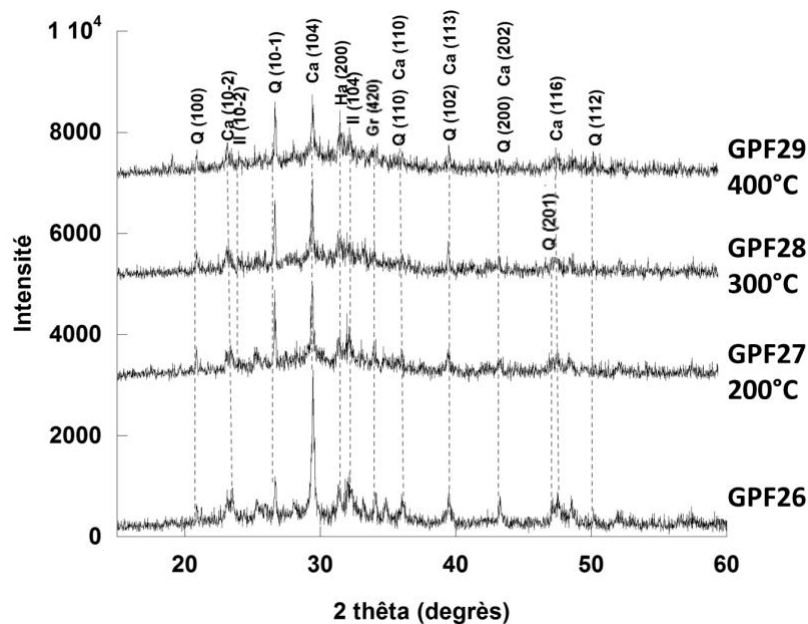
4.1.1. Diffraction des rayons X

Après traitement thermique sont apparues de légères rétractions de la forme des échantillons. Le retrait avec la température peut correspondre à une perte par évaporation de l'eau libre puis à une densification par frittage.

Sur la Figure V-19 on peut voir l'évolution structurale des géopolymères, à base de REFION nettoyé, qui ont été exposés à une température de 200 à 400°C. Le taux de cristallisation n'a pas changé sensiblement. Les échantillons contiennent une partie amorphe indépendamment du frittage. Ce qui change avec la température ce sont les intensités des pics des phases minérales. La principale phase correspond à la calcite [CaCO_3], comme dans le cas du REFION brut. L'intensité du pic principal de ce minéral a nettement diminué lorsque la température augmente (la diminution entre GPF26 et GPF29 est d'environ 50%). La plus grande différence s'est produite dès le traitement thermique à 200°C. A cette température l'intensité du pic principal de quartz [SiO_2] a un peu augmenté (à 200°C) puis reste inchangée à 300°C ou 400°C. La phase halite ne semble pas être influencée par le traitement thermique. La même tendance que pour la calcite est suivie par la phase ilménite [FeTiO_3] dont les pics en épaulement d'autres pics, voient leur intensité diminuer avec la température. Une des phases est probablement le grossulaire [$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$] dont les pics diminuent aussi en intensité avec l'augmentation de la température.

D'un point de vue général, nous pouvons différencier les pics individuels du fond plus facilement pour les échantillons qui n'ont pas subi de traitement thermique. Si cela signifiait que l'échantillon contient davantage de phases minérales à température ambiante, il est possible que ces phases soient de nature hydrate et qu'elles disparaissent lors du frittage.

Il faut noter que le type de séchage n'a pas d'influence et que nous présentons seulement les diffractogrammes pour le cas du séchage à température ambiante.



Ca (Calcite), Gr (Grossulaire), Ha (Halite), Il (Ilménite), Q (Quartz)

Figure V-19 : Clichés de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION, traités en température

Si nous analysons les échantillons à base de mélange de REFION et de MIOM (Figure V-20), nous ne voyons pas de tendance nette apparaître. La partie amorphe ne semble pas disparaître avec le traitement thermique, mais par contre la température en augmentant, semble entraîner des déplacements de pics qui tendent à se superposer.

Les deux principales phases sont l'halite [NaCl] et le quartz. En étudiant l'évolution de ces deux phases, nous nous apercevons que lorsque ce type de géopolymère est chauffé, des changements de structure apparaissent principalement à partir de 400°C. Ici, le quartz présente des pics plus intenses alors que l'halite reste présente avec à peu près les mêmes intensités. Certains pics du quartz voient leur intensité augmenter alors que d'autres diminuent. À plus de 400°C, une tendance inverse semble apparaître et à 1000°C les intensités, avec la phase majoritaire correspondant à l'halite, reviennent sensiblement à l'état initial c'est-à-dire celui de l'échantillon GPFB19 (sans traitement thermique). Les autres phases observées sont la gehlénite [$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$], l'ilménite, la magnétite [Fe_3O_4], la calcite et le grossulaire.

Les intensités des phases de calcite et ilménite diminuent après frittage au-delà de 400°C. Avec le traitement thermique, des phases peuvent se dissocier, se recombiner pour former d'autres phases. Kovalchuk et al. (2009) ont suggéré que la présence de sodium libre dans les géopolymères pourrait causer à faible température une fusion partielle et ce type de fusion locale pourrait contribuer à modifier, transformer et recombiner les phases minérales présentes. La phase de magnétite a très peu changé d'intensité avec la température. Le cas de la gehlénite est particulier, car son intensité serait plus grande dans l'échantillon sans traitement thermique et pour l'échantillon fritté à 1000°C.

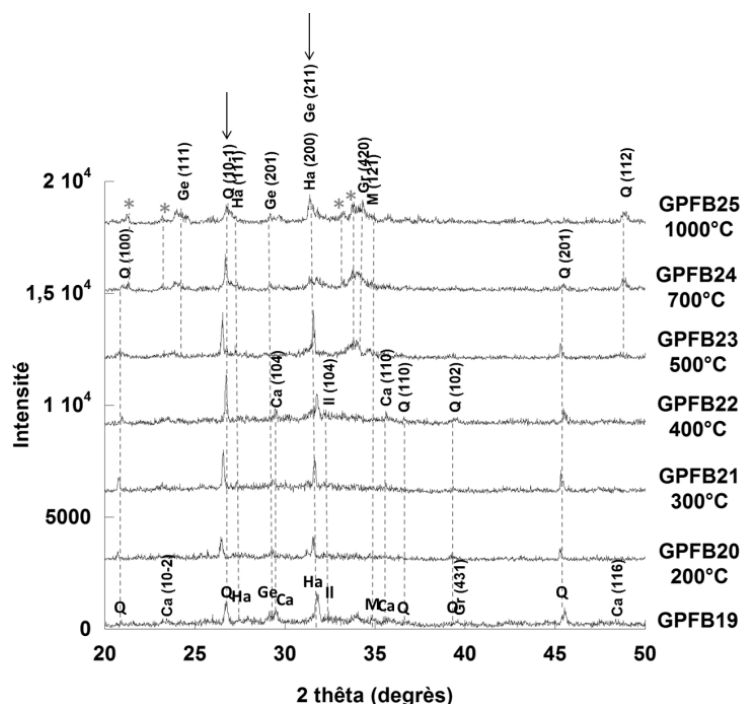


Figure V-20 : Clichés de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION et de MIOM, traités en température.

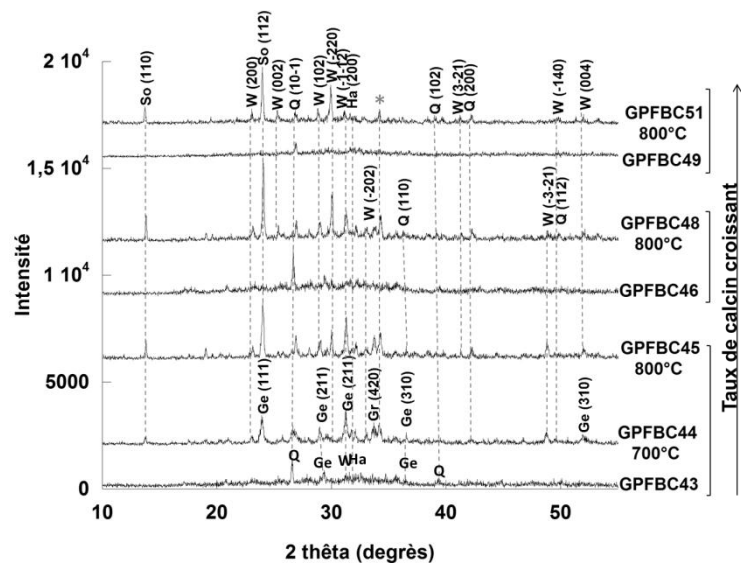
Ca (Calcite), Ge (Gehlénite), Gr (Grossulaire), Ha (Halite), Il (Ilménite), M (Magnétite), Q (Quartz)

Sur la Figure V-21, nous avons regroupé les clichés de diffraction de trois différentes compositions contenant du REFION, du MIOM et du calcin en différentes proportions. Le but de chauffer ce mélange est de faire fondre le calcin qui pourrait remplir les espaces vides et renforcer la structure du géopolymère contre l'attaque acide.

Sur les trois compositions sans traitement thermique (GPFBC43, GPFBC46, GPFBC49 dans la série GP6), le calcin a déjà une influence sur le degré de cristallisation. Le calcin est amorphe, ce qui se retrouve dans le fond continu du diffractogramme du géopolymère. Si la quantité de calcin augmente, la cristallinité baisse.

Nous avons chauffé les échantillons à 800°C, car c'est la température autour de laquelle le calcin fond (IPAQ, 2008). Le taux de cristallisation après frittage se développe de façon importante. Dans l'échantillon avec 10 poids% du calcin (GPFBC43) sont identifiées quatre

phases minérales (halite, quartz, wollastonite et gehlénite), alors qu'après le frittage deux nouvelles phases grossulaire et sodalite $[\text{Na}_4\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}]$ sont apparues. Il est possible que le grossulaire ait été déjà présent dans le cliché de GPFBC43 sans traitement thermique, mais avec des intensités très faibles. Cette phase est probablement liée aux déchets bruts, car en diminuant les quantités de REFION et de MIOM, la gehlénite n'apparaît pas après le frittage. La sodalite apparaît seulement après traitement thermique et son intensité ne semble pas avoir de relation avec la quantité du calcin ajouté. Le sodalite est une phase riche en silicate, contenant aussi du sodium, de l'aluminium et du chlore. C'est une structure ressemblant à celle de la hollandite avec des tunnels où les métaux lourds pourraient être incorporés plus facilement et en plus grandes quantités. En plus, cette phase a déjà montré une capacité à incorporer le césium (Mon et al, 2005). Cette phase est relativement résistante chimiquement (insoluble dans l'eau, insoluble dans HNO_3 , insoluble dans H_2SO_4 et soluble dans HCl (Crawford, 2009)). Le sodalite est présente pour les trois échantillons chauffés à 800°C . La phase majoritaire dans les échantillons sans traitement thermique est le quartz.



GPFBC43 – 45 REFION/45 MIOM/10 Calcin ; **GPFBC44** – 45 REFION/45 MIOM/10 Calcin, 700°C ; **GPFBC45** – 45 REFION/45 MIOM/10 Calcin, 800°C ; **GPFBC46** – 40 REFION/40 MIOM/20 Calcin ; **GPFBC48** – 45 REFION/45 MIOM/10 Calcin, 800°C ; **GPFBC49** – 35 REFION/35 MIOM/30 Calcin ; **GPFBC51** – 45 REFION/45 MIOM/10 Calcin, 800°C ; L/S= 1,2 ; séchage T ambiante
Ge (Gehlénite), *Gr* (Grossulaire), *Ha* (Halite), *Q* (Quartz), *W* (Wollastonite), *So* (Sodalite)

Figure V-21 : Cliché de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION, MIOM et calcin

Les derniers clichés où nous comparons l'influence du traitement thermique sur la microstructure appartiennent à la série GP8 des échantillons à base de REFION provenant de France avec du calcin. La Figure V-22 représente l'évolution du même échantillon (50/50 en poids% de REFION/calcin) au cours du traitement thermique de 400°C à 800°C . Après le frittage, les échantillons ont conservé leur base amorphe malgré des changements dans la

composition minéralogique. Les intensités sont modifiées avec la température pour certaines phases. La phase majoritaire dans l'échantillon sans traitement thermique est l'halite. L'halite voit son intensité diminuer lorsque la température augmente. Les plus grands changements se produisent entre 600 et 700°C. Ici, les phases grossulaire et calcite sont remplacées par la sodalite. La sodalite voit ses pics croître en intensité jusqu'au traitement à 800°C.

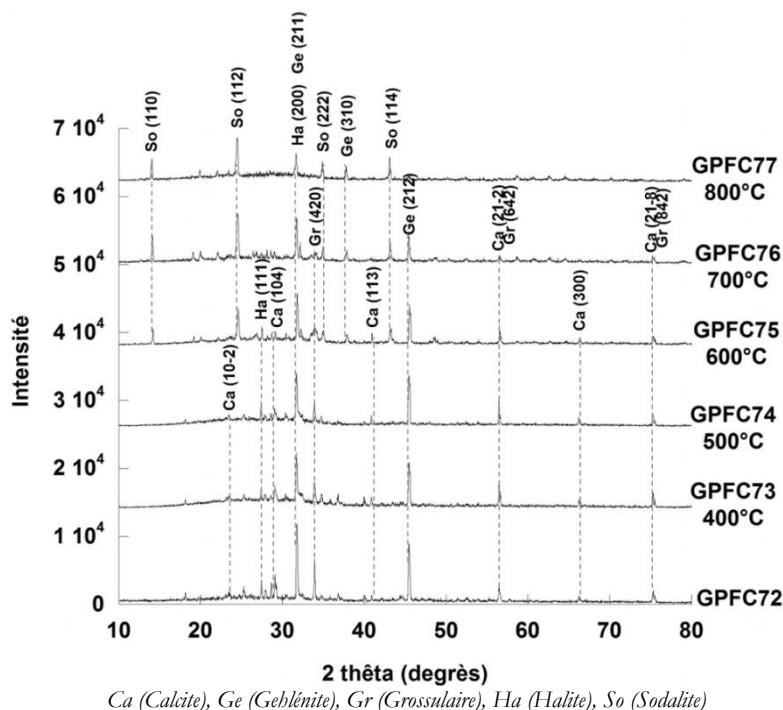


Figure V-22 : Clichés de diffraction de rayons X pour les géopolymères à base de REFION et de calcin, traités thermiquement

Nous avons ici synthétisé les résultats des analyses DRX sur les géopolymères traités thermiquement. Dans le cas des échantillons à base de REFION nettoyé (GPF26 à GPF29) et chauffés jusqu'à 400°C, nous observons seulement un changement des intensités des pics. En mélangeant le REFION brut avec le MIOM (GPFB19 à GPFB25), il est évident qu'un grand changement se produit à partir de 400°C, mais il s'agit seulement de l'apparition ou de la disparition des pics des phases déjà existantes sans création de phases nouvelles. Le plus grand changement pour les échantillons contenant du calcin se produit à partir de 700°C où les phases présentes dans les déchets bruts se transforment et se forme alors la sodalite, phase qui semble prometteuse pour l'immobilisation des métaux lourds.

4.1.2. Microscopie électronique à balayage

Les changements significatifs de la surface des échantillons n'ont pas pu être observés à l'œil nu, nous avons donc étudié ces échantillons à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Comme indiqué dans la Figure V-23, la Figure V-25 et la Figure V-28 (présentées ci après) avant exposition à un traitement thermique, les échantillons possèdent une surface relativement lisse,

mais avec des contrastes assez hétérogènes et des petites fissures réparties sur l'ensemble de la surface. Quand la température augmente, les surfaces tendent à se fissurer davantage.

L'image de GPF26 (géopolymère à base de REFION nettoyé) contient trois parties distinctes (Figure V-23). La partie noire est la partie riche en calcium qui n'est pas caractéristique du géopolymère mais plutôt due à la nature du déchet. Au contraire, la partie grise pourrait être la partie au début sous forme de gel qui se serait solidifié. La répartition des éléments dans cette partie grise est indiquée dans la Figure V-24. Les deux principaux composants sont le silicium et l'aluminium. Nous observons également une petite quantité de calcium, de magnésium et de sodium. Le troisième contraste est facilement repérable, avec des sortes de « microsphères » plutôt claires provenant probablement des grains de REFION qui n'ont pas réagi.

Après le traitement thermique à 400°C (échantillon GPF29), la morphologie a changé. Les fissures (couleur noire) sont apparues alors que les contrastes observés dans l'échantillon sans traitement thermique ne sont plus visibles. Néanmoins, nous pouvons toujours retrouver des sortes de « microsphères » dont le centre semble ici être de nature dendritique (voir Figure V-23 photo à droite). Selon l'analyse EDX, les baguettes blanches sont plutôt riches en titane, silicium, baryum et sodium sous formes d'oxydes. L'analyse DRX n'a pas révélé la présence d'une phase avec une telle composition. Il est possible qu'une telle texture soit la trace d'une fusion partielle et locale.

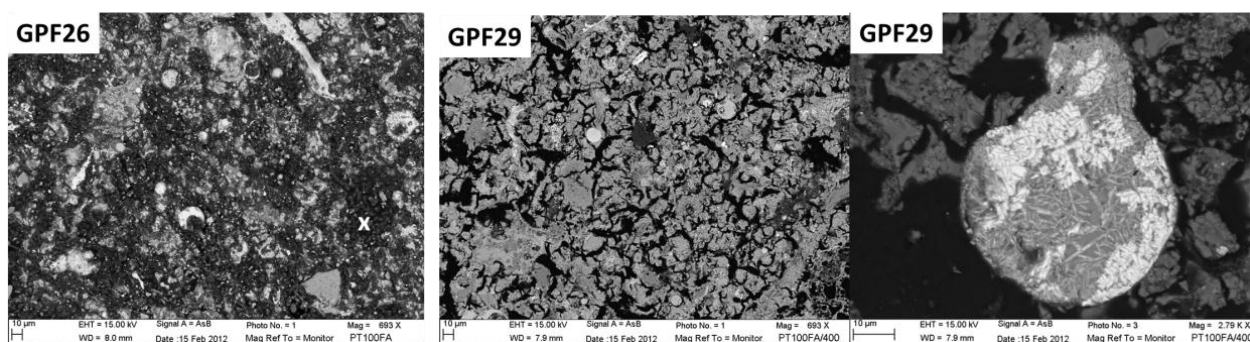


Figure V-23 : Image MEB de géopolymères à base de REFION nettoyé.

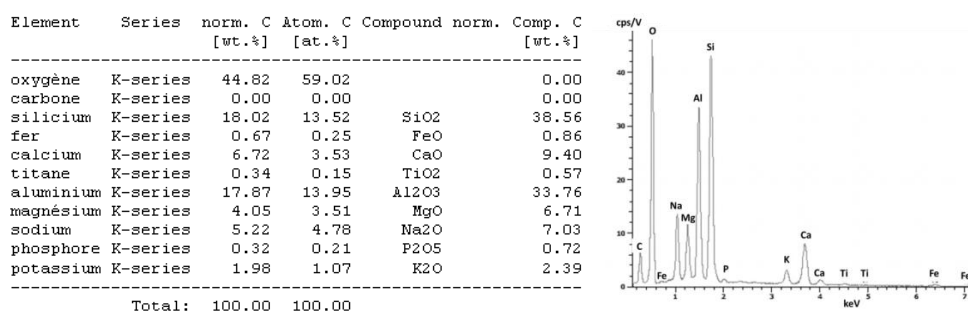


Figure V-24 : Composition chimique et spectre EDX de GPF26 (partie grise, croix blanche sur la Figure V-23)

Le traitement thermique des échantillons à base d'un mélange de REFION et de MIOM (série GP3), ne semble pas modifier de façon importante la texture, en tout cas de façon visible en microscopie à balayage (Figure V-25). Par contre les fissures qui sont déjà présentes sous forme de crevasses dans l'échantillon GPFB19 (sans traitement thermique), semblent se propager dans l'ensemble de l'échantillon.

L'analyse EDX de GPFB19 (échantillon sans traitement thermique) a été faite en plusieurs zones. Nous avons pu retrouver une phase correspondant au quartz (Figure V-26, GPFB19 – les parties claires) sans aucune impureté, une phase contenant du silicium, sodium, calcium et beaucoup d'autres éléments en traces. Les zones plus claires qui sont la partie minoritaire de la surface analysée, sont riches en phosphore, calcium et chlore. Les éléments nocifs comme le chlore ou le phosphore se seraient donc concentrés dans les endroits riches en calcium. Nous observons des sortes de « microsphères » dont des zooms (Figure V-26) ont révélé une présence de grains clairs sur un fond gris. Ce fond gris est composé par divers oxydes des éléments suivants : silicium, calcium, phosphore, titane, magnésium, aluminium et fer. Ce fond pourrait être amorphe. Les grains clairs pourraient être les traces d'un début de cristallisation, comme observé dans les « microsphères » de l'échantillon GPF29. L'analyse EDX des grains clairs a révélé une composition pouvant correspondre à une pérovskite [CaTiO_3] avec très peu d'impuretés.

Après le traitement thermique à 500°C (échantillon GPFB 23), nous avons analysé la phase majoritaire (Figure V-27, contraste gris généralisé dans l'échantillon). Cela pourrait correspondre à une sorte de gel au départ (N-A-S-H ou C-S-H cf : I.4.5.3). Il est intéressant que cette phase présente des traces de plomb, qui n'a donc pas été volatilisé pendant le chauffage. Les parties blanches sont composées de silicium et de cuivre, avec également du plomb (9,9 poids% PbO) et du soufre (environ 14,5 poids% de SO_3) : nous pouvons supposer que cette phase est amorphe, car nous ne retrouvons pas une phase avec ces éléments sur le cliché de diffraction et les formes ne sont pas géométriques, peut-être le signe d'un ancien liquide qui a été trempé. Les analyses des autres zones ont révélé la présence possible de quartz, et de phases avec des compositions très diverses. Dans la Figure V-26, sont présentées des « microsphères » avec sans doute différents niveaux de cristallisation. Dans la première sphère (notée 1), la répartition des deux contrastes est assez homogène sans pouvoir distinguer les formes des cristaux. Nous n'avons pas pu faire d'analyse EDX fiable, car les deux contrastes correspondent à des zones trop petites et trop imbriquées. La sphère notée 3 contient des cristaux sous forme dendritique, avec un fond gris qui pourrait correspondre à un ancien gel aluminosilicate riche en oxyde de fer (37 poids% SiO_2 , 27 poids% Al_2O_3 et 14 poids% FeO). La sphère notée 4 est très intéressante d'un

point de vue textural, car elle contient deux types de cristaux. Certains cristaux forment des étoiles claires composées principalement de FeO (80 poids%) et BaO (16 poids%). La deuxième forme correspond à des polygones gris contenant 97 poids% de FeO. Grâce au microscope avec analyses EDX, nous pouvons conclure que les sphères présentes dans ces échantillons sont de texture et de chimie très diverses.

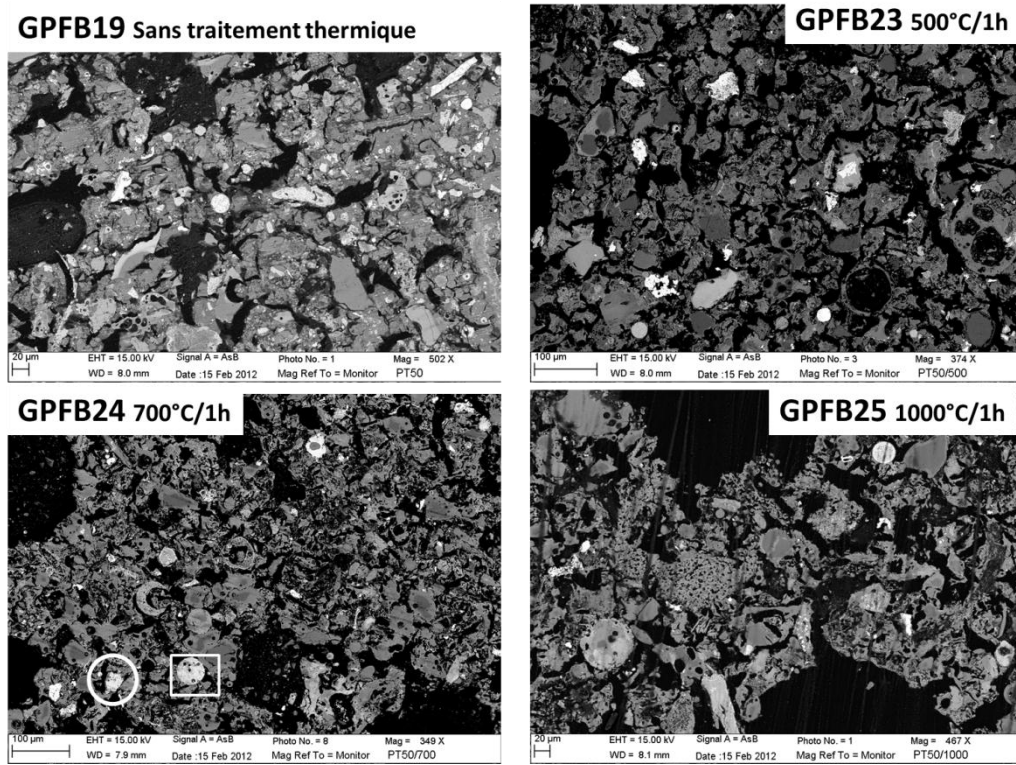


Figure V-25 : Images MEB d'échantillons de la série GP3 (GPFB19, GPFB23, GPFB24, GPFB25), traités thermiquement

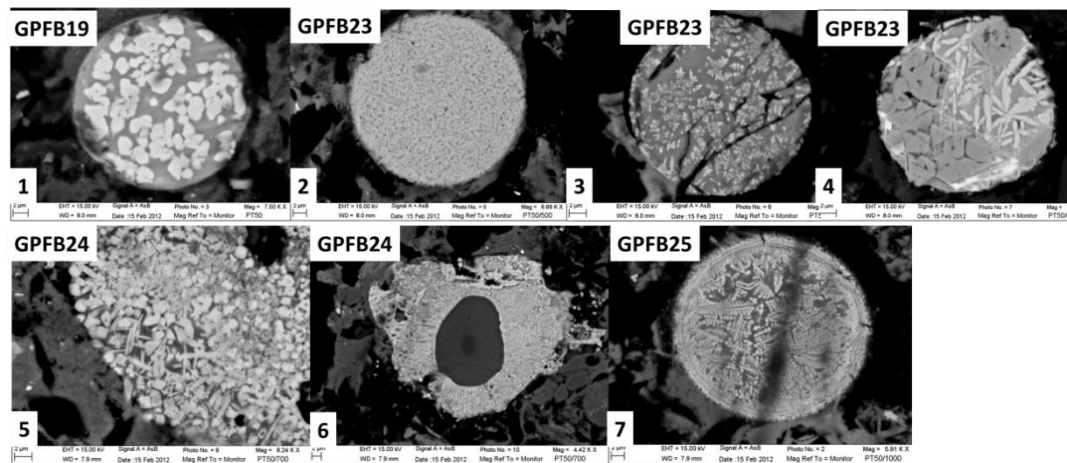


Figure V-26 : Images MEB des « microsphères » de la série GP3 (GPFB19, GPFB23, GPFB24, GPFB25), traités thermiquement

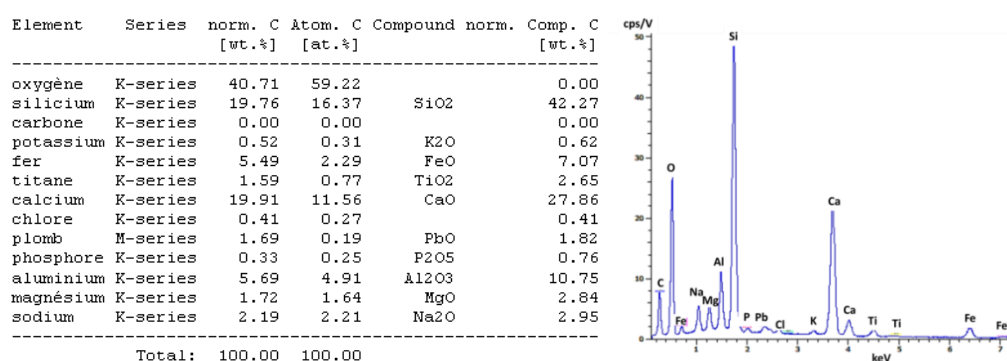


Figure V-27 : Composition chimique et spectre EDX de GPFB23 (2), fond gris généralisé d'une « microsphère »

Sur l'image de GPFB24 (Figure V-25) qui a subi un traitement thermique à 700°C, les fissures semblent s'être propagées dans l'échantillon, mais la texture reste similaire. En analysant les zones blanches (dans le cercle sur la Figure V-25), une grande quantité de titane a été retrouvée. À côté de TiO₂, l'oxyde de plomb a également été détecté. Dans la partie en bas à gauche de l'image (dans le cercle sur la Figure V-25), une sorte de sphère de contraste clair est présentée, et nous l'avons analysée et zoomée (notée 5 sur la Figure V-26). Deux types de zones ont été observés. Leurs grands nombres et leurs petites tailles peuvent être des preuves d'une nucléation active. Le contraste blanc comme le fond gris sont composés principalement de fer, silicium, aluminium et sodium sous forme d'oxydes. Dans les grains clairs domine FeO (31 poids%) suivi par SiO₂ (27 poids%) et Al₂O₃ (18 poids%) alors que le fond est composé majoritairement de SiO₂ (41 poids%) suivi par Al₂O₃ (24 poids%) et FeO (10 poids%). La quantité de Na₂O est dans les deux phases identiques (9 poids%). Nous supposons que le traitement thermique peut induire une recristallisation au sein de ces « microsphères », avec un changement du partage en éléments chimiques. Une autre forme le plus souvent isolée a été aperçue lors de l'analyse microscopique. C'est une sorte de poche claire avec une sorte de noyau sombre (notée 6, dans la Figure V-26). Cette forme vient probablement d'une sphère qui s'est formée de façon irrégulière, quand le cristal au centre a commencé à croître. Le noyau est composé par le quartz (SiO₂). Les parties claires autour sont composées de FeO (76 poids%), SiO₂ (9 poids%), Na₂O (4 poids%) et Al₂O₃ (3 poids%). En s'approchant plus du noyau, la quantité de SiO₂ augmente (jusqu'à 80 poids%).

Le traitement thermique à 1000°C (échantillon GPFB25) n'a pas de grande influence sur la fissuration ou la porosité par rapport au traitement thermique à 700°C. Comme dans le cas précédent, nous nous sommes focalisés sur les sphères, afin d'essayer de comprendre le degré de cristallisation. Sur l'image Figure V-26 (photo notée 7), nous voyons la cristallisation qui est beaucoup plus développée que dans les échantillons ayant subi des températures moins élevées. Les cristaux forment une texture dendritique à travers tout le système de la sphère. Nous

observons que des dendrites se propagent des bords qui n'ont pas limite claire vers le centre. Au centre on observe un fond avec un contraste gris. La composition du fond gris révèle un ensemble de plusieurs oxydes comme SiO_2 (33 poids%), Al_2O_3 (29 poids%), CaO (26 poids%), Na_2O (5 poids%) et SO_3 (4 poids%). Les cristaux clairs dendritiques contiennent principalement du FeO (57 poids%), SiO_2 (27 poids%) puis Na_2O (6 poids%) et Al_2O_3 (5 poids%). Il pourrait s'agir donc du même phénomène que nous avons proposé dans le cas de GPFB24, où une phase unique initialement dans la sphère se sépare et présente une sorte de démixion lors du traitement thermique, avec apparition de cristaux au sein de « poches » de matériaux plutôt amorphisés. Ceci bien-sûr reste à démontrer, mais la texture dendritique est tout de même un bon indicateur d'un passage à l'état liquide de certaines parties de l'échantillon. D'ailleurs ces formes sphériques arrondies observées dans ces différents échantillons sont aussi autant de témoins d'une minimisation de l'énergie pour des zones étant passées par un état liquide.

Le mélange de 35 poids% de REFION avec 35 poids% de MIOM et 30 poids% de calcin a, après frittage, considérablement changé de texture. La partie des particules de REFION qui n'ont a priori pas réagi, est réduite proportionnellement à la quantité de REFION (35 poids% de REFION comparés aux 50 poids% de REFION dans les échantillons de la série GP3). C'est peut-être pour cela que nous ne retrouvons presque pas de « microsphères » dans cet échantillon. La Figure V-28 représente l'image de la texture sans traitement thermique (GPFBC49) et avec frittage à 800°C (GPFBC51). Le frittage a formé des espaces vides qui font baisser la densité. Cela est démontré par le test physique, qui présente une diminution de la masse volumique qui est cependant limitée à 3%.

Dans l'échantillon GPFBC49, nous avons observé quatre contrastes différents. La phase majoritaire avec un contraste couleur gris intermédiaire (Figure V-28, point 1) est composée principalement de SiO_2 et Na_2O . L'analyse de la teinte gris foncé (point 2) a tout de même montré la présence d'une phase aluminosilicate avec un faible taux d'impuretés de CaO et MgO . Les zones avec le contraste gris clair (Figure V-28, point 3) est riche en CaO (49 poids%) et P_2O_5 (39 poids%). La présence de phosphore est probablement due à l'hétérogénéité des déchets bruts (REFION ou MIOM), car dans l'industrie du verre le phosphore n'est quasiment pas utilisé. Le dernier contraste facilement détectable est blanc (Figure V-28, point 4). La partie blanche sur laquelle nous nous sommes focalisés se révèle être à plus de 90 poids% de l'oxyde de fer.

Dans l'échantillon GPFBC51 (traité à 800°C), nous avons observé en diffraction des rayons X (Figure V-21), un plus grand taux de cristallisation. Sur l'agrandissement des deux parties de la vue générale (Figure V-28), nous voyons le commencement de nucléation des cristaux qui sont moins bien définis que ceux de l'échantillon seulement à base de REFION et de

MIOM sans calcin (Figure V-26, photo notée 5, dans l'échantillon GPFB24). Cela peut s'expliquer par l'ajout de calcin qui est au départ un matériau principalement amorphe. Pour cette raison, la création des cristaux a besoin de plus d'énergie (plus hautes températures). Les deux zones de contraste gris sont composées principalement de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 et Na_2O . Nous retrouvons également la présence de phosphore.

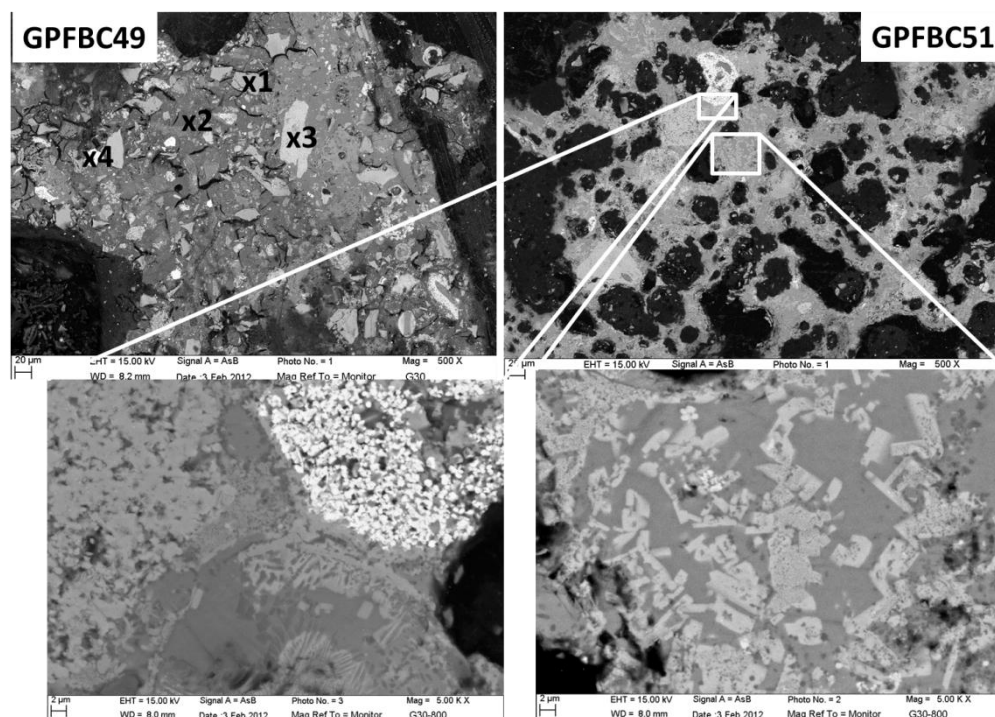


Figure V-28 : Image MEB de GPFBC49 (sans traitement thermique) et GPFBC51 (800°C). Les 2 photos du bas sont des agrandissements des cadres indiqués sur la photo en haut à droite.

Grâce au microscope à balayage, nous avons observé des sphères qui sont présentes en assez grande quantité dans la majorité de nos échantillons. Ces formes sont présentes dans les échantillons à base de déchets bruts mais aussi dans les échantillons à base de mélanges de déchets. Ces structures avec des textures originales et très variées, sont présentes dans les échantillons qui n'ont pas subi le traitement thermique mais également dans les échantillons qui ont subi un traitement thermique. L'explication de leur présence dans les échantillons est probablement due à leur formation dans les déchets bruts pendant que le déchet est incinéré à haute température. Il est aussi possible que pendant la formation des géopolymères, il y ait des réactions qui pourraient générer de la fusion locale et partielle.

L'observation sous microscopie à balayage avec analyse EDX, nous a permis de localiser le sodium. Selon l'analyse, il est possible que le sodium libre puisse causer de la fusion dans le géopolymère. Le sodium peut également former de nouvelles phases dans le géopolymère,

notamment la sodalite qui pourrait immobiliser des métaux lourds et volumineux de par sa structure.

4.2. Résistance chimique

Les échantillons à base de REFION nettoyé (GP4) n'ont pas montré un changement significatif de couleur en surface après traitement thermique. L'inspection visuelle a également montré que l'échantillon se décompose pendant le test de lixiviation moins facilement s'il a été traité thermiquement. L'analyse ICP-AES n'a révélé aucune trace de Cd et mis en évidence des quantités infimes de Pb ($\leq 0,3$ ppm). Sur la Figure V-17 sont indiquées les valeurs obtenues pour le Cr. Plus le géopolymère a subi un traitement thermique à haute température, plus la concentration de Cr augmente dans le lixiviat. Comme nous l'avons expliqué précédemment, cela pourrait être causé par l'oxydation de Cr^{3+} en Cr^{6+} qui semble être plus soluble dans la solution acide. Le relâchement du chrome est observé dès le plus bas traitement thermique qui est à 200°C où la quantité de chrome a déjà dépassé la limite autorisée (5 ppm). Entre la température de 200°C et de 300°C le taux de chrome relâché a augmenté de 53%. Et à 400°C la quantité a été de 61% supérieure à celle observée après traitement thermique à 300°C . L'augmentation du relâchement de chrome par pas de 100°C est donc très marquée.

Pour le cas des MIOM, l'augmentation de la libération du chrome dans la solution avec une température croissante de traitement thermique n'est pas aussi importante (2-3 fois) que dans le cas des échantillons à base de REFION. La plus grande différence est observée entre 200 et 300°C .

Sur les photos de la Figure V-29, nous voyons les échantillons avec MIOM et REFION (50/50 en poids%). À gauche est l'échantillon avant test TCLP et à droite l'échantillon après test TCLP. Le changement de texture des géopolymères sans traitement thermique après le test de lixiviation n'est pas trop marqué (GPFB19). Cependant la zone de contraste gris clair a perdu pendant le test une grande quantité de SiO_2 , ce qui a pour conséquence une augmentation relative des taux des autres éléments. Ces zones en gris clair semblent être plus attaquées par la solution acide, car leurs proportions volumiques semblent diminuer. L'analyse EDX réalisée sur la zone blanche (Figure V-29, point 1) est constituée en grande partie de Cr_2O_3 (44 poids%) et FeO (40 poids%). Nous n'avons pas observé l'abondance de chrome avant lixiviation, et il est possible que l'acide éthanoïque (CH_3COOH) provoque son apparition en surface. Une autre analyse (point 2) de la partie blanche a révélé une présence de TiO_2 et CaO.

La « microsphère » de GPFB23 est après lixiviation légèrement déformée et la répartition des deux contrastes que l'on y a observés est plus irrégulière. Cependant, nous n'avons pas regardé exactement la même « microsphère ». L'ensemble des phases est riche en manganèse, qui

GÉOPOLYMÈRES

est un métal utilisé dans l'industrie métallurgique. Les parties grises contiennent plutôt du SiO_2 tandis que la partie claire est plutôt à base de FeO .

Les traitements thermiques à 500°C , 700°C et 1000°C (échantillons GPFB23, GPFB24 et GPFB25 respectivement) ne semblent pas avoir d'influence visible sur la résistance chimique d'après les images MEB et les analyses EDX.

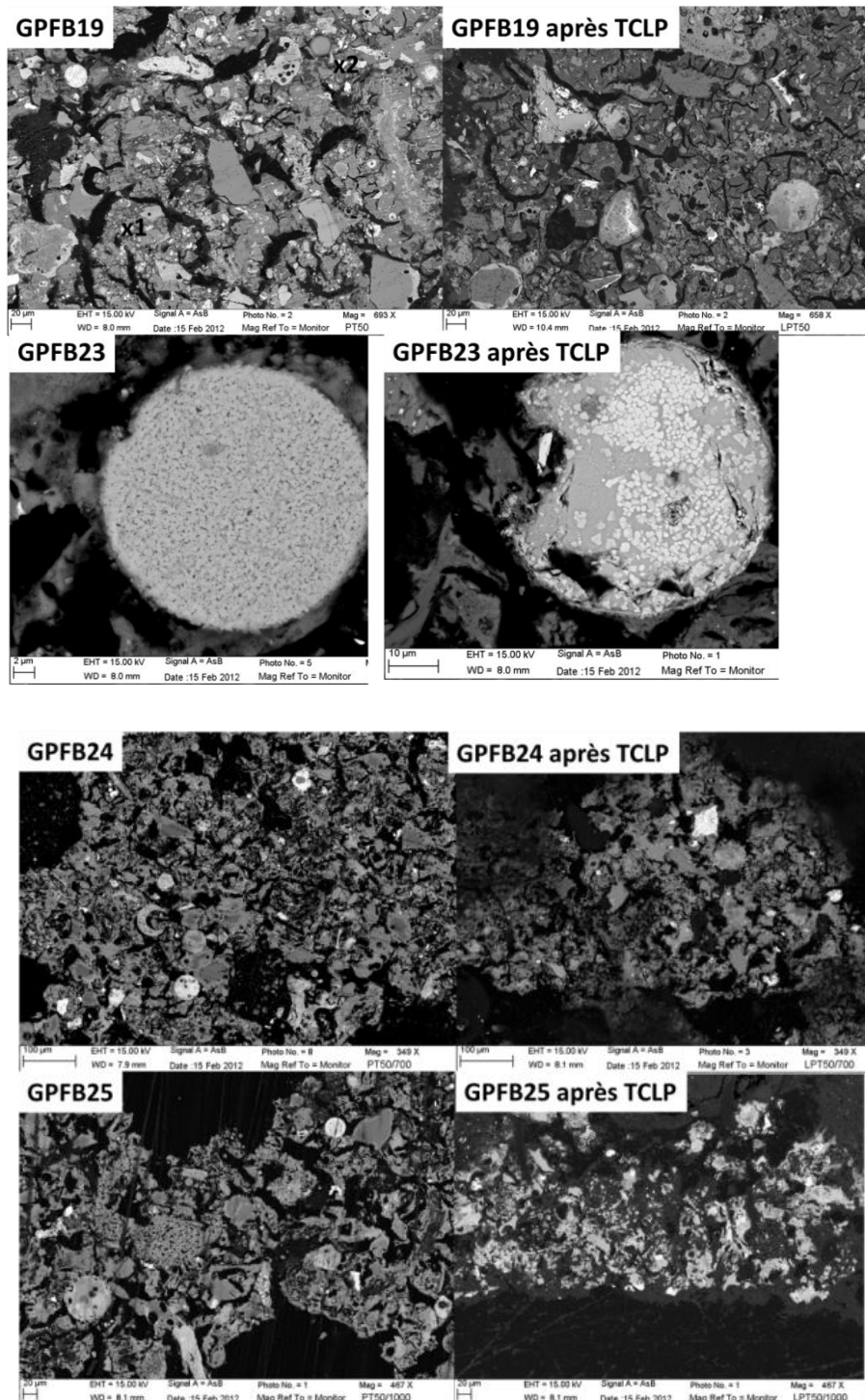


Figure V-29 : Images MEB d'échantillons de la série GP3 avant et après lixiviation TCLP.

Nous avons réalisé une analyse ICP-AES des lixiviats (Figure V-30) afin de mettre en évidence la résistance contre l'attaque acide. Selon cette analyse, aucune trace de cadmium n'a été détectée. Une petite quantité de plomb a été détectée après le traitement thermique à 200°C (1,15 ppm), 700°C (0,49 ppm) et 1000°C (0,5 ppm) : cela signifie que malgré les hautes températures, le plomb ne s'est pas volatilisé. Le chrome présent dans la solution de lixiviation a dépassé les limites autorisées pour les traitements thermiques supérieurs ou égaux à 400°C, c'est-à-dire que le mélange de REFIOM et de MIOM a la capacité d'être résistant à la lixiviation, et dans le cas du chrome, le traitement thermique ne doit pas dépasser 300°C.

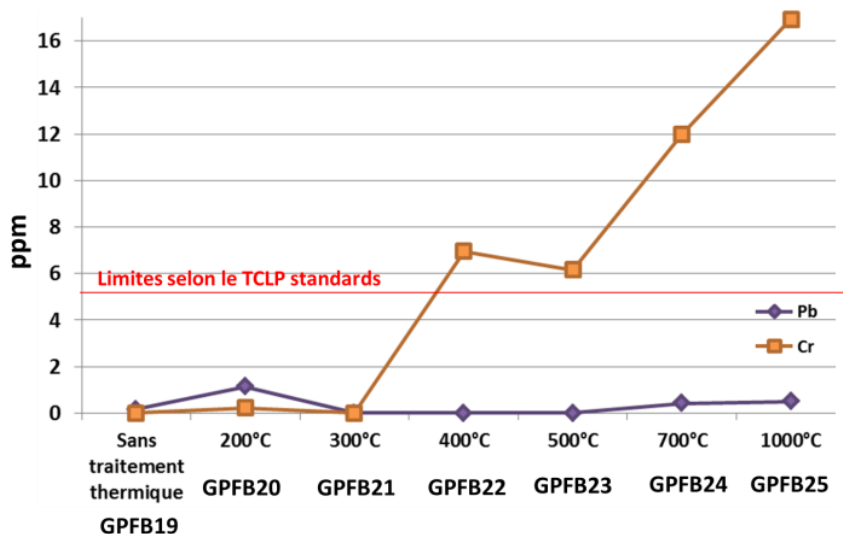


Figure V-30 : Quantités de métaux lourds relâchés dans le lixiviat des géopolymères à base de REFIOM et MIOM, traités thermiquement.

Dans le graphique montrant le changement du pH après le test TCLP (Figure V-31) des échantillons à base de REFIOM/MIOM et de REFIOM/calcin, la température du traitement thermique semble empêcher la solubilité des sels ou des hydroxydes qui participent à l'augmentation du pH vers l'alcalinité. C'est particulièrement le cas pour les échantillons qui sont fabriqués à base de REFIOM et de calcin. En dépassant 500°C, le lixiviat conserve un pH acide et avec le traitement à 800°C, le lixiviat présente un pH passé seulement à 4. Ainsi le remplacement du MIOM par le calcin, toujours associé au REFIOM permet de limiter les dissolutions conduisant à des modifications importantes du pH.

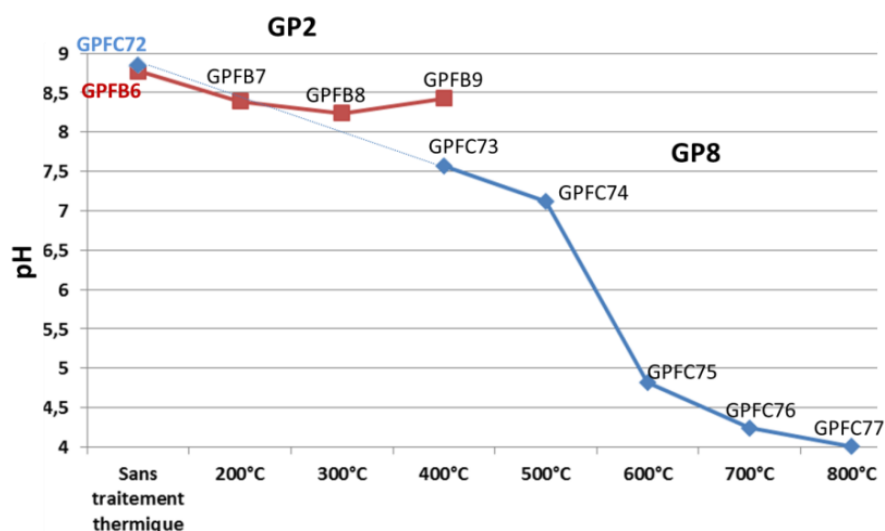


Figure V-31 : Graphe du pH des lixiviats des différents échantillons à base de REFIONM et (MIOM ou calcin), traités thermiquement.

En ce qui concerne les échantillons à base de REFIONM mélangé avec MIOM et calcin, nous avons trouvé des traces des trois métaux lourds. Le cadmium n'est pas libéré dans l'échantillon sans traitement thermique, mais avec la température de 800°C les trois échantillons (avec trois proportions différentes de déchets, GPFBC45, GPFBC48 et GPFBC51) ont dépassé la limite autorisée (1ppm). Selon les résultats indiqués dans la Figure IV-30, la composition de départ ne semble pas trop influencer le relâchement du cadmium. Le plomb est détecté avec des quantités qui ne représentent pas une menace pour l'environnement. Le plomb est plus relâché dans les échantillons frittés à 700°C que de ceux frittés à 800°C. Cette tendance est valable aussi pour le cas du chrome. Pour le chrome et le plomb, il pourrait y avoir une température critique au-delà de laquelle le relâchement de Pb et Cr serait significatif. Dans le cas du plomb et du chrome, nous avons pu observer un grand changement de la quantité lixiviée entre 700 et 800°C. Jusqu'à 700°C la structure du géopolymère semble plutôt se fragiliser alors qu'à 800°C le calcin pourrait commencer à fondre et améliorer alors l'efficacité d'immobilisation des deux métaux lourds. Si nous augmentons la température de traitement thermique à 800°C, cela peut rendre le processus plus coûteux mais pourrait aussi augmenter la résistance chimique. Comme souvent, il s'agit encore d'un compromis entre coût et efficacité d'immobilisation.

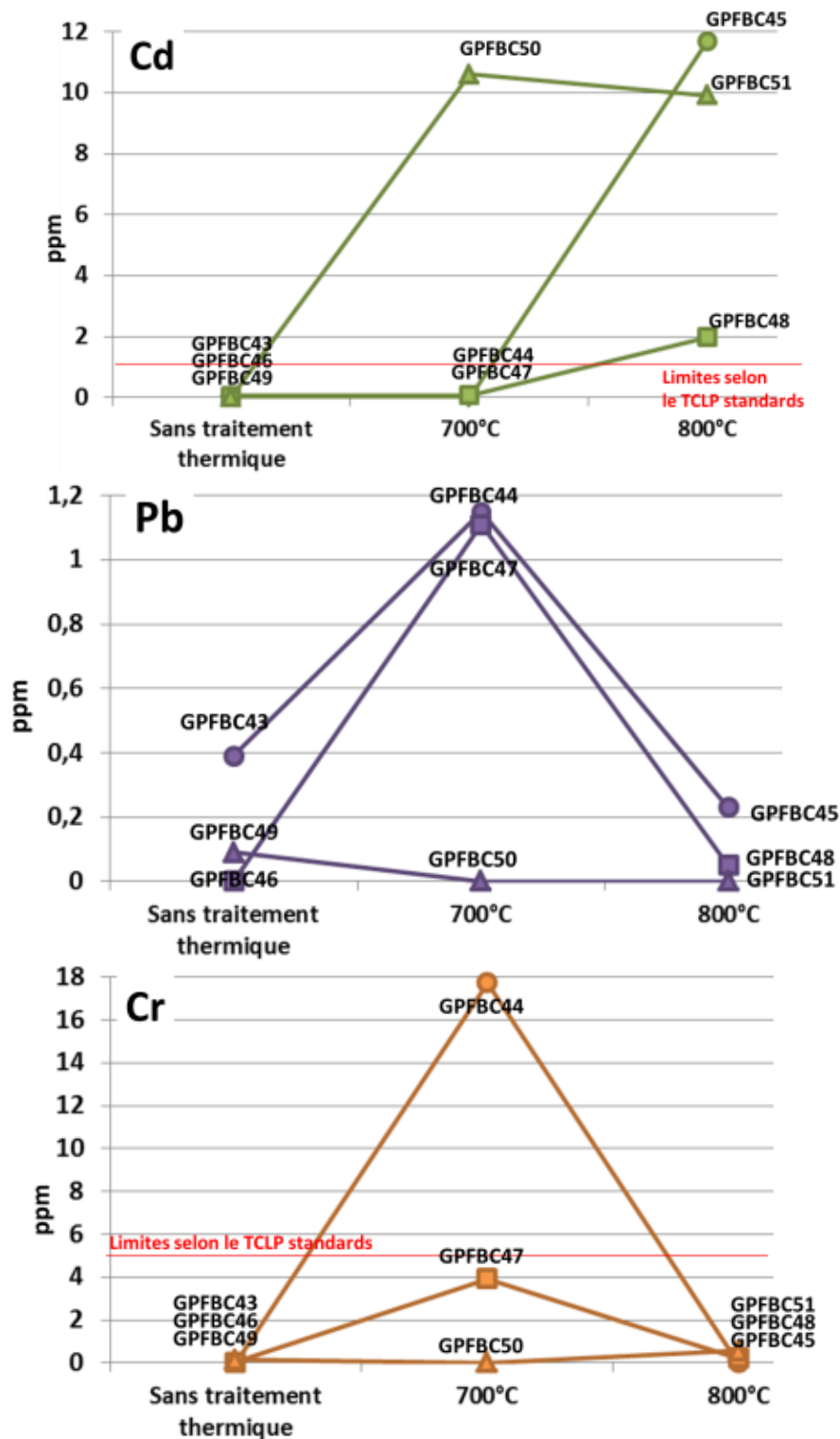


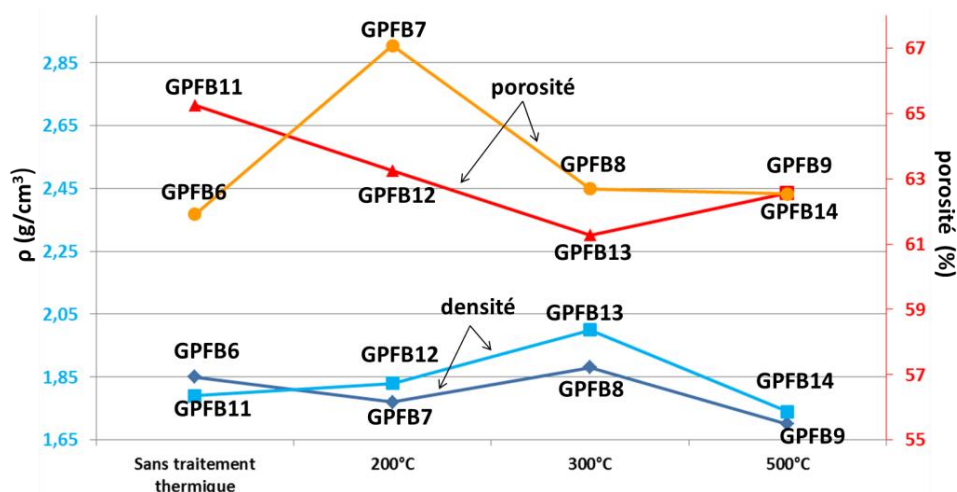
Figure V-32 : Quantités de métaux lourds relâchés dans les lixiviats des géopolymères à base de REFIOM, MIOM et calcin

4.3. Propriétés physiques

Diverses propriétés physiques des géopolymères sont influencées par le traitement thermique. La densité des géopolymères à base de REFIOM seul a considérablement augmenté

avec le traitement thermique (Figure V-18), alors que la densité des géopolymères fabriqués à partir de MIOM seul monte assez lentement avec la température du traitement thermique (dans le cas d'un séchage à température ambiante).

L'influence du traitement thermique sur la densité des géopolymères à base d'un mélange de REFION et de MIOM est présentée au travers du graphe de la Figure V-33. Quelles que soient les proportions des déchets bruts, nous voyons l'évolution de la densité qui décrit presque une courbe identique. Le traitement thermique est effectué à trois températures différentes pour une durée de 2 heures. À 200°C, la densité garde presque la même valeur que celle des échantillons sans traitement thermique. En augmentant la température à 300°C, la densité augmente un peu plus. Néanmoins, la différence est de seulement 6-9%. À 500°C l'écart en densité se réduit pour arriver à des densités quasiment identiques avec ou sans traitement thermique. Nous voyons donc une légère influence de la température sur la densité, mais cette évolution de la densité varie selon chaque température. En termes de densité et de porosité, la meilleure solution est pour GPFB13, donc 50 poids% de REFION et 50 poids% de MIOM et traitement à 300°C.



GPFB6 - 30 REFION/70 MIOM ; GPFB7 - 30 REFION/70 MIOM, 200°C-2h ; GPFB8 - 30 REFION/70 MIOM, 300°C-2h ; GPFB9 - 30 REFION/70 MIOM, 500°C-2h ; GPFB11 - 30 REFION/70 MIOM ; GPFB12 - 30 REFION/70 MIOM, 200°C-2h ; GPFB13 - 30 REFION/70 MIOM, 300°C-2h ; GPFB14 - 30 REFION/70 MIOM, 500°C-2h ; séchage T étuve, L/S= 1,2

Figure V-33 : Masse volumique et porosité de différents échantillons géopolymères à base de REFION et de MIOM, traités thermiquement

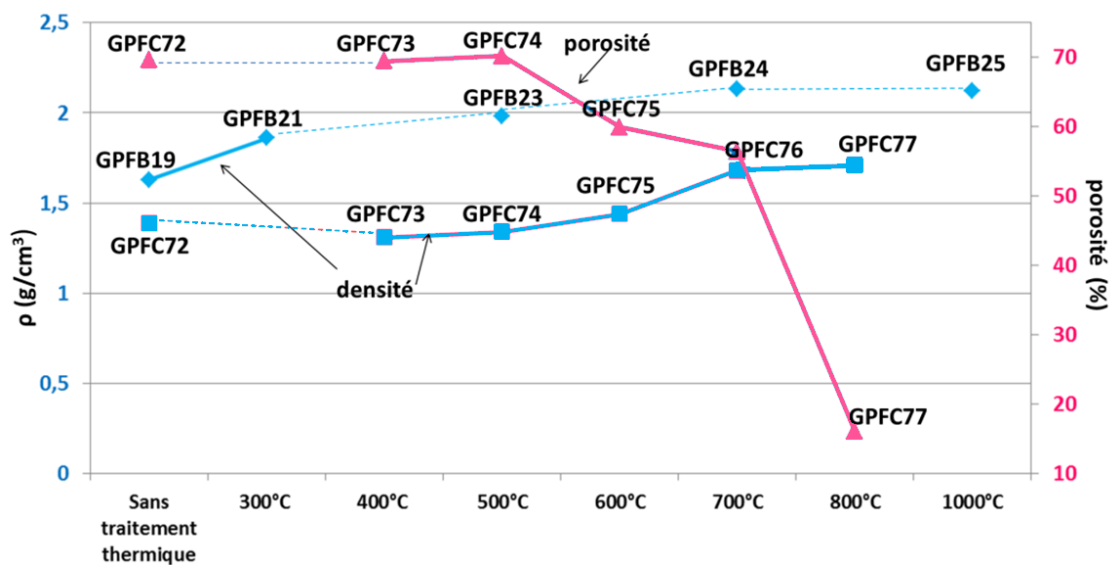
Nous nous sommes donc focalisés sur des échantillons provenant de la série GP3 (géopolymères de REFION et MIOM), pour lesquels nous avons appliqué des températures plus élevées avec une durée de traitement de seulement une heure pour minimiser les coûts de fabrication.

Sur le graphique de la Figure V-34 est présentée l'évolution de la densité de 300°C à 1000°C. Une densification est observée lorsque les géopolymères (série GP3) sont chauffés jusqu'à 700°C. Le taux de croissance entre 300°C et 700°C est environ 7% pour chaque seuil de

200°C. La limite d'accroissement apparaît à partir de 700°C, où la densité reste la même. La densification par frittage en température est opérée sans doute par un processus de diffusion solide. Cette densification est cependant limitée pour des températures supérieures à 700°C, elle présente un palier qui témoigne de la limite atteinte. Un traitement thermique supérieur à 700°C, pour les géopolymères à partir d'un mélange de REFION et MIOM, ne serait donc pas économiquement rentable en termes de densité.

Le mélange de REFION et de calcin (série GP8), révèle une tendance similaire mais plus marquée. Le taux de croissance est en effet à partir de 600°C beaucoup plus important. C'est une température à partir de laquelle le calcin commence à devenir malléable et à éventuellement remplir des espaces vides dans la matrice. L'augmentation de la densité entre 500°C et 600°C est de 7,5% et entre 600°C et 700°C elle est de 16,5%. Par contre au-delà de 700°C, la densité augmente seulement de 2%, car le rôle du calcin a sans doute atteint ses limites en termes d'occupation d'espaces dans le géopolymère.

Les résultats des traitements thermiques sur la densification observés dans le cas des géopolymères à base de REFION, MIOM et calcin (série GP6) ne sont pas concluants car les différentes proportions de calcin ajouté ne révèlent pas une tendance claire sur l'évolution de la densité.



*GPFB19 à GPFB25 - 50 REFION/50 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ;
GPFC72 à GPFC77 - 50 REFION/50 calcin, séchage T étuve, L/S= 0,7*

Figure V-34 : Masse volumique et porosité de différents échantillons géopolymères à base de REFION et (MIOM ou calcin), traités thermiquement

Le traitement thermique montre un effet positif sur la porosité des géopolymères contenant du calcin. La température entre 300 et 500°C n'engendre pas de changements significatifs de porosité. Par contre la porosité diminue à partir de 600°C pour arriver à une porosité minimale de 16% à 800°C. On peut imaginer que le calcin a complètement envahi les

espaces vides. Une telle porosité faible peut sans doute limiter les dégradations dues à la lixiviation et donc augmenter la résistance des géopolymères aux attaques chimiques. Et une porosité faible donne a priori aussi une plus grande résistance mécanique. Du point de vue de la porosité, il est donc préférable de chauffer jusqu'à 800°C les géopolymères contenant du calcin.

Il est cependant préférable de ne pas dépasser 800°C, car plus les températures atteintes sont élevées, plus cela génère des contraintes thermiques dans le matériau, à l'origine souvent d'une plus grande fissuration ou fracturation. Nous avons observé ici l'intérêt d'ajouter du calcin au REFION pour synthétiser le géopolymère, car le calcin permet d'augmenter la densité de façon significative.

La dureté de Mohs (Figure IV-35), la plus basse a été observée pour l'échantillon à base de REFION nettoyé, où l'augmentation de température ne fait pas varier la courbe. En ajoutant du MIOM, la dureté tend à diminuer avec la température : ce phénomène est notamment visible sur la courbe des géopolymères produits seulement à partir de ce type de déchet. Si nous ajoutons au REFION du calcin, la dureté augmente avec la température. La plus grande dureté a été atteinte à 700°C et elle est supérieure à celle du quartz.

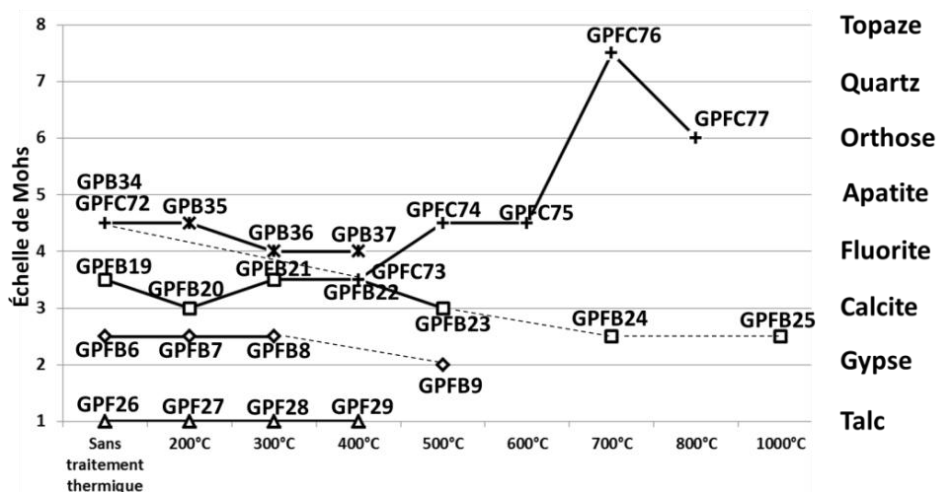


Figure V-35 : Évolution de la dureté des échantillons des séries GP2, GP3, GP4 et GP8, en fonction du traitement thermique

5. Influence du mûrissement

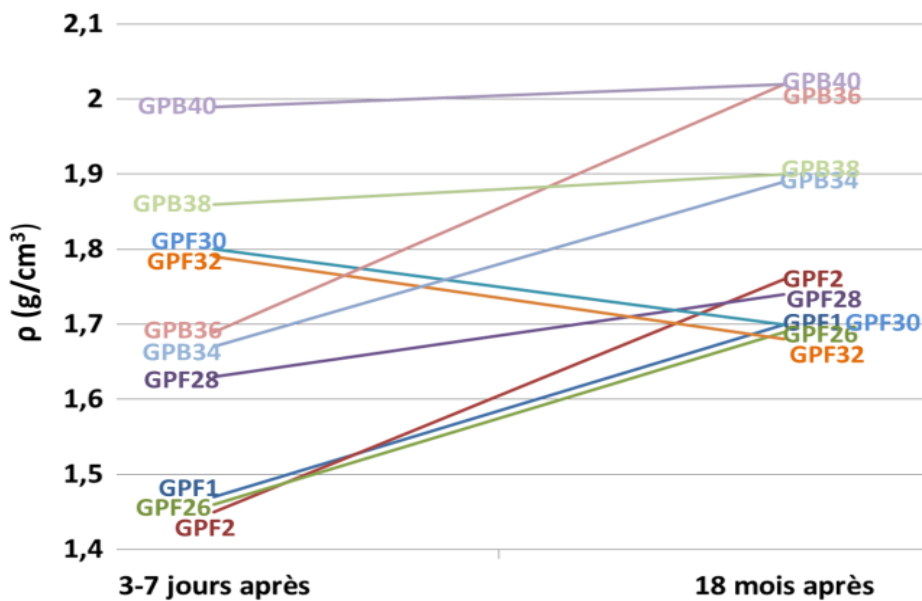
Comme paramètre supplémentaire, nous avons essayé de déterminer l'effet du temps sur la structure des géopolymères. La majorité des études compare les géopolymères aux matrices de béton et regardent seulement les 28 premiers jours. Pour voir la stabilité et le changement à long terme, nous avons remesuré certaines propriétés physiques 18 mois après. Les mesures ont été cette fois réalisées au laboratoire en France sur un appareil certes différent mais qui a des barres d'erreurs faibles, et qui a remesuré les valeurs des vitrocéramiques déjà mesurées au laboratoire à Taiwan avec une précision de 5%. Ces mesures ne nous permettront pas d'évaluer avec certitude la tendance du mûrissement des géopolymères utilisés en tant que matériaux de construction, car nous n'avons pas appliqué les conditions réelles en météorologie et en utilisation sur site. Cependant, ces mesures peuvent montrer les premiers indices sur le vieillissement des géopolymères à base de déchets.

Tout d'abord, nous avons fait de nouvelles mesures de la masse volumique pour les échantillons à base d'un seul déchet (Figure V-36). Les géopolymères à base de REFION de Taiwan (GPF1 et GPF2) montrent une petite différence entre les deux types de séchage. Cependant, les deux géopolymères voient leur densité augmenter avec le mûrissement. L'échantillon séché à température ambiante (GPF1) a augmenté sa densité de 16%, alors que l'échantillon GPF2 séché en l'étuve présente une densité augmentée de 21%. Si le REFION est nettoyé, l'augmentation dans le cas du séchage à température ambiante (GPF26) est identique à celle de GPF1 (soit 16%). Au contraire, l'échantillon séché à l'étuve (GPF30) a vu sa densité diminuer de 5%. Ces premiers résultats concernant les géopolymères à base de REFION montrent donc que le type de séchage a une influence significative dans le processus de mûrissement. Le séchage à température ambiante semble donner une évolution régulière de la densité sans influence du nettoyage de REFION, tandis que le séchage à une température de 100°C en étuve cause des variations irrégulières de la densité au cours du temps, probablement en fonction du procédé de nettoyage des REFION.

Le mûrissement dans le cas des géopolymères à base de MIOM seul, est en faveur du séchage à température ambiante. La masse volumique de GPB34 augmente de 13% après 18 mois, ce qui est un peu inférieur l'évolution de la densité de l'échantillon à base de REFION. L'échantillon GPB38 qui lui est séché à l'étuve, a augmenté sa densité de seulement 2%, ce qui est négligeable.

En regardant l'évolution de la densité des géopolymères ayant subi des traitements thermiques à 300°C, nous voyons de grandes variations selon le type de déchet et le type de séchage. La différence la plus importante (augmentation de 20%) a été mesurée pour l'échantillon

GPB36 (MIOM seul, L/S = 1,2, séchage à température ambiante, traitement thermique 300°C pendant 1 heure). Pour le reste des échantillons, l'augmentation est de l'ordre de 1,5 à 7%.



GPF1 - 100 REFIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPF2* - 100 REFIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPF26* - 100 REFIOM nettoyé, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPF28* - 100 REFIOM nettoyé, séchage T ambiante, L/S= 1,2, 300°C-1h ; *GPF30* - 100 REFIOM nettoyé, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPF32* - 100 REFIOM nettoyé, séchage T étuve, L/S= 1,2, 300°C-1h ; *GPB34* - 100 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; *GPB36* - 100 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2, 300°C-1h ; *GPB38* - 100 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; *GPB40* - 100 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2, 300°C-1h

Figure V-36 : Evolution de la masse volumique après 18 mois pour les géopolymères à base d'un seul type de déchet (MIOM ou REFIOM)

Les géopolymères à base de 50 poids% de REFIOM et 50 poids% de MIOM ne montrent aucun changement de la densité avec le temps. Sur la Figure V-38, nous voyons que les échantillons sans traitement thermique ont des valeurs de densité après 18 mois, indépendantes du rapport liquide/solide. Dès que nous procédons à un traitement thermique, l'effet des différents rapports L/S est visible. Pour les deux rapports (L/S = 1 et L/S = 1,2) après 18 mois, la densité diminue avec le traitement thermique, mais avec des vitesses différentes. L'échantillon (GPFB17) avec le rapport L/S = 1 voit sa densité diminuer de 15% après 18 mois. Les échantillons (GPFB19 à GPFB25) avec un rapport L/S = 1,2 voient leur densité augmenter et après 18 mois la différence pour GPFB21 par exemple est de 6,5%. Lorsque nous étudions l'influence de la température au-dessous de 500°C, la différence entre la densité mesurée immédiatement après la synthèse et celle mesurée 18 mois plus tard, s'élargit. La différence à 18 mois avec un traitement thermique à 700°C ou plus (GPFB24 et GPFB25) est d'environ 20%. Ce changement est assez important et il faut le prendre en compte comme une tendance de mûrissement relativement nette et significative.

Les échantillons composés de REFION, de MIOM et de calcin, montrent que la proportion des déchets n'a pas influencé le mûrissement de façon significative. La densité de l'échantillon GPFBC43 diminue de 16% après 18 mois et en augmentant le taux de calcin, cette différence baisse à 14,5% (GPFBC46) et 13% (GPFBC49). La porosité et la capacité d'absorption d'eau augmentent avec le mûrissement de 31 à 43%, avec le plus grand écart observé pour l'échantillon GPFBC46 (41-43%).

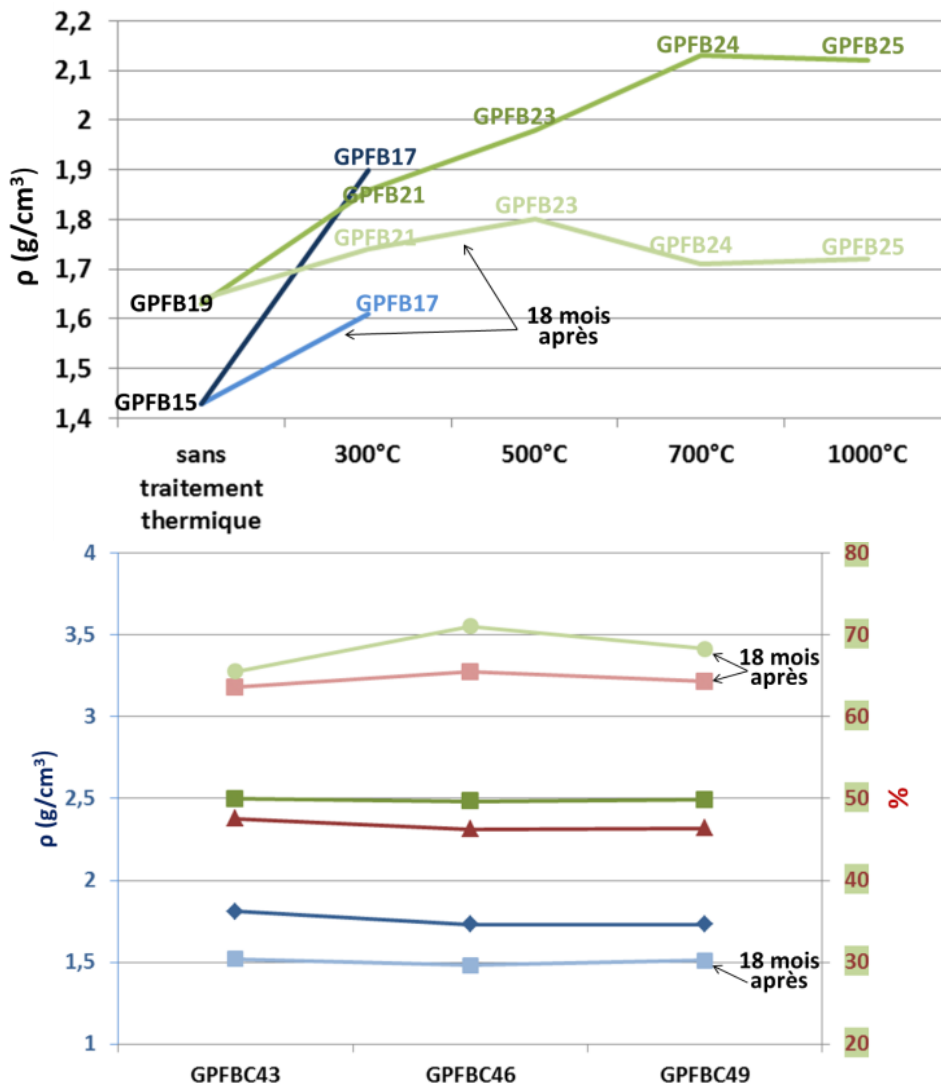
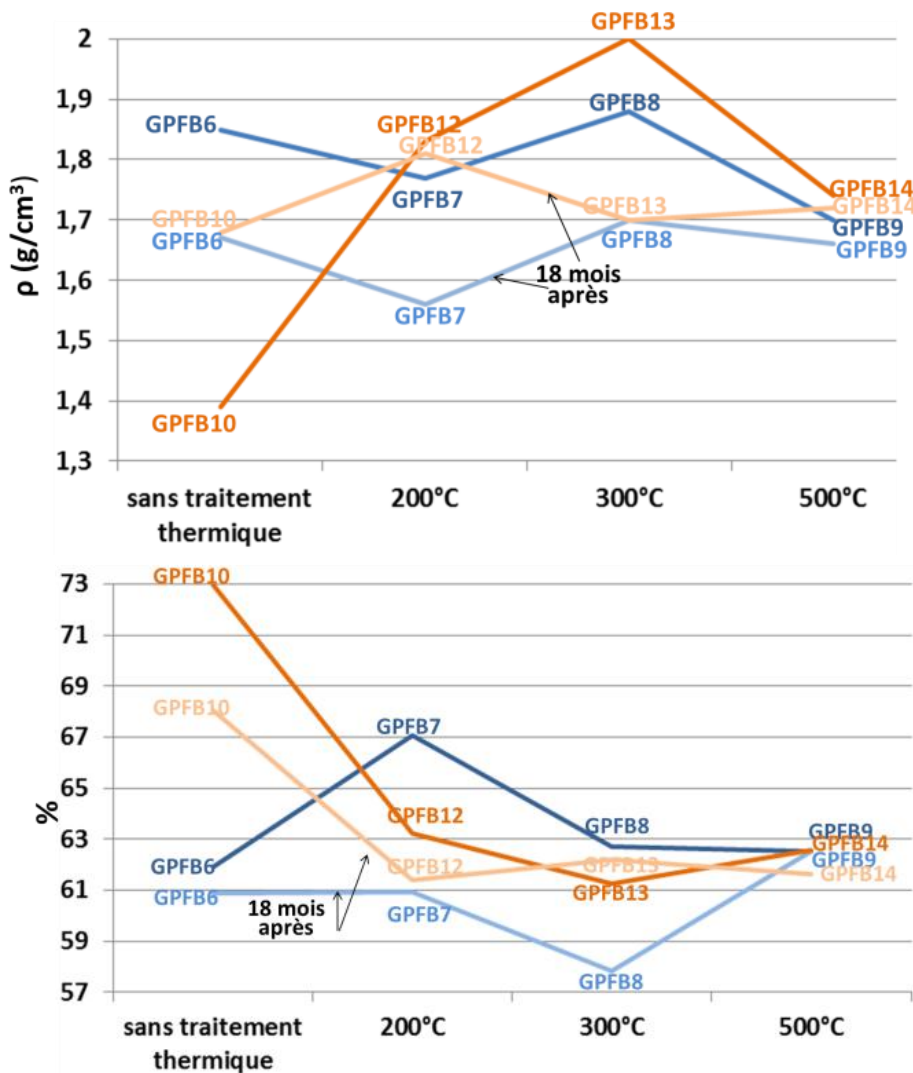


Figure V-37 : Evolution de la masse volumique et du coefficient d'absorption d'eau après 18 mois, pour des géopolymères à base de mélanges de REFION + MIOM



GPFB6 à GPFB9 - 30 REFIOM/70 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; GPFB10 à GPFB14 - 50 REFIOM/50 MIOM, séchage T étuve, L/S= 1,2 ; GPFB15 à GPFB17 - 50 REFIOM/50 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1 ; GPFB19 à GPFB25 - 50 REFIOM/50 MIOM, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; GPFBC43 - 45 REFIOM/45 MIOM/10 calcin, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; GPFBC46 - 40 REFIOM/40 MIOM/20 calcin, séchage T ambiante, L/S= 1,2 ; GPFBC49 - 35 REFIOM/35 MIOM/30 calcin, séchage T ambiante, L/S= 1,2

Figure V-38 : Evolution de la masse volumique et du coefficient d'absorption d'eau après 18 mois, pour des géopolymères à base de mélanges de REFIOM + MIOM + Calcin.

Selon les cas, on peut tout de même observer des augmentations significatives de densité avec le temps, ce qui est favorable. Le coefficient d'absorption de l'eau diminue plutôt avec le temps et lorsque le géopolymère est constitué avec du calcin la densité semble progresser avec le temps ce qui est un facteur favorable pour un matériau de construction durable.

6. Synthèse des résultats

Composition chimique (% massique)			L/S (massique)	Séchage T _{amb} : T _{ambiante} T _{et} : étuve	Traitement thermique	Propriétés physiques mesuré après la synthèse/ mesuré 18 mois plus tard			Lixiviation (ppm)			pH après TCLP*	Dureté (Mohs)	
FA (REFIOM)	BA (MIOM)	C (CALCIN)				ρ (Densité) g/cm ³	Φ (Porosité) %	Absorption d'eau %	Cd	Pb	Cr			
									Limites (TCLP)					
									1	5	5			
TAIWAN														
GP1														
GPF1	100			1,2	T _{amb}		1,47/1,70	71,12/71,48	93,34/91,80	N.M.	N.M.	N.M.	8,22	3
GPF2	100			1,2	T _{et}		1,45/1,76	74,35/68,21	E.P./78,39	N.M.	N.M.	N.M.	8,32	3,5
GPF3	100			1,2	T _{amb}	1000°C-1h	2,46/ E.P.	67,75/ E.P.	70,12/ E.P.	N.M.	N.M.	N.M.		
GPF4	100			1,2	T _{et}	1000°C-1h	2,18/ E.P.	68,13/ E.P.	72,93/ E.P.	N.M.	N.M.	N.M.		
GP2														
GPFB5	30	70		1,2	T _{amb}		1,33/1,49	72,79/66,29	E.P./73,39	N.M.	N.M.	N.M.	8,77	3
GPFB6	30	70		1,2	T _{et}		1,85/1,67	61,91/60,88	60,97/57,83	N.M.	N.M.	N.M.	8,16	2,5
GPFB7	30	70		1,2	T _{et}	200°C -2h	1,77/1,56	67,08/60,91	77,39/57,47	N.M.	N.M.	N.M.	8,39	2,5
GPFB8	30	70		1,2	T _{et}	300°C -2h	1,88/1,70	62,69/57,83	63,00/51,04	N.M.	N.M.	N.M.	8,24	2,5
GPFB9	30	70		1,2	T _{et}	500°C -2h	1,70/1,66	62,54/62,54	63,72/60,52	N.M.	N.M.	N.M.	8,43	2
GPFB10	50	50		1,2	T _{amb}		1,39/1,68	72,97/68,05	E.P./78,31	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	3,5
GPFB11	50	50		1,2	T _{et}		1,79/ E.P.	65,25/ E.P.	69,12/ E.P.	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	
GPFB12	50	50		1,2	T _{et}	200°C -2h	1,83/1,81	63,25/61,42	64,53/57,90	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	2
GPFB13	50	50		1,2	T _{et}	300°C -2h	2,00/1,70	61,28/62,18	60,37/59,89	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	1,5
GPFB14	50	50		1,2	T _{et}	500°C -2h	1,74/1,72	62,56/61,62	63,31/58,30	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	1
GP3														
GPFB15	50	50		1	T _{amb}		1,43/1,43	N.M./70,66	N.M./89,26	N.D.	N.D.	N.D.	N.M.	3
GPFB16	50	50		1	T _{amb}	200°C -1h	N.M./1,76	N.M./62,77	N.M./62,38	N.D.	1,67	0,17	N.M.	3,5
GPFB17	50	50		1	T _{amb}	300°C -1h	1,90/1,61	N.M./67,48	N.M./75,47	N.D.	N.D.	N.D.	N.M.	4
GPFB18	50	50		1	T _{amb}	400°C -1h	N.M./1,71	N.M./61,21	N.M./58,27	N.D.	0,01	10,57	N.M.	3
GPFB19	50	50		1,2	T _{amb}		1,63/1,64	N.M./63,29	N.M./62,91	N.D.	0,16	N.D.	N.M.	3,5
GPFB20	50	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h	N.M./1,60	N.M./68,66	N.M./81,11	N.D.	1,15	0,23	N.M.	3
GPFB21	50	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h	1,86/1,74	N.M./61,24	N.M./57,94	N.D.	N.D.	N.D.	N.M.	3,5
GPFB22	50	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h	N.M./1,56	N.M./67,38	N.M./75,09	N.D.	N.D.	6,96	N.M.	3,5
GPFB23	50	50		1,2	T _{amb}	500°C -1h	1,98/1,80	N.M./58,71	N.M./52,19	N.D.	0,01	6,16	N.M.	3
GPFB24	50	50		1,2	T _{amb}	700°C -1h	2,13/1,71	N.M./60,69	N.M./56,10	N.D.	0,42	12,00	N.M.	3
GPFB25	50	50		1,2	T _{amb}	1000°C -1h	2,12/1,72	N.M./60,69	N.M./55,45	N.D.	0,5	16,93	N.M.	2,5

GÉOPOLYMÈRES

Composition chimique (% massique)			L/S (massique)	Séchage T _{amb} : T _{ambiante} T _{et} : étuve	Traitement thermique	Propriétés physiques mesuré après la synthèse/ mesuré 18 mois plus tard			Lixiviation (ppm)			pH après TCLP*	Dureté (Mohs)	
FA (REFIOM)	BA (MIOM)	C (CALCIN)				ρ (Densité) g/cm ³	Φ (Porosité) %	Absorption d'eau %	Cd	Pb	Cr			
									Limites (TCLP)					
									1	5	5			
TAIWAN														
GP4														
GPF26	100 N			1,2	T _{amb}		1,46/1,69	N.M./65,92	N.M./70,96	N.D.	N.D.	1,82	7,94	1
GPF27	100 N			1,2	T _{amb}	200°C -1h	N.M./1,70	N.M./64,20	N.M./65,54	N.D.	0,09	19,30	N.M.	1
GPF28	100 N			1,2	T _{amb}	300°C -1h	1,63/1,74	N.M./63,09	N.M./62,56	N.D.	0,07	29,54	N.M.	1
GPF29	100 N			1,2	T _{amb}	400°C -1h	N.M./1,83	N.M./59,72	N.M./54,22	N.D.	N.D.	47,57	N.M.	1
GPF30	100 N			1,2	T _{et}		1,80/1,70	N.M./63,33	N.M./63,05	N.D.	N.D.	1,68	8,75	1,5
GPF31	100 N			1,2	T _{et}	200°C -1h	N.M./1,27	N.M./63,61	N.M./63,30	N.D.	N.D.	22,14	N.M.	1,5
GPF32	100 N			1,2	T _{et}	300°C -1h	1,79/1,68	N.M./60,98	N.M./59,08	N.D.	N.D.	43,59	N.M.	1,5
GPF33	100 N			1,2	T _{et}	400°C -1h	N.M./1,68	N.M./62,25	N.M./61,64	N.D.	0,18	37,89	N.M.	1
GPB34		100		1,2	T _{amb}		1,67/1,89	N.M./50,82	N.M./38,42	N.D.	N.D.	N.D.	7,94	4,5
GPB35		100		1,2	T _{amb}	200°C -1h	N.M./1,96	N.M./49,77	N.M./36,02	N.D.	N.D.	11,90	N.M.	4,5
GPB36		100		1,2	T _{amb}	300°C -1h	1,69/2,02	N.M./48,56	N.M./34,39	N.D.	0,06	25,56	N.M.	4
GPB37		100		1,2	T _{amb}	400°C -1h	N.M./2,05	N.M./46,68	N.M./31,79	N.D.	N.D.	27,08	N.M.	4
GPB38		100		1,2	T _{et}		1,86/1,90	N.M./51,26	N.M./38,79	N.D.	N.D.	N.D.	8,78	4,5
GPB39		100		1,2	T _{et}	200°C -1h	N.M./2,02	N.M./52,31	N.M./40,14	N.D.	N.D.	12,66	N.M.	4
GPB40		100		1,2	T _{et}	300°C -1h	1,99/2,02	N.M./51,61	N.M./38,72	N.D.	0,31	35,20	N.M.	4,5
GPB41		100		1,2	T _{et}	400°C -1h	N.M./2,11	N.M./45,45	N.M./30,27	N.D.	0,16	31,63	N.M.	4
GP 5														
GPFB42	50	50		1	T _{et}		N.M./1,70	N.M./62,55	N.M./61,58	N.M.	N.M.	N.M.	8,61	3
GP 6														
GPFBC43	45	45	10	1,2	T _{amb}		1,81/1,52	47,55/63,61	49,97/65,55	0,04	0,39	N.D.	N.M.	3,5
GPFBC44	45	45	10	1,2	T _{amb}	700°C -1h	2,06/ E.P.	47,58/ E.P.	44,10/ E.P.	0,01	1,15	17,73	N.M.	
GPFBC45	45	45	10	1,2	T _{amb}	800°C -1h	1,92/1,85	42,81/56,47	39,17/48,31	11,68	0,23	N.D.	N.M.	2
GPFBC46	40	40	20	1,2	T _{amb}		1,73/1,48	46,28/65,46	49,67/71,04	0,06	N.D.	0,04	N.M.	3,5
GPFBC47	40	40	20	1,2	T _{amb}	700°C -1h	1,77/ E.P.	41,69/ E.P.	40,35/ E.P.	0,07	1,11	3,93	N.M.	
GPFBC48	40	40	20	1,2	T _{amb}	800°C -1h	1,84/ E.P.	39,29/ E.P.	35,25/ E.P.	1,98	0,05	0,23	N.M.	
GPFBC49	35	35	30	1,2	T _{amb}		1,73/1,51	46,35/64,29	49,87/68,28	0,03	0,09	0,13	N.M.	3,5
GPFBC50	35	35	30	1,2	T _{amb}	700°C -1h	1,73/ E.P.	38,96/ E.P.	36,90/ E.P.	10,60	N.D.	N.D.	N.M.	
GPFBC51	35	35	30	1,2	T _{amb}	800°C -1h	1,68/ E.P.	31,71/ E.P.	27,69/ E.P.	9,91	N.D.	0,57	N.M.	

Composition chimique (% massique)			L/S (massique)	Séchage T _{amb} : T _{ambiante} T _{et} : étuve	Traitement thermique	Propriétés physiques mesuré après la synthèse/ mesuré 18 mois plus tard			Lixiviation (ppm)			pH après TCLP*	Dureté (Mohs)	
FA (REFIOM)	BA (MIOM)	C (CALCIN)				ρ (Densité) g/cm ³	Φ (Porosité) %	Absorption d'eau %	Cd	Pb	Cr			
									Limites (TCLP)					
						1	5	5						
TAIWAN														
GP 7														
GPF52	100			1,2	T _{amb}		1,58/ E.P.	57,00/ E.P.	76,35/ E.P.	N.D.	N.D.	0,01	N.M.	1,5
GPF53	100			1,2	T _{amb}	200°C -1h	1,74/ E.P.	61,41/ E.P.	85,03/ E.P.	3,1	N.D.	N.D.	N.M.	3
GPF54	100			1,2	T _{amb}	300°C -1h	2,34/ E.P.	57,31/ E.P.	71,37/ E.P.	1,49	N.D.	N.D.	N.M.	3,5
GPF55	100			1,2	T _{amb}	400°C -1h	2,3/ E.P.	56,66/ E.P.	71,48/ E.P.	N.D.	0,12	0,78	N.M.	3,5
GPB56		100		1,2	T _{amb}		1,85/ E.P.	51,22/ E.P.	43,80/ E.P.	N.D.	N.D.	0,36	N.M.	2,5
GPB57		100		1,2	T _{amb}	200°C -1h	1,89/ E.P.	43,21/ E.P.	32,07/ E.P.	N.D.	0,05	N.D.	N.M.	3
GPB58		100		1,2	T _{amb}	300°C -1h	2,26/ E.P.	42,72/ E.P.	31,11/ E.P.	N.D.	0,25	0,15	N.M.	3,5-4
GPB59		100		1,2	T _{amb}	400°C -1h	2,31/ E.P.	45,29/ E.P.	33,25/ E.P.	N.D.	0,14	1,29	N.M.	3,5-4
GPFB60	50	50		1,2	T _{amb}		1,59/ E.P.	52,06/ E.P.	59,93/ E.P.	N.D.	0,03	0,37	N.M.	3,5
GPFB61	50	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h	1,78/ E.P.	47,07/ E.P.	49,79/ E.P.	4,77	0,04	N.D.	N.M.	3-3,5
GPFB62	50	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h	1,76/ E.P.	46,83/ E.P.	47,35/ E.P.	N.D.	0,1	N.D.	N.M.	3,5
GPFB63	50	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h	1,75/ E.P.	49,48/ E.P.	53,92/ E.P.	N.D.	0,28	0,42	N.M.	3,5
GPFB64	50 N	50		1,2	T _{amb}		1,53/ E.P.	50,28/ E.P.	59,61/ E.P.	N.D.	N.D.	1,65	N.M.	3-3,5
GPFB65	50 N	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h	1,75/ E.P.	44,30/ E.P.	46,57/ E.P.	1,74	N.D.	1,81	N.M.	3,5
GPFB66	50 N	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h	1,72/ E.P.	45,56/ E.P.	45,42/ E.P.	N.D.	N.D.	2,50	N.M.	3,5
GPFB67	50 N	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h	1,76/ E.P.	47,55/ E.P.	52,18/ E.P.	N.D.	N.D.	3,08	N.M.	4
GPFB68	50 N	50		1,2	T _{amb}		1,54/ E.P.	48,29/ E.P.	54,18/ E.P.	N.D.	0,16	N.D.	N.M.	3-3,5
GPFB69	50 N	50		1,2	T _{amb}	200°C -1h	1,7/ E.P.	49,22/ E.P.	52,99/ E.P.	5,47	N.D.	N.D.	N.M.	3
GPFB70	50 N	50		1,2	T _{amb}	300°C -1h	1,63/ E.P.	48,40/ E.P.	54,56/ E.P.	N.D.	N.D.	N.D.	N.M.	3,5
GPFB71	50 N	50		1,2	T _{amb}	400°C -1h	1,74/ E.P.	45,74/ E.P.	46,82/ E.P.	N.D.	N.D.	0,19	N.M.	4

GÉOPOLYMÈRES

Composition chimique (% massique)			L/S (massique)	Séchage T _{amb} :T ambiante T _{et} : étuve	Traitement thermique	Propriétés physiques mesuré après la synthèse			Lixiviation (ppm)			pH après TCLP*	Dureté (Mohs)	
FA (REFIOM)	BA (MIOM)	C (CALCIN)				ρ (Densité) g/cm ³	Φ (Porosité) %	Absorption d'eau %	Cd	Pb	Cr			
									Limites (TCLP)					
									1	5	5			
FRANCE														
GP8														
GPFC72	50		50	0,7	T _{et}		1,39	69,64	91,01	N.M.	N.M.	N.M.	8,83	4,5
GPFC73	50		50	0,7	T _{et}	400°C -1h	1,31	69,48	98,17	N.M.	N.M.	N.M.	7,57	3,5
GPFC74	50		50	0,7	T _{et}	500°C -1h	1,34	70,22	96,74	N.M.	N.M.	N.M.	7,12	4,5
GPFC75	50		50	0,7	T _{et}	600°C -1h	1,44	59,94	61,56	N.M.	N.M.	N.M.	4,82	4,5
GPFC76	50		50	0,7	T _{et}	700°C -1h	1,68	56,42	40,23	N.M.	N.M.	N.M.	4,24	7,5
GPFC77	50		50	0,7	T _{et}	800°C -1h	1,71	16,09	11,41	N.M.	N.M.	N.M.	4,01	6
GP9														
GPC78			100	0,63	T _{amb}		2,12	41,16	31,95	N.M.	N.M.	N.M.	4,29	5,5
GPFC79	20		80	0,56	T _{amb}		1,89	54,02	48,55	N.M.	N.M.	N.M.	7,44	5,5
GPFC80	40		60	0,52	T _{amb}		1,73	60,96	65,48	N.M.	N.M.	N.M.	8,34	5
GPFC81	60		40	0,51	T _{amb}		1,57	68,65	E.P.	N.M.	N.M.	N.M.	9,41	4
GPFC82	80		20	0,48	T _{amb}		1,45	79,28	E.P.	N.M.	N.M.	N.M.	9,85	3,5
GPFC83	100			0,56	T _{amb}		E.P.	E.P.	E.P.	N.M.	N.M.	N.M.	9,94	3
GPC84			100	0,63	T _{et}		1,68	28,56	16,20	N.M.	N.M.	N.M.	5,54	5
GPFC85	20		80	0,56	T _{et}		1,73	38,74	26,74	N.M.	N.M.	N.M.	7,82	5
GPFC86	40		60	0,52	T _{et}		1,53	52,07	47,77	N.M.	N.M.	N.M.	8,67	4
GPFC87	60		40	0,51	T _{et}		1,25	66,41	85,34	N.M.	N.M.	N.M.	9,54	3
GPFC88	80		20	0,48	T _{et}		1,06	78,33	E.P.	N.M.	N.M.	N.M.	9,59	2,5
GPFC89	100			0,56	T _{et}		1,03	E.P.	E.P.	N.M.	N.M.	N.M.	9,46	3,5

N: FA nettoyé ; *pH : solution TCLP (Acetic acide+ H₂O) = 2,88 ; solution alcalin=11,94 ; E.P. : mesure avorté par la perte d'échantillon ; N.D. : Non Détecté ; N.M. : Non Mesuré

7. Conclusion

Nous avons synthétisé 89 échantillons de géopolymères. Plusieurs facteurs comme la composition, le rapport liquide/solide, le type de séchage, le traitement thermique ou le mûrissement, peuvent avoir une certaine influence sur la structure et sur les propriétés des géopolymères.

Le but de notre recherche menée sur les géopolymères à base de REFION a été de trouver une composition et les conditions idéales pour obtenir la matrice la plus résistante possible. Pendant la synthèse, nous avons observé un effet de gonflement non souhaité. Pour éviter les problèmes de gonflement, nous avons réalisé le nettoyage des REFION, ce qui a permis de réduire le gonflement de 40% (volumique). En plus de cela, le nettoyage permet d'enlever les chlorures, mais cause aussi un changement structural en faisant disparaître partiellement l'halite (présente dans les déchets initiaux). Une autre méthode pour diminuer le gonflement et pour accélérer le processus, est de mélanger le REFION avec 30 poids% de calcin (de la partie solide). Le calcin accélère le processus de durcissement qui est stimulé probablement par l'apport des silicates du calcin.

L'effet de la composition sur les différents paramètres a été étudié sur les échantillons à base de trois déchets différents (REFION, MIOM et calcin). Nous avons mélangé le REFION avec du MIOM et nous avons observé les modifications structurales. En ajoutant le MIOM, la matrice finale montre à l'analyse DRX, plus de pics avec de plus grandes intensités et des phases de calcite, quartz et aussi un peu d'ilménite. Avec l'ajout de MIOM ou de calcin, nous diluons la concentration des métaux lourds, mais pour renforcer la résistance chimique de la structure et limiter les variations de pH du lixiviat après le test TCLP, ils ne devraient être utilisés que dans le cas de REFION non nettoyé. Les propriétés physiques (densité, porosité) sont améliorées avec le calcin ajouté. Au contraire, le MIOM a peu d'influence sur la masse volumique, ce qui est surprenant, car les propriétés physiques des géopolymères à base de MIOM pur montrent des résultats bien supérieurs aux échantillons à base de REFION pur en termes de masse volumique. Les échantillons à base de REFION et de MIOM ou calcin, montrent un effet inverse, c'est-à-dire que la masse volumique baisse.

Le rapport liquide/solide affecte significativement la malléabilité du géopolymère. Avec l'ajout de calcin, le rapport L/S est moins important, car le mélange nécessite moins de liquide pour obtenir une malléabilité convenable pour les géopolymères. Si nous appliquons un traitement thermique, il est préférable d'employer le rapport L/S correspondant à 1,2. Le rapport $L/S = 1$ est moins coûteux, mais il est avantageux seulement dans le cas où le géopolymère ne subit pas un traitement thermique. Du point de vue de la densité, il est favorable d'employer le

rapport correspondant à $L/S = 1,2$; cependant le coût de la production augmente un peu. S'il n'y a pas assez de solution dans le système, les réactions ne sont probablement pas complètes et les densités sont moins grandes.

Le séchage est réalisé à température ambiante ou en étuve. Nous sommes arrivés à la conclusion que le séchage sans application de températures externes (à température ambiante), donc plus économiquement rentable, est favorable aux géopolymères à base de REFION bruts pour lesquels le séchage en étuve n'a aucune influence. Au contraire, le séchage en étuve est préférable pour les géopolymères de MIOM ou de REFION nettoyé (sans traitement thermique au-dessus de 800°C) ainsi que pour les mélanges de ces deux composants. L'échantillon à base de 30 poids% de REFION et 70 poids% de MIOM, séché en étuve, offre des propriétés physiques compétitives en comparaison des échantillons à base de 100 poids% de MIOM. De plus, c'est le séchage à l'étuve qui semble accélérer le processus de durcissement (les réactions sont plus rapides entre la solution alcaline et les déchets) ; ceci est évident dans le cas d'un mélange de REFION et de calcin, mais cela cause des densités et des duretés inférieures à celles obtenues si les échantillons (REFION+calcin) sont séchés à température ambiante. En général, le séchage en étuve permet de diminuer la porosité. Du point de vue de la cristallinité, en séchant les échantillons à température ambiante, nous obtenons des intensités plus élevées des pics de DRX, qui sont dues aux réactions qui ont plus de temps pour se réaliser. Il faut mentionner que la viscosité (état liquide ?) augmente rapidement, mais le durcissement complet dure plusieurs jours. Après le test TCLP, nous n'avons pas observé de tendance pour le Pb ou le Cd car les taux lixiviés sont restés pour les deux types de séchage en dessous des valeurs légales autorisées.

Pour essayer d'augmenter l'encapsulation des métaux lourds dans les matrices des géopolymères, nous avons essayé pour la première fois d'appliquer un traitement thermique avec des températures relativement élevées. Effectivement, le frittage a affecté le taux de réorganisation structurale (certains pics de DRX croissent et certains disparaissent), qui se fait par diffusion solide. On voit évoluer les pics notamment en intensité lorsque la température de traitement thermique augmente. À côté de la partie amorphe importante, nous retrouvons les mêmes phases cristallines que dans le REFION et le MIOM brut (Phases majoritaires : halite et quartz, et secondaires : gehlénite, ilménite, magnétite, calcite, grossulaire ou wollastonite). Ces minéraux par leurs compositions sont relativement simples et intéressants en termes d'immobilisation de métaux lourds (cf.III). Le changement des intensités apparaît principalement à partir de 400°C . Nous avons observé une nouvelle phase type sodalite ($\text{Na}_4\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$), qui présente des sortes de tunnels (similaires à ceux observés dans une hollandite) où les métaux lourds peuvent être incorporés. Avec l'ajout du calcin, qui est un matériau principalement amorphe, le taux de cristallisation baisse. La microscopie à balayage a montré une tendance à

L'homogénéisation de la structure des échantillons de géopolymères avec le traitement thermique. Avec le traitement thermique, nous avons observé également une tendance à la fissuration, qui n'est pas cependant évidente à voir et surtout à quantifier. Elle pourrait être causée par des contraintes thermiques pendant le chauffage. Avant le traitement thermique, l'observation de la matrice géopolymérique sous microscope à balayage a révélé une présence de sorte de « microsphères » qui sont passées sans doute par une phase liquide pendant l'incinération de déchets. Ces formes de « microsphères » sont en leurs centres partiellement cristallisés ce qui signifie une fusion locale partielle dans les géopolymères même sans traitement thermique. L'analyse EDX, nous a révélé que le fond (phase majoritaire, probablement le gel) est composé principalement par SiO_2 , CaO , Al_2O_3 et Na_2O . Nous avons pu également voir de petite quantité de plomb ; et dans le centre ou dans le fond global des « microsphères » on trouve du SiO_2 avec du FeO . Selon les résultats du pH des lixiviations, le traitement thermique semble diminuer la solubilité des sels. En analysant par ICP-AES les lixiviats des échantillons, nous observons que le relâchement du chrome augmente avec l'application d'un traitement thermique au-dessus de 300°C . Nous supposons que cela est dû à l'état d'oxydation qui change. Ni le plomb, ni le cadmium ne sont en quantité suffisante pour conclure sur l'influence du traitement thermique, cependant tous les résultats restent en dessous de la limite des normes TCLP autorisées. Le géopolymère à base de REFIOM, MIOM et calcin, qui a subi un traitement thermique, a relâché une très faible quantité de Cr et de Pb, mais au contraire nous avons observé une très grande quantité de cadmium dans le lixiviat. Selon les variations de pH, les résultats obtenus pour l'échantillon de la série GP8 (REFIOM et calcin) sont favorables à l'emploi d'un traitement thermique qui semble renforcer la matrice. En mesurant les propriétés physiques, nous avons observé que la densité des géopolymères à base de REFIOM a considérablement augmenté avec le traitement thermique. Dans les géopolymères à base de REFIOM mélangé avec du MIOM (50 poids%) et traitement thermique à 300°C (GPFB13), nous observons une densification et une petite baisse de la porosité. La densification par frittage est due probablement à la déshydratation (perte de l'eau par évaporation) qui cause le retrait de l'échantillon. Selon les résultats précédents, pour obtenir une bonne densification du géopolymère, il est préférable de ne pas dépasser une température de traitement thermique de 700°C (préférable aussi d'un point de vue économique). Nous avons aussi observé que le traitement thermique a un effet net sur la porosité qui baisse avec la température croissante, pour les échantillons à base de calcin (30 poids%) ajouté au MIOM et au REFIOM.

L'influence du mûrissement montre en général une densité différente après 18 mois. Cela signifie que les réactions continuent même quand la matrice semble durcie après quelques jours. Selon les résultats, le séchage à température ambiante a un effet favorable sur la solidification et la

densification à long terme. Il semble que les premières heures et jours du géopolymère sont essentiels pour le futur matériau géopolymérique afin qu'il obtienne ses propriétés finales, donc le type de séchage est important pour le vieillissement du géopolymère. Le traitement thermique semble donner une meilleure densification 18 mois après (20% d'augmentation de la densité quand il y a un traitement thermique à 700°C pour des géopolymères à base de REFIOM et MIOM). L'ajout du calcin ne donne pas de très bons résultats sur la densité après 18 mois, mais plus on ajoute de calcin, moins la baisse de densité est grande.

Le but de ces travaux de recherche est de trouver le mode de synthèse pour la production d'un géopolymère qui aura une bonne résistance chimique et de bonnes propriétés physiques. Comme ce travail est exploratoire, nous avons obtenu les premiers résultats grâce auxquels le laboratoire pourra continuer cette voie prometteuse des géopolymères pour l'immobilisation des métaux lourds des déchets.

Conclusion générale

Le sujet de cette thèse concernait l'évaluation des possibilités d'incorporer des résidus solides d'incinération des ordures ménagères dans différentes matrices inorganiques. Ces possibilités sont basées sur la capacité des phases individuelles à incorporer dans leurs microstructures le plomb et le cadmium, mais aussi sur leur efficacité à garder les métaux lourds en cas d'attaque acide qui pourrait se produire dans les conditions naturelles. En analysant leurs structures, nous avons essayé de comprendre les mécanismes d'incorporation des ions métalliques du plomb et du cadmium dans le matériau. Un autre aspect étudié, qui est indispensable dans le cas d'éventuelles applications dans le secteur des matériaux de construction, concerne leurs propriétés physiques.

Avant la synthèse des matrices de stockage, nous avons d'abord analysé les déchets bruts utilisés au sein de cette thèse. Il s'agit de REFIOM et de MIOM provenant de deux pays différents : France et Taiwan. La comparaison de la composition et de la structure a montré que, malgré une origine très différente, nous retrouvons certaines similitudes (granulométrie, composition chimique, structure...). Cela pourrait faciliter leur utilisation comme matière première pour la production de matrices avec une certaine uniformité des techniques et matériaux pour l'immobilisation des éléments toxiques et donc vers des coûts réduits en cas d'applications industrielles.

Trois voies de matériaux ont été explorées : la vitrocéramique, la céramique frittée et les géopolymères. La vitrocéramique s'est montrée relativement efficace. Les phases les plus prometteuses pour l'incorporation du plomb et du cadmium sont le diopside et la forsterite. Les vitrocéramiques à base de déchets bruts (REFIOM et/ou MIOM) présentent de bonnes propriétés physiques ainsi qu'une bonne résistance contre l'attaque chimique. En plus, les observations de leur structure montrent une minéralogie relativement simple. Le problème qui devra être étudié en détail est l'importante volatilisation qui se produit lors de la vitrification. Cette question essentielle n'est pas abordée dans la majorité des articles traitant le sujet. Nous avons réussi à élaborer une relation entre la perte par volatilisation et la durée du traitement thermique, pour minimiser les pertes tant que possible.

Nous avons choisi la hollandite à base de baryum comme céramique frittée pour l'incorporation des métaux lourds. Cette céramique a déjà montré une très grande résistance en termes de stockage des déchets radioactifs (au sein de l'assemblage de céramiques SYNROC). Cette structure contenant des sortes de canaux ou tunnels, montre une grande capacité d'incorporation de plomb et de cadmium. L'observation de la microstructure a révélé un partage

CONCLUSIONS

clair du Pb et du Cd. Nous avons identifié deux autres phases (pérovskite et rutile) qui sont également présentes dans la céramique SYNROC. Dans l'ensemble des échantillons, nous avons réussi à insérer des quantités importantes des deux métaux lourds. La matrice montre une bonne résistance chimique et il est fortement probable qu'elle possède de bonnes propriétés mécaniques, car c'est une matrice qui a subi un frittage donc une densification. La suite des travaux menés sur la voie des céramiques frittées est d'employer les hautes températures combinées avec les hautes pressions pour synthétiser des minéraux qui contiennent dans leur structure des métaux lourds et qui se trouvent dans la nature à l'état stable. L'idée est de s'inspirer des minéraux naturels capables d'incorporer des éléments tels que le Pb et le Cd et de les garder en leur sein sur des temps géologiques.

La dernière partie était consacrée aux matrices géopolymériques. Ces travaux de recherche ont été réalisés en collaboration avec un laboratoire de l'université de Taïpei à Taïwan. Comme les géopolymères sont une catégorie de minéraux inorganiques, cette catégorie correspond aux domaines de notre laboratoire. Au cours de cette thèse, nous avons donc pu élargir le champ d'études du Laboratoire Géomatériaux et Environnement de l'Université Paris Est - Marne la Vallée. Après la mise en place de cette thématique et de l'expérimentation nécessaire, nous avons procédé à un premier travail exploratoire, où nous avons observé les différents paramètres influençant les propriétés et la résistance de la matrice finale. Les premiers résultats obtenus ont montré que cette matrice géopolymère à base de déchets bruts est assez stable, résistante chimiquement et avec un fort potentiel pour introduire des résidus d'incinération dans leur cycle de fabrication et de vie, comme par exemple dans des matériaux de construction.

Pour conclure sur ce travail, nous avons choisi certaines propriétés des trois types de matrices étudiées afin de les classer selon leurs qualités (Tableau 0-1).

Paramètres	Vitrocéramique	Céramique frittée	Géopolymères
Capacité d'immobilisation	**	***	*
Propriétés physiques	**	***	*
Résistance contre l'attaque acide	**	***	*
Facilité d'application/ Production (en grandes quantités)	*	*	***
Impact sur l'environnement pendant la production	*	**	***
Coût de la production	*	**	***

*** le meilleur

Tableau 0-1 : Classement de matrices étudiées selon leurs propriétés

Comme premier critère, nous avons jugé de l'efficacité d'immobilisation du plomb et du cadmium. Le meilleur résultat a été obtenu pour la matrice de hollandite qui contient la phase hollandite et aussi la phase pérovskite, qui sont capables d'incorporer les deux métaux lourds dans leur structure par substitution du baryum et du magnésium. La répartition des métaux dans la vitrocéramique était aussi relativement claire. Le plomb était incorporé principalement dans la matrice vitreuse et le cadmium dans les phases cristallines. L'efficacité d'immobilisation des deux métaux lourds dans les géopolymères reste à évaluer par un dopage en excès comme nous l'avons fait pour les deux autres matériaux.

Le meilleur résultat pour les propriétés physiques correspond au cas où la densité et la dureté sont les plus grandes, et où la porosité et l'absorption d'eau sont les plus faibles. La céramique frittée a obtenu les meilleurs résultats dans tous ces domaines, mais assez comparables avec ceux de la vitrocéramique. La densité la plus importante est obtenue pour la hollandite, car il y a une densification des poudres initiales pendant le frittage. Les géopolymères ont, malgré leurs moins bonnes évaluations des propriétés physiques en comparaison des autres matrices étudiées dans cette thèse, une efficacité correspondant à des bétons de haute performance.

Le problème environnemental majeur concernant l'application est la durabilité chimique. Une lixiviation acide des métaux lourds peut se produire lorsque la structure est par exemple en contact avec des eaux de ruissellement. Selon les résultats obtenus, les trois matrices n'ont pas relâché une grande quantité de plomb et de cadmium. La céramique frittée malgré un grand dopage de métaux lourds n'a relâché aucun des métaux lourds et elle est donc évaluée comme la plus efficace. L'efficacité de la vitrocéramique s'est montrée être dépendante de la résistance de la partie vitreuse qui est plus sensible à l'attaque acide. Malgré tout, les analyses de lixiviation de la vitrocéramique à base de déchets bruts affichent des pourcentages plus faibles de libération des métaux lourds par rapport aux résidus solides bruts d'incinérateur. Il a été constaté que la lixiviation des ions de métaux lourds de la vitrocéramique à base des déchets bruts était bien en dessous de la réglementation environnementale. Nous avons décidé de placer les géopolymères à un niveau en dessous des vitrocéramiques, car dans quelques cas, nous avons détecté le cadmium qui a été libéré par les processus de lixiviation ainsi que le chrome. Les quantités des métaux lourds n'ont malgré tout pas d'impact significatif sur l'environnement, car ils restent inférieurs aux limites autorisées des tests TCLP.

La production en masse a été évaluée comme étant plus facile pour les géopolymères par rapport à la vitrocéramique ou à la céramique frittée. Il n'y a pas de nécessité de traitement thermique à haute température (les traitements thermiques aux basses températures ont cependant montré certaines améliorations des propriétés, avec des températures beaucoup moins élevées que dans le cas des deux précédentes matrices) et la technique de leur production

CONCLUSIONS

nécessite seulement d'effectuer un mélange des déchets avec une partie liquide et attendre la prise.

L'impact sur l'environnement pendant la production est indirectement lié au besoin d'énergie et donc au coût de la production. La production de la vitrocéramique nécessite une plus grande quantité d'électricité que la céramique frittée en plus de la volatilisation des éléments toxiques qui a été observée de façon plus importante que dans le cas de la céramique frittée. L'impact des géopolymères sur l'environnement n'est pas nul, car le processus de synthèse a besoin de solution de NaOH et éventuellement de Na_2SiO_3 , qui sont produits à des températures supérieures à 1000°C . Cela augmente aussi le coût de la production. Quoi qu'il en soit, en général la matrice faite à base de déchets comme matière première diminue le coût de la production et économise un crédit-carbone. D'un point de vue économique, les trois voies explorées dans cette thèse peuvent se révéler compétitives au niveau industriel, notamment sur un marché tel que celui des matériaux de construction.

Au vue des premiers résultats obtenus, nous estimons que les géopolymères sont les matrices de stockage les plus prometteuses pour une future application industrielle.

Perspectives

Les travaux présentés ici sont exploratoires et nécessitent de réaliser un certain nombre d'analyses supplémentaires. Plusieurs voies feront sans doute l'objet de plusieurs thèses à venir.

D'abord, il serait intéressant de continuer l'évaluation de l'efficacité d'immobilisation des matrices étudiées grâce aux tests de lixiviation. Il est aussi important de connaître la résistance mécanique de ces matrices notamment avec des essais de traction – compression, flexion trois points et éventuellement essais de fatigue. Et ensuite ou en parallèle, des tests de résistance biologique aux microorganismes doivent être réalisés car la biodégradation est un mode important de dégradation des matrices de stockage et aussi des matériaux de construction.

L'autre grand axe concerne une connaissance plus approfondie des sites d'insertion des éléments toxiques polluants ainsi que des mécanismes de substitution dans les sites des phases cristallines. Pour cela, des expériences en laboratoire peuvent être menées en spectroscopie par résonance magnétique nucléaire et en spectroscopie vibrationnelle infrarouge et Raman. Ces techniques peuvent donner des informations essentielles sur l'environnement chimique autour d'éléments tel que le Pb et le Cd et sur la nature et la force des liaisons qui relient ces éléments à leurs voisins atomiques. Des expériences *in-situ* peuvent être menées notamment lors du processus de vitrification – dévitrification qui donne naissance aux vitrocéramiques. Pour de telles expériences, il est nécessaire d'utiliser des rayonnements de grande énergie ; ce sont donc des expériences à réaliser avec un rayonnement synchrotron. Des expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X réalisées *in-situ* lors de la formation des verres et des vitrocéramiques permettent de parfaitement comprendre les phénomènes de nucléation – croissance et de caractériser finement la spéciation⁵ des éléments toxiques tels que le Pb et Cd dans une vitrocéramique.

Dans le cas de géopolymères, très peu d'études se sont portées sur la caractérisation fine à ce jour, puisqu'elles sont en général tournées vers leurs applications potentielles. Pour les géopolymères à base de déchets, il sera souhaitable de réaliser une caractérisation approfondie de la microstructure ainsi que l'évaluation de l'influence d'un dopage des géopolymères par un excès de métaux lourds comme nous l'avons fait pour les vitrocéramiques et céramiques frittées, afin d'estimer la capacité d'incorporation durable de ces métaux.

⁵ La spéciation correspond au nombre d'atomes voisins, la coordinence, le polyèdre de coordination, le type de site cristallin, la valence, la nature et la force des liaisons interatomiques en fait tout ce qui constitue l'environnement chimique, physique cristallographique de l'élément toxique ciblé.

Bibliographie

A

- ABE T.** ; “Borosilicate glass”, *American Ceramic Society*, 1952, vol. 35, p. 284-299.
- ACHNKENG E.** ; “Globalization, urbanization and municipal solid waste management in Africa”, proceeding, Conference African on a global stage, 2003, 22 p.
- ACI 318-05** ; “Building Code Requirements for Structural Concrete”, ACI Manual of Concrete Practice, American Concrete Institute, Récupéré de < [http://netedu.xauat.edu.cn/jpkc/netedu/jpkc/hntjg/site/jxzy/wlkt/ACI318M-05%20%E7%BE%8E%E5%9B%BD%E8%A7%84%E8%8C%83%20Building %20Code%20Requirement%20For %20Structural%20Concrete.pdf](http://netedu.xauat.edu.cn/jpkc/netedu/jpkc/hntjg/site/jxzy/wlkt/ACI318M-05%20%E7%BE%8E%E5%9B%BD%E8%A7%84%E8%8C%83%20Building%20Code%20Requirement%20For%20Structural%20Concrete.pdf) >.
- ADEME** ; “Bilan du recyclage 1999-2008”, Ministère du Développement durable, *ITOM* 2008. Récupéré de < <http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=73568&p1=00&p2=05&ref=17597> >.
- ADEME** ; “Résultats Année 2007”, Campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères, Juin 2009. Format PDF disponible sur : < http://www.fnade.org/sites/fnade/-upload-/2010_98813_20090730174248.pdf >.
- AGENCE EUROPÉENNE POUR L'ENVIRONNEMENT** ; “Household and municipal waste: Comparability of data in EEA member countries”, EEA– ETC/W, Topic report No 3/2000. Format PDF disponible sur : < http://edz.bib.uni-mannheim.de/daten/edz-bn/eua/00/topic_3_2000.pdf >.
- AHAMED M., SINGH S., BEHARI JR., KUMAR A. et SIDDIQUI M.K.J.** ; “Interaction of lead with some essential trace metals in the blood of anemic children from Lucknow”, *Clinica Chimica Acta*, 2007, vol. 377, p. 92-97.
- AHMARI S., REN X., TOUFIGH V. ET ZHANG L.** ; “Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash”, *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 35, p. 718-729.
- AKIN E., DER H. et TAS A.C.** ; “Chemical preparation of YIG and YAG powders by self-propagating combustion synthesis”, proceeding book, III. Ceramics Congress, October 22-25, 1996, Istanbul, Turkey, Vol. 2, p. 440-450.
- ALENDOURO M.S.J.G., MONTEIRO R. C. C., FIGUEIREDO C.F.M.L., MARTINS R.M.S., SILVA R.J.C., FERRO M.C. et FERNANDES M.H.V.** ; “Microstructural characterization and properties of a glass and a glass - ceramic made from municipal incinerator bottom ash” , *Materials Science Forum* , 2004, vol. 455 – 456, p. 827 – 830.
- ALEXANDER K.M.** ; “Activation of pozzolanic material by alkali”, *Australian Journal of Applied Science*, 1955, vol. 6, p. 224-229.
- ALOISI M., KARAMANOV A., FERRANTE F. et PELINO M.** ; “Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes”, *Hazardous Materials*, 2006, vol. 137, p. 138-143.
- ALSAYED S.H. et AMJAD M.A.** ; “Strength, Water Absorption and Porosity of Concrete Incorporating Natural and Crushed Aggregate”, *Journal of King Saud University*, 1996, vol. 8, n°1, p.109-120.
- ANDREOLA F., BARBIERI L., CORRADI A., LANCELLOTTI, I. et MANFREDINI T.** ; “The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration into a ceramic tile body”, *Journal of Materials Science*, 2001, vol. 36, p. 4869-4873.
- ANDREOLA F., BARBIERI L., HREGLICH S., LANCELLOTTI I., MORSELLI L., PASSARINI F. ET VASSURA I.** ; “Reuse of incinerator bottom and fly ashes to obtain glassy materials”, *Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, p. 1270-1274.
- ATKINS M. et GLASSER F.P.** ; “Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization”, *Waste Management*, 1992, vol. 12, n° 2-3, p. 105-131.
- AUBIN-CHEVALDONNET V., CAURANT D., DANNOUX A., GOURIER D., CHARPENTIER T., MAZEROLLES L. et ADVOCAT T.** ; “Preparation and characterization of (Ba,Cs)(M,Ti)₈O₁₆ (M= Al³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺, Sc³⁺, Mg²⁺) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization”, *Journal of Nuclear Materials*, 2007, vol. 366, p. 137-160

B

- BADEV A.** ; “Matériaux diélectriques à faibles pertes utilisés comme résonateurs et filtres dans les circuits micro-ondes”, Thèse soutenue à l'Université de Toulouse, Novembre 2008
- BANAR M. et ZKAN A.** ; “Characterization of the municipal solid waste in Eskisehir City”, *Environmental Engineering Science*, 2008, vol. 25, n° 8, p. 1213-1219.
- BAO Y., GRUTZECK M.W., et JANTZEN C.M.** ; “Preparation and properties of hydroceramic waste forms made with simulated Hanford low - activity waste”, *American Ceramic Society*, 2005, vol. 88, p. 3287-3302.

BIBLIOGRAPHIE

- BARBIERI L., LANCELLOTTI I., MANFREDINI T., QUERALT I., RINCON J. M. et ROMERO M.** ; “Design, obtainment and properties of glasses and glass - ceramics from coal fly ash”, *Fuel*, 1999, vol. 78, p. 271-276.
- BARBIERI L., BONAMARTINI A.C. et LANCELLOTTI I.** ; “Alkaline and alkaline - earth silicate glasses and glass - ceramics from municipal and industrial wastes”, *European Ceramic Society*, 2000a, vol. 20, p. 2477-2483.
- BARBIERI L., FERRARI A.M., LANCELLOTTI I., LEONELLI C., RINCÓN J.M. et ROMERO M.J.** ; “Crystallization of (Na₂O - MgO) - CaO - Al₂O₃ - SiO₂ glassy systems formulated from waste products”, *American Ceramic Society*, 2000b, vol. 83, p. 2515 - 2520.
- BARBIERI L., CORRADI A. et LANCELLOTTI I.** ; “Bulk and sintered glass - ceramics by recycling municipal incinerator bottom ash”, *European Ceramic Society*, 2000c, vol. 20, p. 1637-1643.
- BARBIERI L., LANCELLOTTI I., MANFREDINI T., PELLACANI G.C., RINCON J.M.A. et ROMERO M.** ; “Nucleation and crystallization of new glasses from fly ash originating from thermal power plants”, *American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, p. 1851-1858.
- BARBIERI L., CORRADI A., LANCELLOTTI I. et DE OLIVEIRA I.** ; “ Nucleation and crystal growth of a MgO–CaO–Al₂O₃ SiO₂ glass with added steel fly ash”, *American Ceramic Society*, 2002, vol. 85, p. 670-674.
- BARBIERI L., CORRADI A., LANCELLOTTI I., PELLACANI G.C. et BOCCACCINI A.R.** ; “Sintering and crystallization behaviour of glass frits made from silicate waste” , *European Journal of Glass Science and Technology*, 2003, vol. 44, p. 184-190.
- BARBOSA V.F.F., MACKENZIE K.J.D. et THAUMATURGO C.** ; "Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers”, *International Journal of Inorganic Materials*, 2000, vol. 2, n° 4, p. 309-317.
- BARROS A.M., TENORIO J.A.S. et ESPINOSA D.C.R.** ; “Evaluation of incorporation ratio of ZnO, PbO, and CdO into cement linker”, *Hazardous Materials*, 2004, vol. 112, p. 71-78.
- BEIGL P., WASSERMANN G., SCHNEIDER F. et SALHOFER S.** ; “Forecasting municipal solid waste generation in major European cities”, proceeding, International Congress iEMSS, 2004, Juin 14-17, 2004, Osnabrueck, Germany, Format PDF disponible sur : < <http://www.iemss.org/iemss2004/pdf/regional/beigfore.pdf> >.
- BETHANIS S., CHEESEMAN C.R. et SOLLARS C.J.** ; “Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash”, *Ceramics International*, 2002, vol. 28, p. 881- 886.
- BOCCACCINI A.R., JANCZAK J., KERN H. et ONDRACEK G.** ; “Development of composite materials under ecological aspects as recycling concept for the coal mining wastes”, proceeding, 4th. International Symposium on the Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes, 1993, vol. 2, p. 719-726.
- BOCCACCINI A.R., KÖPF M. et STUMPFE W.** ; “Glass - ceramics from filter dusts from waste incinerators”, *Ceramics International*, 1995, vol. 21, p. 231-235.
- BOCCACCINI A.R., BÜCKER M. et BOSSERT J.** ; “Glass and glass-ceramics from coal flyash and waste glass”, *Tile and Brick International*, 1996, vol. 12 , p. 515-518.
- BOCCACCINI A.R., BÜCKER M., BOSSERT J. et MARSZALEK C.** ; “Glass matrix composites from coal fly ash and waste glass”, *Waste Management*, 1997, vol. 17, p. 39-45.
- BOCCACCINI A.R., SCHAWOHL J., KERN H., SCHUNK B., RINCÓN J.M.A. et ROMERO M.** ; “Sintered glass-ceramics from municipal incinerator fly ash”, *Glass Technology*, 2000, vol. 41, p. 99-105.
- BOTHE J.V. et BROWN P.W.** ; “Low temperature synthesis of porous NZP ceramics”, *American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, p. 2059-2063.
- BOUZOUBAA N., ZANG M.H. et MALHOTRA V.M.** ; “Laboratory produced high volume fly ash blended cements compressive strength and resistance to the chloride –ion penetration of concrete”, *Cement and Concrete*, 2000, vol. 30, n° 7, p. 1037-1046.
- BOUZOUBAA N., BILODEAU A., SIVASUNDARAM V., FOURNIER B. et GOLDEN M.** ; “Development of ternary blends for high performance concrete, cement and concrete”, *Publication of American Concrete Institute*, 2002, vol. 101, p. 19-29.
- BUCHWALD A., DOMBROWSKI K. et WEIL M.** ; “The influence of calcium content on the performance of geopolymeric binder especially the resistance against acids”, proceeding, 4th International Conference on Geopolymers, Juin 26.- Aout 1., 2005, Saint Quentin, France, 6 p.
- BUNNELL L.R., MAUPIN G.D. et OMA K.H.** ; “Advances in ceramics”, *Machiels, American Ceramic Society*, 1986, vol. 20, p. 167-173.

C

- CAURANT D., LOISEAU P., MAJERUS O., AUBIN - CHEVALDONNET V., BARDEZ I. et QUINTAS A.** ; *Glasses , glass - ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes*, Nova Science Publishers (New York), 2009, 359 p., ISBN : 9781604561746.
- CENTRE DE TRAITEMENT ET DE VALORISATION DES DECHETS DE SAINT THIBAUT-DES-VIGNES** ; “Chiffres clés annuel”, Édité en novembre 2008. Format PDF disponible sur : < http://www.novergie.fr/pdf/Fiche_Saint-Thibault-des-Vignes.pdf >.

- CHANDLER A.J., EIGHMY T.T., HARTLE N O., KOSSON D., SAWELL S.E., VAN DER SLOOT H. et VEHLW J.** ; “Municipal solid waste incinerator residues, Studies in Environmental Science”, *Elsevier Science, International Ash Working Group 1997*, vol. 67, p. 1-974.
- CHEESEMAN C.R., MONTEIRO DE ROCHA S., SOLLARS C., BETHANIS S. et BOCCACCINI A.R.** ; “Ceramic processing of incinerator bottom ash”, *Waste Management*, 2003, vol. 23, p. 907-916.
- CHENG T.W., UENG T.H., CHEN Y.S. et CHUI J.P.** ; “Production of glass - ceramic from incinerator fly ash”, *Ceramics International*, 2002, vol. 28, p. 779 – 783 .
- CHENG T.W. et CHEN Y.S.** ; “On formation of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics by vitrification of incinerator fly ash”, *Chemosphere*, 2003a, vol. 51, p. 817-824.
- CHENG T.W.** ; “Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash”, *Chemosphere*, 2003b, vol. 50, p. 47-51.
- CHENG T.W. et CHIU J.P.** ; “Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag”, *Minerals Engineering*, 2003c, vol. 16, n° 3, p. 205-210.
- CHENG T.W. et CHEN Y.S.** ; “Characterisation of glass ceramics made from incinerator fly ash” , *Ceramics International*, 2004, vol. 30, p. 343 – 349 .
- CHENG T.W., HUANG M.Z, TZENG C.C., CHENG K.B. et UENG T.H.** ; “Production of coloured glass-ceramics from incinerator ash using thermal plasma technology”, *Chemosphere*, 2007, vol. 68, n° 10, p. 1937-1945.
- CHENG T.W., TU C.C., KO M.S. et UENG T.H.** ; “Production of glass-ceramics from incinerator ash using lab-scale and pilot-scale thermal plasma systems”, *Ceramic International*, 2011, vol. 37, p. 2437-2444.
- CHINDAPRASIRT P., THAIWITCHAROENB S., KAEWPIROMB S. et RATTANASAK U.** ; “Controlling ettingite formation in FBC fly ash geopolymer concrete”, *Cement and concrete composites*, 2013, vol. 41, p. 24-28.
- CHUNG S. et POO C.** ; “A comparison of waste management in Guangzhou and Hong Kong”, *Resources, Conservation and Recycling*, 1998, vol. 22, p. 203-216.
- CIOFFI R., PERNICE P., ARONNE A. et CATAURO M.** ; “Glass - ceramics from fly ash with added Li₂O” , *European Ceramic Society*, 1994, vol. 13, p. 143-148.
- CODE DE L'ENVIRONNEMENT**, Article L.541-1, Créé par Ordonnance n°2010-1579 du 17 décembre 2010 - art. 2, Disposition générales, Récupéré de < http://www.legifrance.gouv.fr /affichCode.do;jsessionid=BDECECADA8CCF87341A216931045F6DD.tpdjo15v_3?pidSectionTA=LEGISCTA000006176615&cidTexte=LEGITEXT000006074220&dateTexte=20130724 >.
- CONCISE ENCYCLOPEDIA CHEMISTRY**, transl. and rev. by Mary Eagleson, Berlin, de Gruyter, 1994, ISBN : 3110115418.
- CONNER J.R.** ; *Chemical Fixation and solidification of hazardous wastes*, Van Nostrand Reinhold, 2007, 692 p., ISBN : 0442205112.
- CRAWFORD J.** ; *Solubility Data on 646 Common and Not So Common Minerals*, 2009, Récupéré de < <http://www.mindat.org/ article.php/553/Solubility+Data+on+646+Common+and+Non+So+Common+Minerals> >.
- CUMPSTON B., SHADMAN F. et RISBUD S.** ; “Utilization of coal-ash minerals for technological ceramics”, *Materials Science*, 1992, vol. 27, p. 1781-1784.

D

- DANTELE G.** ; “Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides”, Thèse soutenue à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Octobre 2006
- DAVIDOVITS J. et CORDI S.A.** ; “Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites”, 4th Annual Pacific Technical Conference and Technical Displays, 1979, p. 151-154.
- DAVIDOVITS J.** ; “No more than 1,400 workers to build the Pyramid of Cheops with manmade stone”, article, 3rd International Congress of Egyptologists, Toronto, Canada, publié à l' Appendix 3, 1982.
- DAVIDOVITS J.** ; “Geopolymer chemistry and properties”, Geopolymer '88 International Conference, 1988, Saint Quentin, France, vol. 1, p. 25-48.
- DAVIDOVITS J. et MORRIS M.** ; “The Pyramids : An Enigma Solved”, Hippocrene Books, 1988, 280 p., ISBN-10: 0880295554.
- DAVIDOVITS J.** ; “Chemistry of geopolymeric systems, terminology”, proceeding, Geopolymer '99 International Conference, 1999, Saint Quentin, France, p. 9-40.
- DAVIES M.W., KERRISON B., GROSS W.E., ROBSON M.J. et WICHALL D.F.** ; “Slagceram: A glassceramic from blast - furnace slag” , *Journal of Iron Steel Institute*, 1970, vol. 208, n° 4, p. 348-370.
- DAVIS R.E., CARLSON R.W., KELLY J.W. et DAVIS H.E.** ; “Properties of Cements and concretes Containing Fly Ash”, 1937, *Publication of American Concrete Institute*, vol. 33, n° 5, p. 577-612.
- DE BOOM A. et DEGREGZ M.** ; “Belgian MSWI fly ashes and APC residues : A characterisation study”, *Waste Management*, 2012, vol. 32, p. 1163-1170.
- DECISION 94/3/CEE** de la Commission, du 20 décembre 1993, établissant une liste de déchets en application de l'article 1er point a) de la directive 75/442/CEE. Récupéré de < http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_394D0003.html >.

BIBLIOGRAPHIE

- DEEGAN D., CHAPMAN C. et BOWEN C.** ; “The production of shaped glass-ceramic materials from inorganic waste precursors using controlled atmospheric DC plasma vitrification and crystallization”, *High Temperature Material Processes*, 2003, vol. 7, n° 3, p. 367-372.
- DEGUIRE E.J. et RISBUD S.H.** ; “Crystallization and properties of glasses prepared from Illinois coal fly ash”, *Materials Science*, 1984, vol. 19, p. 1760-1766.
- DEL VALLE-ZERMENO R., FORMOSA J., CHIMENOS J.M., MARTÍNEZ M. ET FERNÁNDEZ A.I.** ; “Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material”, *Waste Management*, 2013, vol. 33, n° 3, p. 621-627.
- DHIR R.K., DYER T.D. et PAINE K.A.** ; *Sustainable construction: Use of incinerator ash*, Thomas Telford Ltd, 2000, 8 p., ISBN : 072772861X.
- DIRECTIVE 1999/31/CE** du Conseil du 26 avril 1999 concernant la mise en décharge des déchets. Format PDF disponible sur : < <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1999:182:0001:0019:FR:PDF> >.
- DONALD I.W., METCALFE B.L. et TAYLOR R.N.J.** ; “Review : The immobilization of high level radioactive waste using ceramics and glasses”, *Materials Science*, 1997, vol. 32, p. 5851-5887.
- DONALD I.W.** ; *Waste immobilization in glass and ceramic based hosts*, Materials Science Research Division, Wiley-Blackwell, 2010, 526 p., ISBN-10 : 144431937X.
- DORF R.C.** ; *The Engineering Handbook*, 2ème édition, CRC Press, 2004, 3080 p., ISBN-10: 0849315867.
- DUERDEN S., GLASSER F.P., GOLDTHORPE K., PEDERSEN J., QUILLIN K., ROSS D., STRONACH S.A. et TYRER M.** ; “Chemistry and performance of blended cements and backfills for use in radioactive waste disposal”, *Material Research Society Proceeding*, 1996, vol. 465, p. 287-294.
- DUNSTAN M.R.H., THOMAS M.D.A., CRIPWELL J.B. et HARRISON D.J.** ; “Investigations into the long term in-situ performance of high fly ash concrete used for structural applications”, *Publication of American Concrete Institute*, 1992, vol. 132, p. 1-20.
- DUXSON P., MALLICOAT S.W., LUKEY G.C., KRIVEN W.M. et VAN DEVENTER J.S.J.** ; “The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers”, *Colloids and Surfaces*, 2007, vol. 292, p. 8-20.

E

- ECKE H., SAKANAKURA H., MATSUTO T., TANAKA N. et LAGERKVIST A.** ; “State-of-the-art treatment processes for municipal solid waste incineration residues in Japan”, *Waste Management Resources*, 2000, vol. 18, p. 41-51.
- EIGHMY T.T. et KOSSON D.S.** ; “U.S.A. national overview on waste management”, *Waste Management*, 1996, vol. 16, n° 5/6, p. 361-366
- EROL M., GENÇ A., OVECOGLU M.L., YÜCELEN E., KÜÇÜKBAYRAK S. et TAPTIK Y.** ; “Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes”, *European Ceramic Society*, 2000, vol. 20, p. 2209-2214.
- EROL M., DEMIRLER U., KÜÇÜKBAYRAK S., ERSOY-MERİÇBOYU A. et ÖVEÇOĞLU M.L.** ; “Characterization investigations of glass-ceramics developed from Seyitömer thermal power plant fly ash”, *European Ceramic Society*, 2003, vol. 23, p. 757-763.
- EUROSTAT**, Organisation de Commission Européenne, Statistique européenne, Data recouperé de : < epp.eurostat.ec.europa.eu >, 2012

F

- FANG Y. et KAYALI O.** ; “The fate of water in fly ash-based geopolymers”, *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 39, p. 89-94.
- FEDERAL MINISTRY FOR THE ENVIRONMENT**, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU), Public Relations Division. : “Waste management in Germany – A driving forces for jobs and innovation, 2006, 40p. Format PDF disponible sur : < http://cleaner-production.de/fileadmin/assets/pdfs/_73_Engl._broschuere_abw_deutschland_01.pdf >, 2006
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., PALOMO A. et CRIADO M.** ; “Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model”, *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 35, p. 1204-1209.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., DE LA TORRE A.G., PALOMO A., LOPEZ-OLMO G., ALONSO M.M. et ARANDA M.A.G.** ; “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity”, *Fuel*, 2006a, vol. 85, n° 5-6, p. 625-634.
- FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ A., DE LA TORRE A.G., PALOMO A., LOPEZ-OLMO G., ALONSO M.M. et ARANDA M.A.G.** ; “Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction”, *Fuel*, 2006b, vol. 85, n° 14-15, p. 1960-1969.
- FERREIRA C., RIBEIRO A. et OTTOSEN L.** ; “Possible applications for municipal solid waste fly ash”, *Hazardous Materials*, 2003, vol. 96, p. 201-216.
- FLECK N.A. et SMITH R.A.** ; “Effect of density on tensile strength, fracture toughness, and fatigue crack propagation behaviour of sintered steel”, *Powder Metallurgy*, 1981, vol. 3, p. 121-125.

- FLEMMING L.R. et LUTH R.W.** ; “²⁹Si MAS NMR study of diopside–Ca-Tschermak clino-pyroxenes: detecting both tetrahedral and octahedral Al substitution”, *American Mineralogist*, 2002, vol. 87, p. 25-36.
- FLOWER D. et SANJAYAN J.** ; “Green House Gas Emissions due to Concrete Manufacture”, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2007, vol. 12, n° 5, p. 282-283.
- FRANCIS A.A., BOCCACCINI A.R. et RAWLINGS R.D.** ; “Production of glass - ceramics from coal ash and waste glass mixtures”, *Key Engineering Materials*, 2002, vol. 206 – 213, p. 2049- 2052.
- FRANCIS A.A., RAWLINGS R.D., SWEENEY R. et BOCCACCINI A.R.** ; “Crystallization kinetics of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda - lime cullet glass”, *Non - Crystalline Solids*, 2004, vol. 333, p. 187- 193.
- FRUGIER P., GODON N., VERNAZ E. et LARCHÉ F.** ; “Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly – ash”, *Waste Management*, 2002, vol. 22, p. 137- 14.

G

- GARCIA-LODEIRO I., PALOMO A., FERNANDEZ-JIMENEZ A. et MACPHEE D.E.** ; “Compatibility studies between N–A–S–H and C–A–S–H gels: Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O”, *Cement and Concrete Research*, 2011, vol. 41, n° 9, p. 923–31.
- GIANCOLI D.C.** ; *Physics: Principles with Applications*, Prentice Hall, 6^{ème} édition, 2004, 1040 p., ISBN-10 : 0130606200.
- GINES O., CHIMENOS J.M., VIZCARRO A., FORMOSA J. ET ROSELL J.R.** ; “Combined use of MSWI bottom ash and fly ash as aggregate in concrete formulation: Environmental and mechanical considerations”, *Hazardous Materials*, 2009, vol. 169, p. 643-650.
- GOEL A., TULYAGANOV D.U., AGATHOPOULOS S., RIBEIRO M.J. et FERREIRA J.M.F.** ; “Crystallization behaviour, structure and properties of sintered glasses in the diopside β Ca-Tschermak system”, *European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, n° 82, p. 3231-3238.
- GOLIGHTY D.W., CHENG C-M., PING SUN, WEAVERS L.K., WALKER H.W., TAERAKUL P. et WOLFE W.E.** ; “Gaseous mercury release during steam curing of aerated concretes that contain fly ash and activated carbon sorbent”, *Energy Fuels*, 2008, vol. 22, n° 5, p. 3089-3095.
- GOLIGHTY D.W., CHENG C-M., WEAVERS L.K. et WALKER H.W.** ; “Fly ash properties and mercury sorbent affect mercury release from curing concrete”, *Energy Fuels*, 2009, vol. 23, n° 4, p. 2035-2040.
- GLASSER F.P.** ; “Role of ceramics, cement and glass in the immobilisation of radioactive wastes”, *British Ceramic Society*, 1985, vol. 84, n° 1, p. 1-8.
- GLASSER F.P.** ; “Progress in the immobilization of radioactive wastes in cement”, *Cement and Concrete Research*, 1992, vol. 22, n° 2-3, p. 201-216.
- GLUKHOVSKY V. D.** ; *Soil Silicates (Gruntosilikaty)*, Gostroiizdat publisher, Kiev (Ukraine), 1959. 154p.
- GOUGAR M.L.D., SCHEETZ B.E. et ROY D.M.** ; “Ettringite and c-s-h Portland cement phases for waste ion immobilization : a review”, *Waste Management*, 1996, vol. 16, p. 295-303.
- GOUMANS J.J.J.M., VAN DER SLOOT H.A. et AALBERS TH.G.** ; “Environmental Aspects of Construction with Waste Materials”, *Elsevier Science*, 1994, vol. 60, p. 293–303.
- GOURLEY J.T.** ; “Geopolymers; Opportunities for environmentally friendly construction Materials”, Materials Conference: Adaptive Materials for a Modern Society Octobre 1-3, 2003, Sydney.
- GUTBERLET J.** ; “Cities, consumption, and the generation of waste”, *Information Bulletin on global environmental change and human security*, 2003, vol. 11, p. 12-19.

H

- HAMMER V.M.F. et PERTLIK F.** ; “Das Wissenschaftliche Erbe von Gustav Tschermak-Seysenegg (1836-1927): Eine Zusammenstellung Biographischer Daten seiner Doktoranden”, *Mitt. Osterr. Miner. Ges.*, 2009, vol. 155, p. 189-230.
- HATCH L.P.** ; “Ultimate disposal of radioactive waste”, *American Science*, 1953, vol. 41, p. 410-421.
- HAUGSTEN K.E. et GUSTAVSON B.** ; “Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration”, *Waste Management*, 2000, vol. 20, n° 2–3, p.167-176.
- HILLS C.D., SOLLARS C.J. et PERRY R.** ; “Ordinary portland cement based solidification of toxic wastes : the role of OPC reviewed”, *Cement and Concrete Research*, 1993, vol. 23, p. 196-212.
- HJELMAR O., BIRCH H. et HANSEN J.B.** ; “Development of a process for treatment of APC residues from MSW incinerators prior to landfilling”, proceeding, 7th International Landfill Symposium , 1999, Sardinia , vol. 1, p. 543-548.
- HODGSON E.** ; *A Textbook of Modern Toxicology*, 3^{ème} édition, John Wiley & Sons, 2004, 584 p., ISBN : 0471646768.
- HÖLAND W. et BEALL G.** ; *Glass - Ceramic Technology*, American Ceramic Society, 2007, 397 p., ISBN : 1574981072.
- HONG K.-J., TOKUNAGA S. et KAJIUCHI T.** ; “Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents”, *Hazardous Materials*, 2000, vol. 75, n° 1, p. 57–73.

BIBLIOGRAPHIE

- HONG S.Y. et GLASSER F.B.** ; “Alkali sorption by C–S–H and C–A–S–H gels: Part II. Role of alumina”, *Cement and Concrete Research*, 2002, vol. 32, n° 7, p. 1101–1111.
- HOORNWEG D. et BHADA-TATA P.** ; “What a waste : A global review of Solid Waste Management”, *The World Bank*, n°15, mars 2012, 116 p.
- HWANG I.H., MATSUTO T. et TANAKA N.** ; “Water-soluble characteristics of chlorine in char derived from municipal solid wastes”, *Waste Management*, 2005, vol. 26, n° 6, p. 571-9.

I

- IEA** (International Energy Agency) ; “The management of residues from thermal processes”, report fait par CRE Group on behalf IEA, 2000. (Exploitation par Observatoire Régional de la Santé, Ile-de-France 2009). Format PDF disponible sur : < http://www.ieabioenergytask36.org/Publications/1998-2001%20Task%2023/Publications/The_Management_of_Residues_from_Thermal_Processes_Summary.PDF >.
- INSTITUT NATIONAL DE LA STATISTIQUE ET DES ETUDES ECONOMIQUES** ; 2009, Bases de données Récupéré de < <http://www.insee.fr/fr/> >.
- IPAQ** ; Verre recycle : Fiche de données de sécurité du calcin, Mai 2008. Format PDF disponible sur : < <http://www.ipaq-recycling.fr/documents/FICHE%20DE%20DONNEES%20DE%20SECURITE%20DU%20CALCIN.pdf> >.

J

- JANTZEN C.M., GLASSER F.P. et LACHOWSKI E.E.** ; “Radioactive waste-Portland cement systems: I, Radionuclide distribution”, *American Ceramic Society*, 1984, vol. 67, n° 10, p. 668-673.
- JOHANNESSEN K.M.** ; “The regulation of municipal waste incineration ash: A legal review and update”, *Hazardous Materials*, 1996, vol. 47, p. 383-393.
- JOSHI B., YAN R. et RHOADS R.E.** ; “In vitro synthesis of human protein synthesis initiation factor 4 and its localization on 43 and 48S initiation complexes”, *Biological Chemistry*, 1994, vol. 269, p. 2048-2055.
- JOSHI R.C. et LOHTIA R.P.** ; *Fly ash in concrete — production, properties, and uses*, CRC Press, 1^{ère} édition, 1997, 128 p., ISBN-13: 9789056995799.
- JUNG C.H., MATSUTO T., TANAKA N. et OKADA T.** ; “Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan”, *Waste Management*, 2004, vol. 24, p.381-391.

K

- KARAMANOV A., PELINO M. et HREGLICH A.** ; “Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes-Part I: the influence of the heating rate on the sinter-crystallisation”, *European Ceramic Society*, 2003a, vol. 23 , p.827-832.
- KARAMANOV A., PELINO M., SALVO M. et METEKOVITS I.** ; “Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes. Part II. The influence of the particle size and heat-treatment on the properties”, *European Ceramic Society*, 2003b, vol. 23, p. 1609-1615.
- KARAMBERI A., ORKOPOULUS K. et MOUTSATOU A.** ; “Synthesis of glass - ceramics using glass cullet and vitrified industrial by – products”, *European Ceramic Society* , 2007, vol. 27, p. 629- 636 .
- KARNIS A.** ; “**Traitement à haute pression et haute température de déchets de métaux lourds vers de nouveaux matériaux stables**”, Thèse soutenue à l'Université Paris-Est, Marne la Vallée, Octobre 2009
- KATSUURA H., INOUE T., HIRAOKA M. et SAKAI S.** ; “Full-scale plant study on fly ash treatment by the acid extraction process”, *Waste Management*, 1996, vol. 16, n° 5-6, p. 491-499.
- KAZANSKII S.A., RYSKIN A.I., NIKIFOROV A.E., ZAHAROV A.Y., OUGRUMOV M.Y. et SHAKUROV G.S.** ; “EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites”, *Physical Review B*, 2005, vol. 72, n° 1, p. 014127-014137.
- KESSON S.E.** ; “The immobilization of Cesium in Synroc Hollandite”, *Radioactive Waste Management Nuclear Fuel Cycle*, 1983, vol. 2, p. 53-71.
- KIM J.-M. et KIM H.-S.** ; “Glass - ceramic produced from a municipal waste incinerator fly ash with high Cl content”, *European Ceramic Society*, 2004, vol. 24, p. 2373- 2382.
- KINDNESS A., LACHOWSKI E.E., MINOCHA A.K. et GLASSER F.P.** ; “Immobilisation and fixation of molybdenum(VI) by Portland cement”, *Waste Management*, 1994, vol. 14, n° 2, p. 97-102.
- KOVALCHUK G. ET KRIVENKO P.V.** ; *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications*, in Provis J.L. et van Deventer J.S.J., Woodhead-Cambridge, 2009, 464 p., ISBN-13: 1845694494.
- KRAUSOVA K., CHENG T.W., GAUTRON L., DAI Y.S. et BORENSTAJN S.** ; “Heat Treatment on Fly and Bottom Ash Based Geopolymers: Effect on the Immobilization of Lead and Cadmium”, *International Journal of Environmental Science and Development*, 2012, vol. 3, n° 4, p. 350-353.
- KREBS H.** ; “Grundzüge der anorganischen kristallochimie”, Ferdinand Enke verlag Stuttgart, 1968, vol.4, p. 376, ISBN : 19690040419.

-
- KUSHIRO Y.** ; “Clinopyroxenes solid solutions. Part 1. The CaAl₂SiO₆ component”, *Journal of Geological Geography*, 1962, vol. 33, p. 2-4.
- KYNCLOVA M.** ; “Geopolymerni betony, možnosti vyuziti v konstrukcnych pozemnych staveb”, Mémoir de diplôme de L'Université Technique de Prague, 2006.

L

- LAETHEM B., VAN HERCK P., GEUZENS P. et VANDECASTEELE C.** ; “Integrated treatment of MSWI-residues treatment of fly ash in view of metal recovery”, *Studies in Environmental Science*, 1994, vol. 60, p. 525-537.
- LAGREGA M.D., BUCKINGHAM P.L. et EVANS, J.C.** ; *Stabilization and Solidification*, Hazardous Waste Management, McGraw-Hill Inc., 1994, ISBN : 0070195528.
- LAM C.H. K., IP A.W. M., BARFORD J. P. ET MCKAY G.** ; “Use of Incineration MSW Ash: A Review”, *Open Access Journal*, 2010, vol. 2, p. 1-25.
- LAMOND J. F. ET PIELERT J.H.** ; *Significance of Test and Properties of Concrete & Concrete Making Materials*, ASTM International, 2006, vol. 5, 664p., ISBN : 0803133677.
- LANGE N.A.** ; *Lange's Handbook of Chemistry*, 16 éme édition, McGraw-Hill Professional, 2004, 1000 p., ISBN-10 : 0071432205.
- LEE W.K.W. et VAN DEVENTER J.S.J.** ; “Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, n° 18, p. 4550-4558.
- LEINEKUGEL LE COCQ Y., DENIARD P., JOBIC S., CERNY R., BART F. et EMERICH H.** ; “Synthesis and characterization of hollandite-type material intended for the specific containment of radioactive cesium”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, p. 3196-3208.
- LI L., LUO S., TANG B. et WANG D.** ; “Immobilization of sodium - bearing high - level radioactive waste in Synroc containing (Na_{0.5} Nd_{0.5})TiO₃ - type perovskite”, *American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, p. 250-252.
- LI C.T., HUANG Y.H., HUANG K.L. et LEE W. J.** ; “Characterization of Slags and Ingots from the Vitrification of Municipal Solid Waste Incineration Ashes”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, p. 2306-2313.
- LI M., XIANG J., HU S., SUN L.S., SU S., LI P.S. et SUN X.X.** ; “Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator”, *Fuel*, 2004, vol. 83, 1397-1405
- LI X-G., LV Y., MA B-G., CHEN Q-B., YIN X-B. ET JIAN S-W.** ; “Utilisation of municipal solid waste incineration bottom ash in blended cement”, *Journal of Cleaner Production*, 2012, vol. 32, p. 96-100.
- LIDSKY TI. et SCHNEIDER JS.** ; “Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates”, *Brain*, 2003, vol. 126, n° 1, p. 1-19.
- LOMBARDI F., MANGIALARDI T., PIGA L. et SIRINI P.** ; “Mechanical and leaching properties of ceemnt solidified hospital waste incinerator fly ash”, *Waste Management*, 1998, vol. 18, n° 2, p. 99-106.
- LUNA Y., QUEROL X., ANTENUCCI D., JDID EL-AID, FERNANDEZ-PEREIRA C. et VALE J.** ; “Immobilization of a Metallurgical Waste Using Fly Ash-Based Geopolymers”, 2007 World of Coal Ash, Covington, Mai 7-10, 2007, Kentucky, USA, 17 p.
- LUTZE W.** ; *Silicate Glasses in Radioactive Waste Forms for the Future*, Lutze W. et Ewing R.C., 1988, 778 p., ISBN : 0444871047.

M

- MA Y., HU J. et YE G.** ; “The pore structure and permeability of alkali activated fly ash”, *Fuel*, 2013, vol. 104, p. 771-780.
- MADDRELL E. R.** ; “Generalized titanate ceramic waste form for advanced purex reprocessing”, *American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, p. 1187- 1189.
- MALEK T., ASHWELL J.D., GERMAIN R.N., SHEVACH E.M. et MILLER J.** ; “The murine interleukin-2 receptor: Biochemical structure and regulation of expression”, *Immunology Review*, 1986, vol. 92, p. 81-101.
- MALHOTRA V.M.** ; “Durability of concrete incorporating high-volume of low-calcium (ASTM Class F) fly ash”, *Cement and Concrete Composites*, 1990, vol. 12, n° 4, p. 271-277.
- MALHOTRA V.M.** ; "Introduction: Sustainable Development and Concrete Technology", *Publication of American Concrete Institute : Concrete International*, 2002, vol. 24, n° 7, p. 22.
- MALINOWSKI R., SLATKINE A. et BENYAIR M.** ; “Durability of roman mortars and concretes for hydraulic structures at Caesarea and Tiberias”, Preprint R.I.L.E.M. International Symposium on durability of Concrete, Aug. 1961, Prague, 14 p.
- MANMOHAN D. et MEHTA P.K.** ; “Influence of Pozzolanic, Slag, and Chemical Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes”, *Cement, Concrete, and Aggregates*, 1981, vol. 3, n° 1, Summer, p. 63-67.
- MCCULLOCH C.E., RAHMAN A.A., ANGUS M.J., GLASSER F.P. et CRAWFORD R.W.** ; “Immobilization of Cesium in cement containing reactive silica and pozzolans”, *Advances in Ceramics*, 1984, vol. 8, p. 413-428.

BIBLIOGRAPHIE

- MCKIBBEN J.M., BENJAMIN R.W., BICKFORD D.F., FERNANDEZ L.P., JACKSON W.N., MCDONNELL W.R., MOORE E.N., PARKS P.B., RAJCAZAK W.M. et WICKS G.G. ; *Vitrification of excess plutonium : Predecisional draft*, Westinghouse Savannah River Company, 1993, 35 p., OCLC : 38540758.
- MCMILLAN P.W. et PARTRIDGE G. ; “The preparation of ceramics by controlled crystallization of glasses”, *British Ceramic Society*, 1965, vol. 3, p.241- 257 .
- MCMILLAN P.W. ; *Glass – Ceramics*, Elsevier Science & Technology Books, 2^eme édition , 1979, 220 p., ISBN-10 : 0124856608.
- MERTZ E. R. et WALTER C. E. ; *Disposal of Weapon Plutonium*, Kluwer Academic Publishers, 1995, 360 p., ISBN-10 : 0792338413.
- MILLRATH K., ROETHEL F.K. et KARGBO D.M. ; “ Waste-to-energy – the search for beneficial uses”, proceeding,12th Annual North American Waste to Energy Conference, Mai 17–19, 2004, Savannah, Georgia, 8p.
- MINARIKOVÁ M. et ŠKVÁRA F. ; “Fixation of heavy metals in geopolymeric materials based on brown coal fly ash”, proceeding, 4th International Conference on Geopolymers, Juin 26.- Aout 1., 2005, Saint Quentin, France, 8p.
- MINISTERE DE L'ÉCOLOGIE, du développement durable, des transports et du logement ; *Commissariat général au Développement durable*, Observation et statistiques, Mis à jour le 08.02.2011. Récupéré de < http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/s/dechets-menagers-assimiles.html?tx_ttnews%5Btt_news%5D=11019&tx_ttnews%5Bcatdomaine%5D=1154&cHash=4d4927da2ddeff29f451dea30db115de >.
- MK DIAMOND : “Understanding Materials : Concrete, California, Récupéré 4.10.2011 de < http://www.mkdiamond.com/concrete/tec_con.html>.
- MODAK P. ; “ Synergizing Resource Efficiency with Informal Sector towards Sustainable Waste Management”, CSD 19th International Conference on Building Partnerships for Moving Towards Zero Waste, Mai 12, 2011, New York, USA.
- MON J., DENG Y., FLURY M. ET HARSH J.B. ; “Cesium incorporation and diffusion in cancrinite, sodalite, zeolite, and allophane”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, vol. 86, p. 277–286.
- MONTEIRO R.C.C., ALENDOURO S.J.G., FIGUEIREDO F.M.L., FERRO M.C. et FERNANDES M.H.V. ; “Development and properties of a glass made from MSWI bottom ash”, *Non - Crystalline Solids*, 2006a, vol. 352, p. 130-135.
- MONTEIRO R.C.C., MOTA C.S. et LIMA M.M.R.A. ; “Effect of dolomite addition on the densification of fly ash based ceramics”, *Materials Science Forum*, 2006b, vol. 514- 516, p. 1711- 1715.
- MORRISSEY R.J et WEISBERG A.M. ; “Some Further Studies on Porosity in Gold Electrodeposits”, *Proceeding*, Society of the Plastics Industry, Reinforced Plastics/Composites Institute, 1980, vol. 58, p. 97-103.
- MORTIER M., HUANG Y.D. et AUZEL F. ; “Crystal field analysis of Er³⁺-doped glasses: germanate, silicate and ZBLAN”, *Alloys and Compounds*, 2000, vol. 300-301, p.407-413.
- MOY P., KRISHNAN N., ULLOA P., COHEN S. et BRANDT-RAUF P.W. ; “Options for management of municipal solid waste in New York City: A preliminary comparison of health risks and policy implications”, *Environmental Management*, 2008, vol. 87, p.73-79.
- MURAT M. et SORRENTINO F. ; “Effect on large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement”, *Cement and concrete Research*, 1996, vol. 26, p. 377-385.
- MUSTAFA A.M., AL BAKRI, KAMARUDIN H., BNHUSSAIN M., KHAIRUL NIZAR I., RAFIZA A.R. ET IZZAT A.M. ; “Chemical Reactions in the Geopolymerisation Process Using Fly Ash–Based Geopolymer: A Review”, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2011, vol. 5, n° 7, p.1199-1203.

N

- NATIONAL READY MIXED CONCRETE ASSOCIATION (NRMCA) ; “Concrete CO2 Fact Sheet”, 2008, Format PDF disponible sur : < <http://www.nrmca.org/greenconcrete/concrete%20co2%20fact%20sheet%20june%202008.pdf> >. (Consulté le 03.11.2011).
- NEMECEK J. ; “Creep effects in nanoindentation of hydrated phases of cement pastes”, *Materials Characterization*, 2009, vol. 60, n° 9, p. 1028-1034.
- NEW YORK CITY DEPARTMENT OF CITY PLANNING ; “*Final Environmental Impact Statement*”, 2005. Récupéré de < <http://www.nyc.gov/html/dsny/html/swmp/swmp-5apr-feis.shtml> >.
- NIKLAS K.J. et SPATZ H.C. ; “Mechanical properties of wood disproportionately increase with increasing density”, *American J. of Botany*, 2012, vol. 99, n° 1, p. 169-170.
- NISHIDA K., NAGAYOSHI Y., OTA H. et NAGASAWA H. ; “Melting and stone production using MSW incinerated ash”, *Waste Management*, 2001, vol. 21, p. 443-449.
- NISHIGAKI M. ; “Producing permeable blocks and pavement bricks from molten slag”, *Waste Management* , 2000, vol. 20, p.185- 192 .
- NOWAK B., ASCHENBRENNER P., WINTER F. ; “Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash — A comparison”, *Fuel processing Technology*, 2013, vol. 105, p. 195-201.

O

-
- O'DONNELL M.D., HILL R.G., LAW R.V. et FONG S.** ; "Raman spectroscopy, 19 F and 31 P MAS - NMR of a series of fluorochloroapatites", *European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, p. 377- 384.
- OBLA K.H.** ; "Specifying Fly Ash for Use in Concrete", *Concrete InFocus*, 2008, 66p.
- OECD** (Organisation de coopération et de développement économiques) ; « Environmental Data 2004 », 2005. ISBN 9264007989. Data recouperé de OECD.Stat.
- OJOVAN M.I. et LEE W.E.** ; *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, Elsevier, 1ér édition, 2005, 250 p., ISBN-10 : 0080444628.
- OMAR A., SALMAN S.M. et MAHMOUD M.Y.** ; " Phase relations in the diopside anorthite–akermanite system", *Ceramic International*, 1986, vol. 12, p. 53-59.

P

- PACHECO-TORGAL F., CASTRO-GOMES J. et JALALI S.** ; "Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products", *Construction and Building Materials*, 2008, vol. 22, n° 7, p. 1305-1314.
- PACHECO-TORGAL F. et LABRINCHA J.-A.** ; "The future of construction materials research and the seventh Un Millennium Development Global : A few insights", *Construction and Building Materials*, 2013, vol. 40, p. 729-737.
- PALOMO A., GRUTZECK M.W. et BLANCO M.T.** ; "Alkali-Activated Fly Ashes, A Cement for the Future", *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, n° 8, p. 1323-1329.
- PALOMO A. et PALACIOS M.** ; "Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. Part II. Stabilisation of chromium and lead", *Cement and concrete research*, 2003, vol. 33, n° 2, p. 289-295.
- PAN J.R., HUANG C., KUO J.J. ET LIN S.H.** ; "Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement", *Waste Management*, 2008, vol. 28, p. 1113-1118.
- PARK J.-K., MOON Y.-P., PARK B.-C., KO K.-S. et CHO J.-M.** ; "Non - combustible waste vitrification with plasma torch melter", *Environmental Science and Health*, 2001, vol. 36, p. 861- 871.
- PARK Y.J. et HEO J.** ; "Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator", *Hazardous Materials*, 2002a, vol. 91, n° 1-3, p. 83-93.
- PARK Y.J. et HEO J.** ; "Conversion to glass-ceramics from glasses made by MSW incinerator fly ash for recycling", *Ceramics International*, 2002b, vol. 28 , p. 689-694.
- PAUL A.** ; *Chemistry of Glasses*, Springer, 2émé édition, 1990 , 367 p., ISBN : 0412278200
- PEGG I.L. et JOSEPH I.** ; *Vitrification : Hazardous and radioactive waste treatment technologies Handbook*, C.H. Oh, CRC Press (Boca Raton), 2001, 795 p.
- PERINET G., CONTENSON H. et COURTOIS L.** ; "Etude minéralogique de vaisselles blanches de Ras-Shamra et Tell Ramad (Syrie)", Académie des Sciences Paris, 1980, p. 143-144.
- PIANTONE P., BODENAN F., DERIE R. et DEPELSENAIRE G.** ; "Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphation: mineralogical and balance approach", *Waste Management*, 2003, vol. 23, n° 3, p.225–243.
- PINCKNEY L.R. et BEALL G.H.** ; "Microstructural evolution in some silicate glass - ceramics: A review", *American Ceramic Society* , 2008, vol. 91, p. 773- 779.
- POLETTINI A., POMI R., SIRINI P. et TESTA F.** ; « Properties of Portland cement-stabilised MSWI fly ashes", *Hazardous Materials*, 2001, vol. 1, n° 88, p. 123-138.
- POMIÈS M.P., LEQUEUX N. et BOCH P.** ; "Speciation of cadmium in cement Part I. Cd 2+ uptake by C-S-H", *Cement and Concrete Research*, 2001, vol. 31, p. 563- 569.
- PUERTAS F., PALACIOS M., MANZANO H., DOLADO J.S., RICO A. et RODRIGUEZ J.** ; "A model for the C-A-S-H gel formed in alkali activated slag cements", *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, vol. 31, n° 12, p. 2043-2056.
- PURDON A.O.** ; "The action of alkalis on blast-furnace slag", *Society of Chemical Industry*, 1940, vol. 59, p. 191-202.

Q

- QIAN G., SONG Y., ZHANG C., XIA Y., H. ZHANG ET CHUI P.** ; "Diopside-based glass-ceramics from MSW fly ash and bottom ash," *Waste Management*, 2006, vol. 26, n° 12, p. 1462-1467.

R

- RAMAN S.V.** ; "Microstructures and leach rates of glass-ceramic nuclear waste forms developed by partial vitrification in a hot isostatic press", *Materials Science*, 1998, vol. 33, p. 1887-1895.
- RAMSEY W.G., BIBLER N.E. et MEAKER T.F.** ; *Composition and durabilities of glasses for immobilization of plutonium and uranium IU*, Westinghouse Savannah River Company, 1994, 13 p., Report: WSRC-MS-94-0550.
- RICKARD W.D.A., TEMUJIN J. ET VAN RIESSEN A.** ; "Thermal analysis of geopolymer pastes synthesized from five ashes of variable composition", *Journal of non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, p. 1830-1839.

BIBLIOGRAPHIE

- RINGWOOD A.E. ; "The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization Part I: The influence of electronegativity", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1955, vol. 7, n° 3-4, p. 189-202.
- RINGWOOD A.E., KESSON S.E., WARE N.G., HIBBERSON W.D. et MAJOR A. ; "Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC", *Nature*, 1979, vol. 278, p. 219-223.
- RINGWOOD A.E., KESSON S.E., REEVE K.D., LEVINS D.M. et RAMM E.J. ; "Radioactive Waste Forms for the Future" – WARNER LUTZE, North-Holland, 1988, vol., p. 778, ISBN : 0444871047.
- ROMERO M., RAWLINGS R.D. et RINCÓN J. MA. ; "Development of a new glass - ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration" , *European Ceramic Society* , 1999, vol. 19 , p. 2049-2058.
- ROMERO M., RAWLINGS R.D. et RINCÓN J. MA. ; "Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic waste from urban incineration", *Non - Crystalline Solids* , 2000, vol. 271, p. 106-118.
- ROMERO M., RINCÓN J. MA., RAWLINGS R.D. et BOCCACCINI A.R. ; "Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of glass – ceramics", *Materials Resource*, 2001, vol. 36, p. 383-395.
- RYERSON F.J. ; "Microstructure and mineral chemistry of Synroc – D", *American Ceramic Society* , 1983, vol. 66, p. 629-636.

S

- SABBASA T., POLETTINIB A., POMIB R., ASTRUPC T., HJELMARD O., MOSTBAUERA P., CAPPAIE G., MAGELF G., SALHOFERA S., SPEISERG C., HEUSS-ASSBICHLERF S., KLEINH R. et LECHNERA P. ; "Management of municipal solid waste incineration residues", *Waste Management*, 2003, vol. 23, p. 61-88.
- SAKAI S., SAWELL S.E., CHANDLER A.J., EIGHMY T.T., KOSSON D.S., VEHLLOW J., VAN DER SLOOT H.A., HARTLEN J. et HJELMAR O. ; " World trends in municipal solid waste management", *Waste Management*, 1996a, vol. 16, n° 5/6, p. 341-350.
- SAKAI S. ; "Municipal solid waste management in Japan" , *Waste Management*, 1996b, vol. 16, p; 395-405.
- SAKAI S. et HIRAOKA M. ; "Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes", *Waste Management*, 2000, vol. 20, p. 249-258.
- SALAMA S.N., DARWISH H. et ABO-MOSALLAM H.A. ; "Crystallization and properties of glasses based on diopside–CaTschermak’s-fluorapatite system", *Journal European Ceramic Society*, 2005, vol.25, p. 1133-1142.
- SALES B.C. et BOATNER L.A. ; "Lead-iron phosphate glass", *Radioactive Waste Forms for the Future*, 1988, vol. 226, p. 193-232.
- SCHABBACH L.M., BOLELLI G., ANDREOLA F., LANCELLOTTI I. ET BARBIERI L. ; "Valorization of MSWI bottom ash through ceramic glazing process: a new technology", *Journal of Cleaner Production*, 2012, vol. 23, p. 147-157.
- SCHAEFER D.W. ; "Engineered porous materials", *Research Society*, 1994, vol. 19, n° 4, p. 14-17.
- SCHAIRER J.F. et YODER H.S. ; "Crystal and Liquid Trends in Simplified Alkali Basalts", Carnegie Institution of Washington- Yearbook, 1964, vol. 63, p. 64-74.
- SCHIESSL P. et HOHBERG I. ; "Environmental Compatibility of Cement-Based Building Materials", *Proceeding, Symposium on Advances in Concrete Science and Technology*, Octobre 8, 1997, Rome, p. 27-48.
- SCHOELLER H. ; "Les Eaux souterraines : Hydrologie dynamique et chimique, recherche, exploitation et évaluation des ressources", *Masson et Cie Niort, Paris, vol. 2, 1961, 643 p. ASIN : B0014PPQSQ.*
- SENAT ENCADRE N° 12, dossier de presse signature du contrat de delegation de service public pour l'exploitation du centre de traitement et de valorisation energetique des dechets menagers de saint-thibault-des-vignes 1er decembre 2005. Récupéré de < http://www.novergie.fr/pdf/1A_dpLagny011205.pdf >.
- SHANNON R.D. ; "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica*, 1976, vol. 32, n° 5, p. 751-767.
- SHEETZ B.E. et KWAN S. ; "Control of ettringite swelling", *Ashlines*, 2003, vol. 4, n° 1, p. 1–10.
- SHULLER L.C., EWING R.C. et BECKER U. ; "Np - incorporation into K – boltwoodite", *Material Resources Society Proceeding*, 2008, vol. 1107, p. 455-463.
- SKVARA F., DOLEZAL J., SVOBODA P., KOPECKY L., PAWLASOVA S., LUCUK M., DVORACEK K., BEKSA M., MYSKOVA L. et SULC R. ; "Concrete Based on Fly Ash Geopolymers", Czech Science Foundation Grant 103/05/2314 : Mechanical and engineering properties of geopolymer materials based on alkali-activated ashes, Université Technique de Prague, 2007, p. 185-196.
- SMITH K.L., LUMPKIN G.R., BLACKFORD M.G., DAY R.A. et HART K.P. ; "The durability of synroc", *Journal of Nuclear Materials*, 1992, vol. 190, p. 287-294.
- SMITH O.C. ; *Identification and qualitative chemical analysis of minerals*, 2ème édition, Van Nostrand Company London, 1953, 385p.
- SONG X.-J., MAROSSZEKY M., BRUNGS M. et CHANG Z.-T. ; "Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack", *proceeding, 4th International Conference on Geopolymers*, Juin 26.- Aout 1., 2005, Saint Quentin, France, 4 p.
- SPOONER P.A., HUNT G.E., HODGE V.E. et WAGNER P.M. ; *Compatibility of grouts with hazardous wastes*, US Environmental Protection Agency, Bibliogov, 2012, 150 p., ISBN-10 : 1249501504.

SQUIBBLES K. ; “Substance Profiles : Report on Carcinogens”, Applied Toxicology, 11th Issue, Format PDF disponible sur : < <http://www.iarc.fr/htdig/search.html> >. (Consulté le 07.06.2012).

SRIVASTAVA S., CHAUDHARY R. et KHALE D. ; “Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash”, *Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, p. 1103-1109.

STARK J. et BOLLMAN K. ; “Delayed ettringite formation in concrete”, *Proceeding Nordic Concrete Research Meeting*. Reykjavik, Iceland, 1999, p. 4–28.

STEFANOVSKY V., IVANOV I.A. et GULIN A.N. ; “Aluminophosphate Glasses with High Sulfate Content”, proceeding, 18th International symposium, Scientific basis for nuclear waste management XVIII, *Materials Research Society*, 1994, vol. 353, 6 p., ISBN : 1558992537.

STOOKEY S. D. ; “Method of making a semicrystalline ceramic body”, brevet sur l'USPTO 07.09., Ser. n° 183, 584 ; 1960, USA, 2933857.

STUBENVOLL J. ; “The MR-process treatment of MSW residues with reclamation of heavy metals”, proceeding, Recycling International, 1989, Berlin, p. 1476-1481.

SUN K., WANG L.M. et EWING, R.C. ; “Microstructure and chemistry of an aluminophosphate glass waste form under electron beam irradiation”, *Material Resources Society Proceeding*, 2004, vol. 807, p. 121-126.

SWANEPOEL J.C. et STRYDOM C.A. ; “Utilisation of fly ash in a geopolymeric material”, *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, n° 8, p. 1143-1148.

SZWACKI N.G. et SZWACKA T. ; *Basic elements of crystallography*, Pan Stanford Publishing, 2010, 195 p., ISBN-10 : 9814241598.

T

TAIT K.T., YANG H., DOWNS R.T., LI C. et PINCH W.W. ; “The crystal structure of esperite, with a revised chemical formula, $PbCa_2(ZnSiO_4)_3$, isostructural with beryllonite”, *American Mineralogist*, 2010, vol. 95, p. 699-705.

TARUN R.N. et RAMME B.W. ; “High strength concrete containing large quantities of fly ash”, *ACI Materials Journal*, 1989, p. 111-116.

TCLP : Toxicity Characteristic Leaching Procedure : Leaching Standards, Standards for Defining Hazardous Industrial Waste, promulgated by EPA (Agence américaine de protection de l'environnement) Order (90), No. 00113926, Huan-Shu-Fei-Tzu, 2001.

TEMUJIN J., VAN RIESSEN A. et WILLIAMS R. ; “Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes”, *Hazardous Materials*, 2009, vol. 167, p. 82-88.

THO-IN T., SATA V., CHINDAPRASIRT P. ET JATURAPITAKKUL C. ; “Previous high-calcium fly ash geopolymer concrete”, *Construction and Building Materials*, 2012, vol. 30, p. 366-371.

TURGUT P. ; “Manufacturing of building bricks without Porthland cement”, *American Concrete Institute Journal of Cleaner Production*, 2012, vol. 37, p. 361-367.

U

U.S. EPA OFFICE OF SOLID WASTE ; “Basic facts: Municipal solid waste”, 2002. Récupéré de < www.epa.gov/eap/oswer/non-hw/muncpl/facts.htm >.

USINE D'INCINERATION DES DECHETS MENAGERS, INDUSTRIELS ET AGRICOLES . Récupéré de < <http://liste1.e-monsite.com/pages/22-usine-d-incineration-des-dechets-menagers-industriels-et-agricoles.html> >. (Consulté le 17.04.2012).

V

VAN JAARSVELD J.G.S., VAN DEVENTER J.S.J. et SCHWARTZMAN A. ; “The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: part II. Material and leaching characteristics”, *Minerals Engineering*, 1999a, vol. 12, n° 1, p. 75-91.

VAN JAARSVELD J.G.S. et VAN DEVENTER J.S.J. ; “Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999b, vol. 38, p. 3932-3941.

VAN JAARSVELD J.G.S., VAN DEVENTER J.S.S. et LUKEY G.C. ; “The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers”, *Chemical Engineering Journal*, 2002, vol. 89, n° 1-3, p. 63-73.

VANCE E.R., URQUHART S., ANDERSON D. et GEORGE I.M. ; “Advances in ceramics”, *American Ceramic Society*, 1986, vol. 20, Nuclear waste management II :249-258,

VANCE E.R. et THOROGOOD G.J. ; “Immobilization of sodium in perovskite” , *American Ceramic Society* , 1991a, vol. 74 , p. 854-855.

VANCE E.R., STEWART M.W.A. et LUMPKIN G.R. ; “Immobilization of sodium and potassium in Synroc”, *Journal of Materials Science*, 1991b, vol. 26, p. 2694-2700.

VEHLOW J., BRAUN H., HORCH K., MERZ A., SCHNEIDER J., STIEGLITZ L. et VOGG H. ; “Semi-technical Demonstration of the 3-R Process”, *Waste Management*, 1990, vol. 8, p. 461-472.

BIBLIOGRAPHIE

VEHLOW J. ; “Municipal solid waste management in Germany”, *Waste Management*, 1996, vol. 16, n° 5/6, p. 367-374.

VERHULST D., BUEKENS A., SPENCER P.J. et ERIKSSON G. ; “Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnances”, *Environmental Science and Technology*, 1996, vol. 30, n° 1, p. 50-56.

VITRUVIUS P. ; *The Ten Books of Architecture*, Traduit par Morgan M. J., Dover Publications, 1960, 331 p., ISBN : 1420925059.

VU D.H., WANG K-S., CHEN J-H., NAM B.X. ET BAC B.H. ; “Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash”, *Waste Management*, 2012, vol. 32, p. 2306-2314.

W

WANG K-S., CHIANG K-Y., LIN K-L., SUN C-J. ; “Effects of a water-extraction process on heavy metal behavior in municipal solid waste incinerator fly ash”, *Hydrometallurgy*, 2001, vol. 62, p. 73-81.

WILES C.C. ; “Municipal solid waste combustion ash: state-of-the knowledge”, *Hazardous Materials*, 1996, vol. 47, n° 1-3, p. 325-344.

X

XIAO Y., OORSPRONG M., YANG Y. et VONCKEN J.H.L. ; “Vitrification of bottom ash from a municipal solid waste incinerator”, *Waste Management*, 2008, vol. 28, p. 1020-1026.

XU H. et VAN DEVENTER J.S.J. ; “Geopolymerisation of multiple minerals”, *Minerals Engineering*, 2000a, vol. 15, n° 12, p. 1131-1139.

XU H. et VAN DEVENTER J.S.J. ; “The Geopolymerisation of Alumino- Silicate Minerals”, *International Journal of Mineral Processing*, 2000b, vol. 59, n° 3, p. 247-266.

Y

YANG L.J., KOMARNENI S. et ROY R. ; “Titanium phosphate (NTP) waste form”, *Advanced Ceramic*, 1984, vol. 8, p. 255-262.

YANG Y., XIAO Y., VONCKEN J.H.L. et WILSON N. ; “Thermal treatment and vitrification of boiler ash from a municipal solid waste incinerator”, *Hazardous Materials*, 2008, vol. 154, p. 871-879.

YIP C.K., LUKEY G.C. et VAN DEVENTER J.S.J. ; “Effect of blast furnace slag addition on microstructure and properties of metakaolinite geopolymeric materials”, *Ceramic Transactions*, 2003, vol. 153, p. 187-209.

YIP C.K., LUKEY G.C. et VAN DEVENTER J.S.J. ; “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”, *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, p. 1688-1697.

YLMAZ G. ; “Structural characterization of glass-ceramics made from fly ash containing SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO and analysis by FI-IR-XRD-SEM methods”, *Journal of Molecular Structure*, 2012, vol. 1019, p. 37-42.

YU Q., NAGATAKI S., LIN J., SAEKI T. et HISADAM M. ; “The leachability of heavy metals in hardened fly ash cement and cement-solidified fly ash”, *Cement and Concrete research*, 2005, vol. 35, n° 6, p. 1056-1063.

YUNSHENG Z., WEI S., QUIANLI C. et LIN C. ; “Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag geopolymer”, *Hazardous Materials*, 2007, vol. 143, p. 206-213.

YVON J., ANTENUCCI D., JDID E.A., LORENZI G., DUTRE V., LECLERCQ D., NIELSEN P. et VESCHKENS M. ; “Long-term stability in landfills of municipal solid waste incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders”, *Geochemical Exploration*, 2006, vol. 90, p. 143-155.

Z

ZGANG Y., HART K.P., BOURCIER W.L., DAY R.A., COLLELLA M., THOMAS B., ALY Z. et JOSTSONS A. ; “Kinetics of uranium release from Synroc phases”, *Journal of Nuclear Materials*, 2001, vol. 289, n° 3, p. 254-262.

Annexes

Chapitres de livre

L. Gautron, A. Karnis, K. Krausova, R.M. Megner, Les déchets sous pression: un traitement ou une valorisation possible ?, Hautes Pressions : les Nouveaux Enjeux, p. 107-135, 2012

Revue Internationale

K. Krausova, L. Gautron, A. Karnis, G. Catillon and S. Borenstajn, Glass ceramics and mineral materials for the immobilization of lead and cadmium from Municipal Solid Waste Incinerator ashes, soumis en Mineralogical Magazine

Conférences Internationales avec actes

K. Krausova, T. W. Cheng, L. Gautron, Y. S. Dai, and S. Borenstajn, Heat Treatment on Fly and Bottom Ash Based Geopolymers: Effect on the Immobilization of Lead and Cadmium, International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 3(4), Aout 2012, Proceeding of the 4th JCESD, Dubai

K. Krausova, L. Gautron, A. Karnis et S. Borensztajn, Vers de nouveaux minéraux stables incorporant le plomb et le cadmium de nos déchets traités en autoclave, 8^e Forum de technologie des hautes pressions, Enval, Octobre 2012 (Proceeding)

Les déchets sous pression: un traitement ou une valorisation possible ?

Laurent GAUTRON, Aurélie KARNIS,
Katerina KRAUSOVA, Renontial MBEGHA MEGNER

*Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE, EA 4508)
Université Paris-Est Marne-la-Vallée,
5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex 2*

Résumé

L'utilisation des autoclaves pour le traitement des déchets est une voie intéressante et prometteuse. L'application de la pression (jusqu'à 100 MPa) et de la température (jusqu'à 1200°C) permet d'une part de générer des conditions qui favorisent la diffusion solide d'éléments toxiques et dangereux vers des phases cristallines, et d'autre part de renforcer mécaniquement les matrices formées par densification et diminution de la porosité.

Un exemple précurseur avait été initié dans les années 1980, avec les céramiques SYNROC qui permettent une immobilisation efficace et durable des éléments radioactifs contenus dans les déchets nucléaires de haute activité. La pression combinée à la température commence à être utilisée dans le traitement d'autres déchets tels que les déchets ménagers, et les résidus solides issus de leur incinération. L'objectif est de fabriquer de nouveaux matériaux qui pourraient être utilisés dans les constructions par exemple.

1. Introduction

Les déchets représentent un enjeu environnemental majeur dans nos sociétés. Leur production en croissance et leur accumulation posent des problèmes de gestion, des problèmes technologiques et constituent une menace pour l'environnement en raison du caractère toxique et dangereux des éléments constitutifs de ces déchets.

La production de déchet est directement liée au niveau de développement des pays : plus un pays est développé plus il consomme et plus sa production de déchets est importante. Ainsi en 2000, aux Etats-Unis, la production de déchets ménagers était de l'ordre de 760 kg par habitant et par an, en Europe la moyenne était de l'ordre de 510 kg par habitant et par an, tandis que d'autres pays moins développés comme le Mexique produisaient environ 300 kg par habitant et par an [1].

Si la production de déchets est quelque peu stabilisée dans les pays développés du fait de politiques volontaristes en termes de traitement, prévention et recyclage, il n'en est pas de même dans les pays en voie de développement, notamment les pays émergents présentant une démographie en forte croissance (hormis la Russie qui voit sa population stagner ou décroître) : les « BRIC », Brésil, Russie, Inde et Chine connaissent une croissance forte de leur économie avec la production de déchets qui en découle.

Nous avons évoqué plus haut les déchets ménagers que tous les habitants de la planète produisent, mais la situation des déchets industriels est tout à fait comparable puisque directement liée aussi au niveau de développement industriel et technologique de chaque pays. Pour simplifier, parmi les déchets industriels, il y a ceux qui rejoignent les filières de traitement des déchets ménagers, et ceux considérés et classés comme dangereux qui vont suivre des filières spécifiques de traitement et d'immobilisation. Plus particulièrement dans ce chapitre, nous évoquerons le cas des déchets nucléaires, qui constituent un cas spécifique dans le monde des déchets industriels.

On peut citer quatre types de traitement des déchets, qu'ils soient ménagers ou industriels : l'incinération, l'enfouissement, le traitement biologique et le recyclage. La part de chacun de ces traitements dépend des pays, de leur politique en termes d'environnement, de leur géographie également (un pays limité par l'espace ne peut favoriser durablement l'enfouissement). En France en 2005, le traitement des déchets ménagers se répartit pour 42% dans l'incinération, 39% pour l'enfouissement, 13% pour le recyclage et 6% pour le traitement biologique [1]. A noter que tous les modes de traitement (incinération, traitement des eaux usées, traitement biologique) conduisent à la formation de déchets ultimes qui concentrent en général les éléments toxiques et polluants : ces déchets ultimes doivent être immobilisés et enfouis de la manière assurant le plus de sécurité pour l'environnement.

Sont considérés comme dangereux des déchets contenant des éléments toxiques et polluants, et susceptibles d'être relâchés dans l'environnement, le déchet ne présentant pas un caractère stable. Il existe de nombreux critères de dangerosité (irritant, toxique, corrosif, mutagène ...); les déchets ménagers ultimes présentent des métaux lourds comme le plomb, le cadmium, l'arsenic ou le mercure tandis que les déchets nucléaires contiennent des éléments sources de rayonnements ionisants [1] et/ou [2].

Pour tous ces déchets qu'on ne peut plus traiter et qui sont destinés à l'enfouissement, on doit procéder à ce qu'on appelle leur « inertage » : ce terme regroupe deux idées importantes dans le cadre de la protection de l'environnement vis-à-vis des déchets toxiques et polluants. L'inertage consiste d'abord à transformer le déchet en une forme stable et durable possédant certaines propriétés physiques, qui permettent de le stocker, de le mettre en décharge ou de l'utiliser : cette étape s'appelle *la solidification*. L'autre étape importante de l'inertage est *la stabilisation* : elle consiste à fixer chimiquement ou physiquement les contaminants du déchet en diminuant leur mobilité (en tendant vers une mobilité zéro) et donc le risque qu'ils contaminent l'environnement par de nombreux mécanismes (absorption ou adsorption physiques, précipitation, hydratation, échange ionique ...).

Les matrices couramment utilisées pour l'inertage des déchets dangereux sont les verres en général borosilicatés et les ciments ou liants hydrauliques. Leur élaboration est relativement simple quoique coûteuse en énergie, mais ces matériaux présentent cependant des résistances assez faibles face à des attaques chimiques ou à des sollicitations mécaniques.

Dans ce chapitre nous proposons de montrer comment la mise sous pression des déchets associés à des mélanges de produits judicieusement choisis, permet d'augmenter les résistances des matrices obtenues : la compression et la densification réalisées à relativement hautes températures permettent en effet d'obtenir des matrices dont la durabilité est nettement améliorée.

L'exemple précurseur de l'assemblage de céramiques SYNROC utilisées et appliquées au stockage des déchets nucléaires de haute activité, sera présenté. Les résultats préliminaires à l'utilisation de la pression pour fabriquer des matrices stables et durables incorporant les déchets ménagers ultimes, sont présentés ensuite. Les différents appareils de haute pression et haute température qui permettent des applications industrielles et environnementales, seront préalablement rapidement décrits.

2. Les instruments HP-HT pour le traitement des déchets

La figure 1 présente un diagramme (P,T) qui montre la place que prennent les autoclaves dans la gamme d'instruments permettant d'obtenir des hautes pressions et hautes températures.

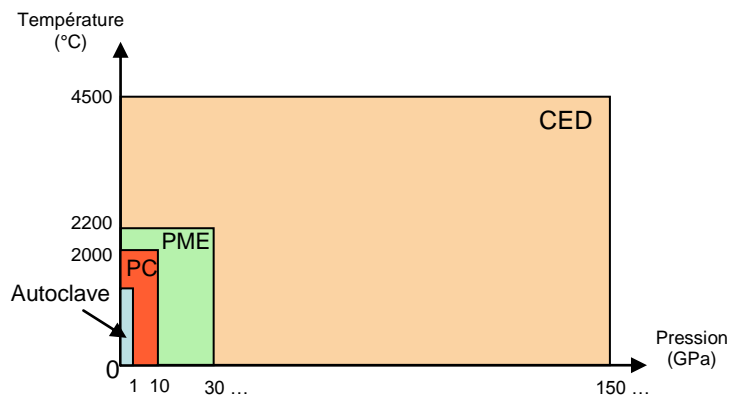


Figure 1 : les autoclaves parmi les autres instruments générant des Hautes Pressions (HP) et Hautes Températures (HT).

On voit que les pressions maximales pouvant être atteintes par les autoclaves sont de l'ordre de 1 GPa ou 10000 bars, pour des températures maximales de l'ordre de 1500°C.

Il existe différents types d'autoclaves : les autoclaves à chauffage interne et les autoclaves à joint froid ou chauffage externe. Les premiers sont plus sophistiqués et requièrent une plus grande préparation des échantillons tandis que les seconds sont nettement plus simples et moins coûteux donc avec de plus grandes applications industrielles. Les gammes (P,T) des deux autoclaves sont présentées dans la table 1.

Appareil HP-HT	Pression (MPa)	Température (°C)
Autoclave joint froid	0 - 600	25 - 650
Autoclave chauffage interne	0 - 900	25 - 1500
Hot Isostatic Press	10 - 200	25 - 2000

Table 1 : gammes (P,T) accessibles avec les autoclaves.

L'autoclave à joint froid est l'instrument le plus simple permettant d'atteindre la première gamme de pressions et températures, conduisant au frittage et à la densification des échantillons. Le volume utile est de quelques cm³. Avec des échantillons de 10-15 cm de long (diamètre utile de 6 mm) placé dans une capsule en or scellée aux deux extrémités, il est possible de mettre à profit le gradient de température pour des applications de croissance cristalline [2]. La pression est assurée par un fluide, eau ou gaz, tandis que le chauffage est obtenu en plaçant l'autoclave dans un four comme indiqué dans la figure 2 ci-dessous. La figure 2 présente l'enceinte de chauffage (a), la capsule en or de l'échantillon (b) et l'autoclave (c).

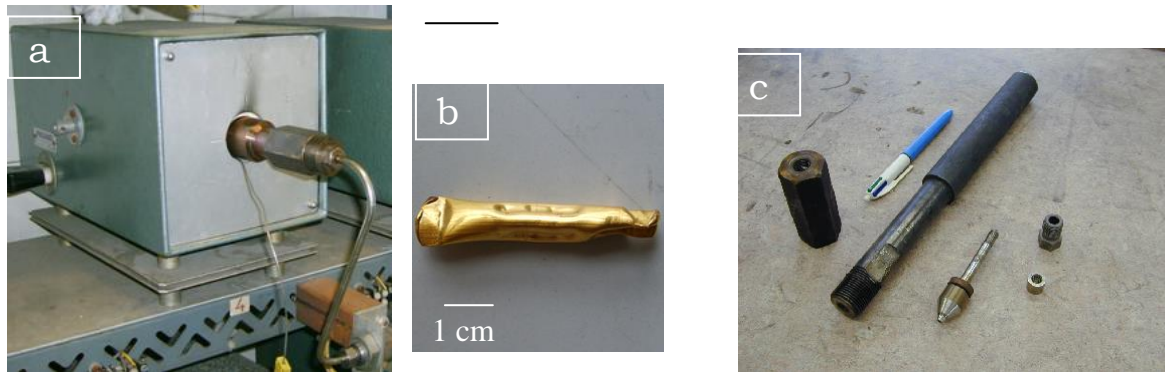


Figure 2 : Les différents composants des expériences réalisées en autoclave à joint froid. Appareil présent dans le laboratoire de Sciences de la Terre de l'ENS Paris, photos réalisées par Fabrice Brunet.

L'autoclave à chauffage interne permet de fonctionner en conditions hydrostatiques (pression de gaz). Les échantillons ont un volume de quelques cm^3 . Cet appareil permet de travailler à une température contrôlée et mesurée par un dispositif de deux thermocouples, sur des échantillons de taille importante. Plusieurs capsules peuvent être chargées. On peut contrôler le gradient de température axial. La figure 3 présente l'autoclave à chauffage interne de l'ENS Paris.



Figure 3 : Autoclave à chauffage interne de l'ENS Paris : enceinte de pression à droite et multiplicateur de pression à gauche. Photo de Fabrice Brunet.

L'autoclave à chauffage interne qui est utilisé pour l'immobilisation des déchets nucléaires de haute activité dans les céramiques frittées type SYNROC s'appelle « Hot Isostatic Press » ou HIP. Comme indiqué dans la table 1, il permet d'atteindre des pressions relativement modérées mais combinées à des températures élevées pouvant atteindre 2000°C . Le schéma de principe est donné dans la figure 4 présentée ci-dessous. Les avantages de la HIP résident dans le fait que les échantillons sont densifiés sans changer de forme du fait de la pression hydrostatique générée par le gaz, et que la diffusion solide est favorisée par les hautes températures qui peuvent être atteintes dans cette enceinte haute pression.

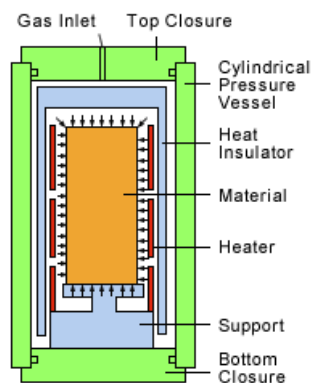


Figure 4 : Schéma de principe d'un appareil de compression isostatique à chaud (Hot Isostatic Press).
Document accessible sur le site de Kobelco (Kobe Steel Group) à l'adresse <http://www.kobelco.co.jp>

3. Un exemple précurseur : la céramique SYNROC

3.1. Conception, synthèse, composition

La céramique SYNROC (appelée ainsi pour SYNthetic ROCK) a été imaginée et conçue en 1978, par le professeur Ted Ringwood de la Research School of Earth Sciences de l'Australian National University (RSES, ANU), à Canberra (Australie) (voir les articles fondateurs [3,4,5,6]). De nombreuses études en recherche et développement ont été menées par la suite sur cette céramique, à l'Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) et dans les laboratoires de recherche à Lucas Heights, NSW (Australie).

Ce qui a motivé la conception et la réalisation de la SYNROC est venu des données expérimentales obtenues sur les verres borosilicatés habituellement utilisés pour le stockage des déchets nucléaires. Ces verres certes relativement faciles à mettre en œuvre, présentent cependant des résistances chimique et mécanique faibles dans des conditions de stockage en site géologique caractérisé par des contraintes de compression (300 à 1000 bars), des élévations de températures (300 à 400°C) et des infiltrations d'eau de pluie.

L'idée de la SYNROC était de cibler des céramiques et leurs sites cristallographiques pour incorporer tous les éléments dangereux contenus dans les déchets nucléaires de haute activité (appelés en anglais High Level radioactive Waste, HLW) [7]. L'application de pressions et températures lors de la synthèse de la SYNROC a pour but de fritter le matériau, et donc de le densifier, de le renforcer mécaniquement et d'améliorer la résistance aux tests de lixiviation.

La première méthode utilisée pour synthétiser la céramique SYNROC consistait à faire fondre à 1300°C, un mélange d'oxydes (TiO_2 , BaO , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO et K_2O) et de le laisser refroidir lentement pour produire une roche synthétique constitué des minéraux suivants: la hollandite $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$, la perovskite CaTiO_3 , la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, le feldspath de barium $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, la kalsilite KAlSiO_4 et la leucite KAlSi_2O_6 .

En 1978, Ringwood proposa une alternative pour synthétiser la céramique SYNROC, par compression à chaud dans des conditions subsolidus [3]. Il s'inspira des travaux antérieurs de McCarthy [8] et Roy [9] qui avaient mis au point une céramique appelée « supercalcine » constituée d'un mélange 50/50 en poids de mélange d'oxydes et de déchets radioactifs. Cependant cette céramique s'est révélée trop fragile et trop peu résistante car les éléments radioactifs présents en grande proportion contrôlent la nature de l'assemblage des minéraux cristallisés. Ringwood proposa donc de réduire la teneur en déchets radioactifs à 10 % en masse, dans un mélange d'oxydes tels que celui présenté plus haut. Différentes compositions de départ ont été imaginées pour la SYNROC : on peut noter que la SYNROC B conduit à la formation simplifiée de 3 minéraux principaux (pourcentages massiques entre parenthèses) : la hollandite $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (30 à 40%), la perovskite CaTiO_3 (20 à 25%) et la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (30 à 35%). A ces minéraux peuvent s'ajouter des phases mineures tels que l'oxyde de titane TiO_2 et des alliages métalliques (à base de Ru, Tc, Mo, Ni, Pd, Rh et Te). L'oxyde de titane joue le rôle de tampon chimique qui permet de faire varier les proportions des trois minéraux principaux. Les structures cristallines des trois minéraux sont présentées dans la figure 5 ci-dessous.

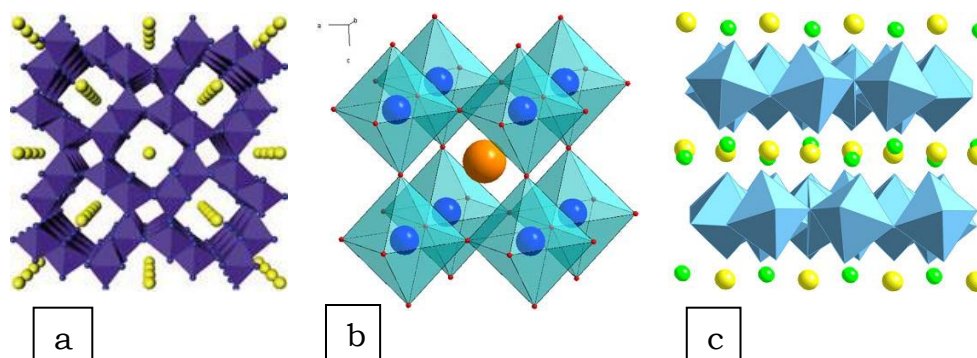


Figure 5 : Schémas représentatifs des structures cristallines des 3 minéraux constituant la céramique SYNROC.
(a) **Hollandite**, structure vue selon l'axe [010], avec les balles jaunes représentant les gros atomes de baryum (coordination 8), et en bleu les octaèdres $(\text{Ti},\text{M})\text{O}_6$ formant des tunnels dans la structure. On peut trouver cette figure sur le site : www.sheffield.ac.uk/materials/research/research-themes/glasses.

(b) **Perovskite**, structure idéale cubique avec la balle orange au centre représentant le calcium (coordination 12), entouré par les octaèdres TiO_6 (Ti en bleu foncé, O en rouge, octaèdres en bleu ciel). Cette figure peut être trouvée sur le site :

www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html.

(c) **Zirconolite**, structure composée d'une succession de couches parallèles au plan (001). Couche 1 constituée d'atomes de Ca (en jaune, coordination 8) et de Zr (en vert, coordination 7). Couche 2 type Bronze Tungstène Hexagonal (BTH) constituée d'octaèdres TiO_6 et de groupes TiO_5 (tous les deux en bleu sur la figure). La zirconolite 2M monoclinique présente dans la SYNROC, est constituée de 2 couches BTH successives après une couche de type 1. Cette figure se trouve sur le site : www.azom.com.oars.asp et dans l'article [10].

Ces minéraux ont été ciblés pour différentes raisons : tout d'abord ce sont des minéraux qui existent dans la nature et qui ont prouvé leur grande résistance à l'épreuve des temps géologiques ; ensuite ils présentent une grande variété de sites cristallographiques susceptibles d'accueillir les éléments radioactifs contenus dans les déchets nucléaires. Ces sites présentent en général des coordinences élevées (6 à 12), avec des possibilités de substitutions couplées pour permettre l'incorporation d'éléments de valences différentes (on peut citer l'exemple de la substitution couplée $CaSi_2$ par UAl_2 observée dans la perovskite calcique $CaSiO_3$ [11,12]). A noter que les sites les plus volumineux, Ba dans la hollandite, Ca dans la perovskite et Ca dans la zirconolite présentent des rayons ioniques de 1,42 Å , 1,34 Å et 1,12 Å respectivement (d'après [13]). Cette gamme de tailles de sites permet donc d'envisager l'incorporation de cations volumineux tels que ceux de l'uranium ($r(U^{4+}) = 1,17$ Å en coordination 12), du thorium ($r(Th^{4+}) = 1,21$ Å en coordination 12), du plomb ($r(Pb^{2+}) = 1,49$ Å en coordination 12, $r(Pb^{4+}) = 0,94$ Å en coordination 8) ou du cadmium ($r(Cd^{2+}) = 1,31$ Å). Ces tailles de rayons ioniques sont présentées dans la référence [13].

Remarque

Kesson et al. [14] ont montré que la zirconolite pouvait adopter une structure type pyrochlore lorsque U remplace Zr dans une proportion supérieure à 0,5 unité formulaire. La structure pyrochlore est cubique et peut être décrite par la formule $A_2B_2O_7$ où A et B sont des cations trivalent et tétravalent respectivement (ou divalent et pentavalent respectivement). Le site A est en coordination 8, le site B en coordination 6. La structure pyrochlore est capable d'accueillir des terres rares et des actinides en plus grandes quantités que la zirconolite. A noter aussi que Hf et Gd peuvent être facilement incorporés dans la zirconolite et le pyrochlore, et agissent en tant qu'absorbants de neutrons, ce qui est un atout supplémentaire pour une plus grande durabilité des matrices de stockage de déchets nucléaires [15].

Le mélange d'oxydes (entre parenthèses la teneur en % massique des oxydes dans la SYNROC B : TiO_2 (57), BaO (9), ZrO_2 (11), Al_2O_3 (10), CaO (13)) et de déchets radioactifs (dans une proportion 90/10 en % massique), est porté dans une presse isostatique à chaud (Hot Isostatic Press) à des pressions dans une gamme 20-30 MPa pour une température de l'ordre de 1200°C. On obtient des blocs comme celui présenté dans la figure 6 ci-dessous.



Figure 6 : Photo d'un bloc de SYNROC (document accessible sur le site www.eoearth.org/article/Synroc, dans l'article de Ian Hore-Lacy [16].

3.2 Deux résultats majeurs

Deux résultats majeurs ont été obtenus avec cette céramique SYNROC, qui en font une matrice intéressante pour le stockage de déchets nucléaires de haute activité.

1) D'abord tous les éléments dangereux radioactifs contenus dans les déchets nucléaires de haute activité, peuvent être incorporés dans les minéraux de la SYNROC. Cette incorporation est spécifique et est résumée dans la table 2 présentée ci-dessous.

Minéraux de la SYNROC	Éléments des déchets nucléaires incorporés
Hollandite $BaAl_2Ti_6O_{16}$	Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ru^{4+} , Rh^{3+} , (Ni^{2+}) , (Na^+) , (Mo^{4+})
Zirconolite $CaZrTi_2O_7$	U^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+}
Perovskite $CaTiO_3$	Na^+ , Sr^{2+} , Pu^{3+} , (U^{4+}) , (Y^{3+}) , (Gd^{3+}) , (La^{3+})

Table 2 : incorporation spécifique des éléments des déchets nucléaires de haute activité dans les minéraux de la céramique SYNROC. Les actinides et les terres rares entrent préférentiellement dans la zirconolite (en substitution dans les sites de Ca ou Zr), mais peuvent aussi être incorporés dans la perovskite (dans le site de Ca).

Il est remarquable de constater que tous les éléments radioactifs et dangereux contenus dans les déchets nucléaires de haute activité, peuvent être incorporés dans seulement 3 minéraux qui sont de plus compatibles d'un point de vue thermodynamique. Ceci est une conséquence des structures et des propriétés cristallochimiques de ces phases qui permettent une très grande et large gamme de substitutions ioniques.

On constate donc que la hollandite est l'hôte majeur du césium et du rubidium, tandis que la zirconolite et la perovskite incorpore préférentiellement les actinides et les terres rares. A noter que la perovskite est la phase hôte pour le strontium ^{90}Sr qui est l'un des isotopes radioactifs les plus dangereux contenus dans les déchets nucléaires.

2) L'efficacité des matrices de stockage de déchets est mesurée au travers de tests de lixiviation et de tests mécaniques. Les premiers permettent de connaître la résistance chimique de la matrice notamment vis-à-vis des attaques de l'eau ou de solutions variées, tandis que les seconds renseignent sur les propriétés mécaniques telles que la résistance à la compression ou à la flexion 4 points. A noter que pour le cas des matrices de stockage des déchets nucléaires, des expériences d'irradiation sont également réalisées afin d'éprouver la résistance des matrices face aux rayonnements ionisants (principalement de type alpha, i.e. noyaux d'hélium He^{2+}) émis par les éléments radioactifs contenus dans les déchets.

De nombreux tests ont été réalisés sur les céramiques SYNROC ainsi que sur les composants isolés ou groupés des SYNROC (zirconolite, perovskite et/ou hollandite). Dans tous les cas, il a été démontré que les céramiques SYNROC sont exceptionnellement résistantes et constituent des matériaux particulièrement adaptés pour un stockage durable des déchets nucléaires.

Un test important sur les SYNROC consiste à les placer dans une cellule hydrothermale afin de combiner sollicitation mécanique (compression) en température, et attaque chimique (eau ou solution). Les échantillons sont sous forme de cylindres de 2 à 4 mm de diamètre pour environ 10 mm de long. Ils sont ensuite placés dans un tube en argent, avec une solution d'eau pure ou une solution contenant 10% en masse de NaCl. Ils sont placés dans une cellule hydrothermale et portés à 350-400°C et à 1000 bars (100 MPa) pendant 24 heures. A noter que l'équipe de Ted Ringwood a travaillé en étroite collaboration avec l'Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO), équivalent du CEA en Australie (d'ailleurs l'ANSTO est toujours aujourd'hui très en pointe sur les études réalisées sur les céramiques SYNROC). Ensemble ils ont mis en place des tests de durabilité sur les matrices candidates pour immobiliser les déchets nucléaires : ils ont ainsi trouvé que les tests en cellule hydrothermale sur les céramiques SYNROC étaient les plus agressifs puisque combinant plusieurs paramètres, pression, température et attaque chimique de l'eau salée. Bien sûr il est difficile voire impossible de reproduire en laboratoire les conditions que vont subir les matrices de stockage sur sites, notamment sur des temps géologiques : le seul moyen est de réaliser des tests très agressifs sur des périodes courtes pour évaluer et comparer la durabilité et la résistance des matrices candidates pour stocker les déchets nucléaires ou autres.

Ringwood et al. [3,4,5,6] ont montré que les verres borosilicatés soumis à ces conditions, présentent des pertes importantes de césium (50 à 95%), d'uranium (30 à 90%) et d'autres cations. Ce type de résultat montre que les verres ont une résistance faible à l'altération hydrothermale, ce qui pose problème pour un stockage à long terme dans des sites géologiques.

A l'inverse, la céramique SYNROC B par exemple présente une nettement plus grande résistance dans des conditions identiques : on ne voit pas d'altération significative après l'expérience en cellule hydrothermale, les minéraux principaux restent stables, et il n'y a pas de perte mesurable de Cs de la hollandite, de U de la zirconolite et de Sr de la perovskite. A 100 MPa, même en montant la température jusqu'à 800°C, la céramique SYNROC reste stable. Ce n'est qu'à 500 MPa pour des températures de 900°C ou 1000°C que le matériau commence à s'altérer en surface notamment alors que le cœur reste stable. Ces résultats montrent que les céramiques SYNROC peuvent être des matrices particulièrement adaptées au stockage à long terme dans des sites géologiques.

Dans un article de revue, Donald et al. [17] ont comparé les performances et la durabilité des matrices céramiques (dont les SYNROC) et des matrices vitreuses pour le confinement des déchets nucléaires de haute activité. Différents paramètres ont été évalués quant à leur impact sur le taux de lixiviation. La figure 7 ci-dessous montre l'influence du pH et de la température sur le taux de lixiviation de verres borosilicatés et de la céramique SYNROC. Des expériences de lixiviation statique ont été menées sur ces 2 matériaux. A noter que les taux de lixiviation « (leach rate » en ordonnée des graphes) sont donnés pour les matrices brutes (glass et SYNROC) ainsi que pour ces mêmes matrices contenant des déchets radioactifs. Pour les matrices brutes, ce taux est contrôlé par la solubilité des espèces alcalines et alcalino-terreuses ainsi que des espèces constitutives des verres (Si et B) et des SYNROC (Ti, Zr et Al). La durabilité des matrices contenant des déchets est contrôlée en particulier par les éléments radioactifs tels que le césium Cs.

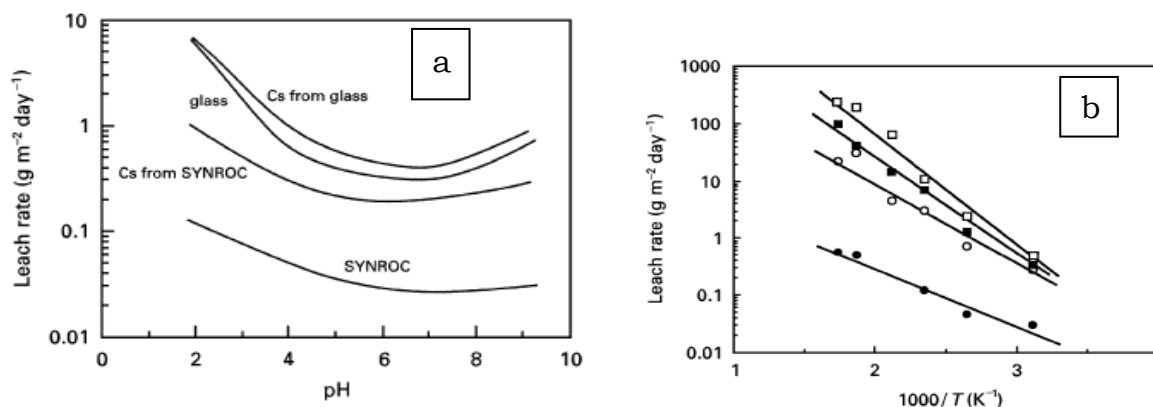


Figure 7 : Comparaison de la résistance à la lixiviation statique pour les verres borosilicatés et les céramiques SYNROC, dans le cas du césium (Cs) incorporé (d'après Donald et al., [17]).

(a) Taux de lixiviation en fonction du pH : SYNROC et *glass* (verre) correspondent aux matrices brutes, tandis que *Cs from SYNROC* et *Cs from glass* correspondent à la lixiviation de Cs contenu dans les matrices SYNROC et verre respectivement.

Les céramiques SYNROC sont moins affectées que les verres par les variations de pH.

(b) Energies d'activation pour les taux de lixiviation de SYNROC et du verre. Disques noirs et blancs correspondent à la lixiviation de la SYNROC brute (SYNROC) et à la lixiviation de la SYNROC contenant des déchets (*Cs from SYNROC*) respectivement. Carrés noirs et blancs correspondent à la lixiviation du verre brut (*glass*) et à la lixiviation du verre contenant des déchets (*Cs from glass*) respectivement. On constate que le taux de lixiviation croît moins avec la température pour les SYNROC que pour les verres borosilicatés.

On constate que les céramiques SYNROC présentent systématiquement des taux de lixiviation inférieurs à ceux de verres dans des conditions similaires de lixiviation : c'est déjà un indicateur fort de la bien meilleure résistance des céramiques SYNROC comparativement aux verres. De plus on s'aperçoit que le taux de lixiviation pour la SYNROC est moins sensible à la température que celui du verre (figure (7b)), et que le pH a une influence beaucoup plus limitée sur la durabilité de SYNROC (figure (7a)).

Remarque

La vitrification des déchets et la durabilité des verres de stockage ont fait l'objet de nombreuses études. La vitrification déjà pose problème puisqu'elle engendre la volatilisation d'une grande partie des éléments toxiques [18]. D'autre part, les couches d'altération en surface des verres pourraient jouer un rôle de barrière limitant les pertes en éléments polluants et toxiques, comme semblent le montrer les études sur les verres naturels et archéologiques ayant subi des altérations sur de très longues périodes supérieures à 1000 ans [19,20].

Sur les phases minérales des SYNROC, de nombreuses expériences de lixiviation statique ou dynamique ont été réalisées : on peut citer les travaux de Zhang et al. [21] qui ont montré que la zirconolite et le pyrochlore présentent une très bonne durabilité chimique en ce qui concerne l'uranium incorporé, lorsque soumis à une lixiviation dynamique avec des flux de solution de l'ordre de 80 ml/jour, avec des pH de 2 à 12 et des températures de 20 à 75°C. Smith et al. [22] ont réalisé des expériences de lixiviation statique à 150°C avec de l'eau déionisée, sur les phases d'une céramique SYNROC : ils ont montré que même après 532 jours de lixiviation, la SYNROC montre très peu voire pas de traces de corrosion, et que très peu d'éléments sont retrouvés dans les solutions de lixiviats et proviennent essentiellement des phases mineures de la SYNROC, les phases majeures étant tout à fait préservées.

Enfin en ce qui concerne les tests d'irradiation, des expériences sont réalisées avec des accélérateurs de particules ou dans des microscopes électroniques en transmission, parallèlement à des simulations de dynamique moléculaire. Il est en effet essentiel de connaître les dégâts d'irradiation engendrés par les éléments radioactifs incorporés, qui peuvent conduire à une amorphisation complète ou à un état métamictique c'est-à-dire l'endommagement local et partiel d'un réseau cristallin sous l'influence de la radioactivité. La question est alors de savoir si ces transformations structurales vont altérer la durabilité de l'incorporation des éléments dangereux contenus dans les déchets nucléaires.

Ringwood et al. [5] ont étudié le recul des atomes causé par la désintégration alpha des actinides incorporés préférentiellement dans les phases zirconolite et perovskite. En se basant sur les doses reçues par des minéraux naturels, ils ont pu estimer les « âges des SYNROC » en fonction des doses reçues. Pour des périodes minimales requises d'immobilisation des éléments radioactifs de l'ordre de 10⁵ à 10⁶ années, ils ont montré que la zirconolite adopterait une structure type fluorite, tandis que la perovskite plus résistante serait inchangée. Ainsi une céramique SYNROC composée de 40% hollandite, 25%

perovskite et 35% zirconolite, verrait son volume augmenter de moins de 2% après un stockage en site géologique de 10^5 à 10^6 années.

De nombreuses études ont été réalisées pour tester la résistance à l'irradiation des phases minérales constituant les SYNROC. On peut citer les travaux de Smith et al. [23] qui vont dans le même sens, à savoir la perovskite plus résistante que la zirconolite face aux irradiations, et les travaux de Veiller et al. [24] qui par dynamique moléculaire, ont montré que la zirconolite devient métamictite sous irradiation, avec une transition de phase observée dans les restes de parties cristallisées. A noter aussi qu'il est souvent possible de restaurer le réseau cristallin d'un échantillon métamictite par simple recuit.

3.3 Les projets industriels et stratégiques impliquant les SYNROC

La SYNROC-C a été la première variante conçue pour des applications industrielles : elle utilise des précurseurs différents, des hydroxydes de Ba et Ca mélangés à des alcoxydes de Al et Ti afin d'améliorer la réactivité chimique à l'état solide. On retrouve à la fin les mêmes phases principales (% massique et éléments principaux incorporés entre parenthèses) : hollandite (30%, Cs, Rb), zirconolite (30%, terres rares et actinides), perovskite (20%, Sr, terres rares et actinides), oxydes de titane (10%), alliages métalliques (5%, Tc, Pd, Rh, Ru etc ...). La SYNROC C permet d'inclure dans sa composition initiale jusqu'à 35% massique de déchets de haute activité.

D'autres variantes ont été conçues pour des immobilisations spécifiques : la SYNROC-D où la hollandite est remplacée par la néphéline $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ comme hôte de Cs et Rb, pour améliorer l'immobilisation des éléments non radioactifs contenus dans les déchets nucléaires ; la SYNROC-F riche en pyrochlore $(\text{Ca, U, Pu, Gd, Hf})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ a été imaginée pour l'évacuation du combustible usé non retraité.

De nombreuses collaborations centrées sur les utilisations potentielles des SYNROC, ont été menées entre l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation), le laboratoire américain LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory), le ministère de l'énergie américain (the US Department of Energy DEO, sites d'Argonne, Savannah River et Washington), le CEA en France, et le département nucléaire britannique (British Nuclear Group).

C'est ainsi qu'en 1994 l'ANSTO et le LLNL ont développé la SYNROC-F pour l'immobilisation du plutonium issus des déchets nucléaires militaires. En 1998, le DOE américain a choisi la SYNROC-F parmi 70 traitements pour immobiliser des déchets de haute activité (High Level radioactive Waste, HLW). Le process industriel suit celui des combustibles MOX (Mixed Oxides).

En 1997, SYNROC a été testée conjointement par l'ANSTO et le DOE Argonne National Laboratory pour montrer l'efficacité d'immobilisation après une compression à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP).

En 2005, un composite SYNROC vitrocéramique a été choisi pour traiter 5 tonnes de déchets de plutonium non vitrifiable et enfouis depuis 50 ans à Sellafield en Grande-Bretagne. Ce composite est constitué des minéraux d'une SYNROC incorporant les éléments radioactifs, ces minéraux étant entourés par une matrice vitreuse formant alors une vitrocéramique. Ce contrat portait sur plusieurs millions de dollars.

En 2010, le DOE américain a choisi le process HIP pour traiter les déchets de l'Idaho National Laboratory. Le DOE a estimé à 5 milliards de dollars les économies réalisables en utilisant une telle technique par rapport à la technique de vitrification communément utilisée. La technique de synthèse de SYNROC par HIP présente en effet la meilleure combinaison de réduction de volume, de durabilité chimique, de réduction de la volatilité radioactive et de construction d'usine modulaire permettant une polyvalence future.

4. Les déchets ménagers ultimes sous pression

Après l'expérience pionnière des SYNROC pour les déchets nucléaires, est venue l'idée d'appliquer le même concept aux déchets ménagers, et notamment aux déchets ménagers ultimes issus de l'incinération.

L'incinération est un mode de traitement efficace des déchets ménagers : elle réduit considérablement le volume (90%) et la masse des déchets (80%), et permet une valorisation énergétique (chaleur et/ou électricité).

Cependant elle génère des déchets ultimes : les infondus ou mâchefers (appelés MIOM pour Mâchefers d'Incinération des Ordures Ménagères, bottom ash en anglais), et les résidus de fumées épurées (appelés REFIOM pour Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères, fly ash en anglais). Si les MIOM sont en général réutilisés comme remblais d'autoroutes, ou de chemin de fer, il n'en est pas de même pour les REFIOM qui eux sont considérés comme déchets

dangereux de classe 1 et pour l'instant uniquement destinés à l'enfouissement. En effet les REFIOM concentrent des éléments toxiques tels que le plomb, le cadmium, l'arsenic ou le mercure, et se présentent sous forme de poudres qui peuvent être dispersées facilement et qui peuvent donc rapidement contaminer l'environnement.

De nombreuses recherches sont menées afin de trouver des matrices stables susceptibles d'immobiliser durablement les éléments toxiques contenus dans les REFIOM : l'objectif affiché est clairement de trouver de nouveaux matériaux incorporant de façon efficace, durable et sans danger, ces REFIOM, pour une utilisation future dans différents secteurs touchant à notre univers quotidien : bâtiments, routes ... A noter que chaque année 300 000 tonnes de REFIOM sont produits pour environ 3 millions de tonnes de mâchefers [1,2].

Dans cette partie nous allons montrer des résultats préliminaires sur l'utilisation des autoclaves pour traiter des REFIOM : l'objectif est de soumettre ces déchets à la pression et à la température pour permettre la diffusion solide des éléments dangereux vers des phases minérales et de renforcer mécaniquement le matériau produit par densification et diminution de la porosité induisant une meilleure résistance aux infiltrations de solutions et à la lixiviation en général.

4.1 Résultats préliminaires : Pb, Cd et minéraux sous pression

Nous avons mené des premières études en portant à 50 MPa et 650°C pendant 11 jours, des mélanges de minéraux associés à des oxydes d'éléments toxiques présents dans les REFIOM : CdO, PbO et PbO₂. Nous avons utilisé un autoclave à joint froid (voir plus haut dans la partie expérimentale, autoclave de l'ENS Paris).

Suite aux travaux réalisés sur les céramiques SYNROC, nous avons ciblé deux minéraux similaires : la zirconolite CaZrTi₂O₇ et la perovskite CaTiO₃. Nous avons également étudié le comportement du diopside CaMgSi₂O₆ qui est un minéral connu du manteau supérieur terrestre, donc résistant à très hautes pressions, et qui est relativement facile à synthétiser.

4.1.1 Zirconolite + PbO₂ + Al₂O₃

Nous avons testé la possibilité d'incorporation du plomb par la zirconolite, dans la continuité de celle de U et Th dans ce minéral au sein de la céramique SYNROC. Nous avons réalisé des expériences avec l'oxyde PbO₂ dans le mélange de départ : pour faciliter l'incorporation de Pb⁴⁺, nous avons ajouté Al₂O₃ pour permettre les substitutions couplées et les compensations de charges.

Nous avons pu observer que le plomb ne rentre pas dans la zirconolite, mais forme de nouvelles phases qui sont présentées dans la figure 8(b).

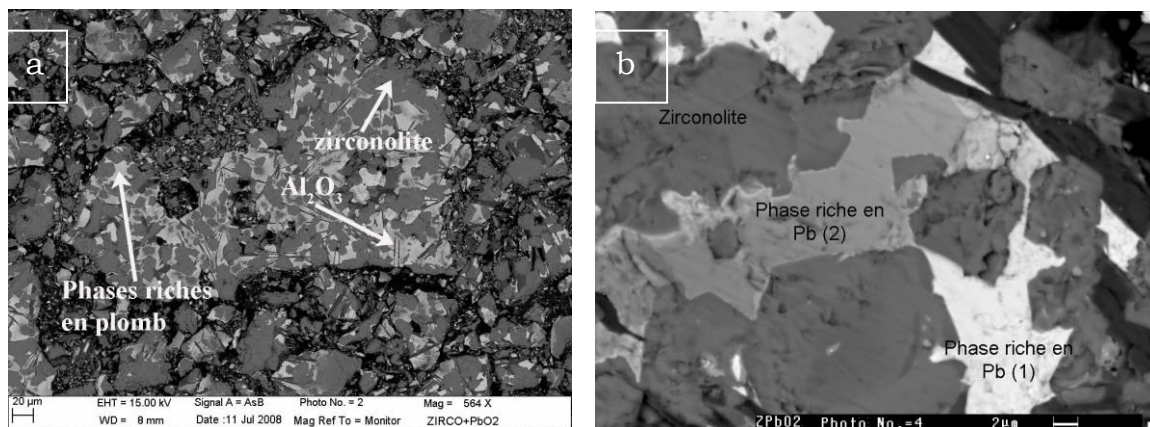


Figure 8 : Echantillon de zirconolite + PbO₂ + Al₂O₃ porté à 50 MPa, 650°C pendant 11 jours. (a) vue générale de l'échantillon ; (b) deux phases nouvelles riches en plomb sont observées, l'une en blanc, l'autre en gris.

Ces nouvelles phases ont des compositions qui peuvent se résumer sous les formules chimiques suivantes :

- phase 1 : (Ca_{0,3} ; Pb_{0,7})TiO₃
- phase 2 : (Ca_{0,78} ; Pb_{0,22})TiO₃

Ces phases pourraient avoir une structure type perovskite, ce qui reste toutefois à démontrer.

NB : A noter que d'autres expériences ont montré que la zirconolite n'incorpore pas de cadmium à HP et HT en autoclave. Ainsi Pb et Cd ne rentrent pas dans la zirconolite autoclavée. Cependant le plomb a un comportement différent puisqu'il forme de nouvelles phases sans doute de type perovskite CaTiO₃.

4.1.2 Diopside + CdO

Des grains de diopside initialement synthétisés en laboratoire, ont été mis en contact avec CdO dans les mêmes conditions P,T que dans tous les échantillons.

On observe des couronnes réactionnelles riches en cadmium (en gris clair sur la figure 9 ci-dessous) autour des grains de diopside (en gris sombre ci-dessous), tandis que toutes les plages qui apparaissent en blanc correspondent au CdO de départ. La figure 9 ci-dessous présente une vue générale de l'échantillon (a) et un zoom (b) sur les couronnes réactionnelles autour des grains de diopside. Une analyse rapide par traitement statistique d'image permet d'estimer la proportion de cette phase constituant ces couronnes réactionnelles : cette phase est relativement importante puisqu'elle serait présente à hauteur de 20% en volume dans l'échantillon.

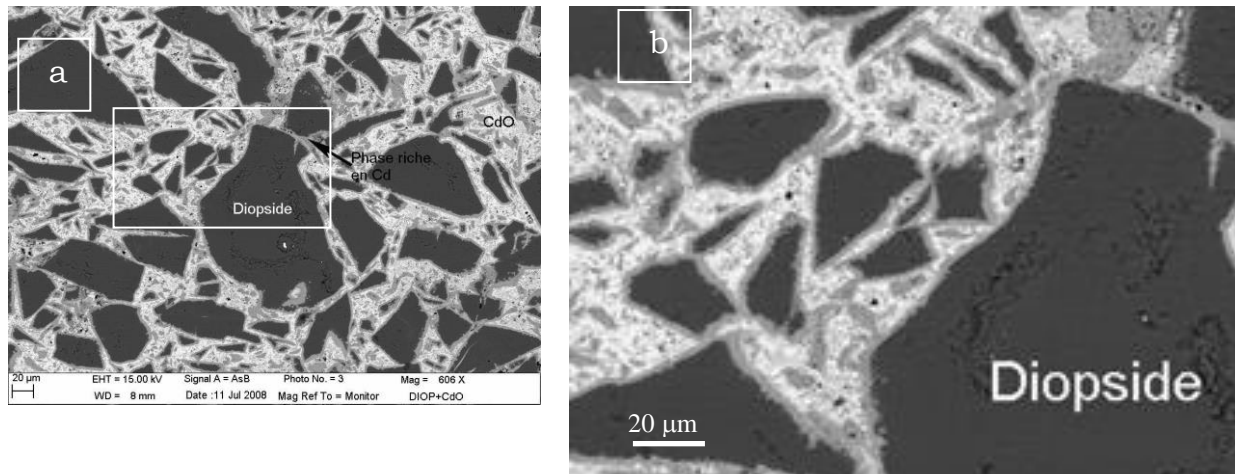


Figure 9 : Echantillon de diopside mélangé à CdO avec une proportion 50/50 en masse, porté à 50 MPa, 650°C pendant 11 jours. (a) Vue générale de l'échantillon ; (b) vue zoomée de l'échantillon dans le cadre blanc de la photo présentée en (a) : on remarque les couronnes réactionnelles (en gris clair) autour des grains de diopside (en gris sombre). Le fond blanc correspond au CdO du mélange initial.

On peut penser que la diffusion du cadmium n'est pas complète après 11 jours ou que la température (650°C) n'est peut-être pas assez élevée pour permettre un bon avancement de la diffusion du cadmium au bout de 11 jours. Il est donc attendu que la diffusion du cadmium progresse dans les grains de diopside sur des temps d'expérience plus longs ou si on augmente la température.

Remarque

Il existe une relation simple entre la distance de diffusion x , le temps t et le coefficient de diffusion D : $x = \sqrt{D.t}$.

Cette relation permet de faire des estimations sur le processus de diffusion. Dans le cas décrit ci-dessus (figure 9), on peut déterminer le coefficient de diffusion du plomb dans le diopside à 50 MPa et 650°C, en considérant qu'après 11 jours la diffusion a progressé sur une distance d'environ 5 µm : on trouve $D = 2,63 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est très élevée comparée aux valeurs de coefficients de diffusion mesurés pour Ca, Pb ou U et Th dans le diopside [25,26,27 respectivement]. Cependant cette valeur est tout à fait réaliste si on considère que les expériences réalisées dans cette étude présentent un phénomène de croissance cristalline, ce qui augmente de manière très significative les coefficients de diffusion [12, 28].

Si l'on considère la taille des cristaux de diopside observés dans la figure 9, on peut estimer qu'une diffusion sur une distance d'environ 40 µm correspondrait à un stade avancé. Avec une telle distance et avec le coefficient de diffusion trouvé, on peut alors estimer le temps nécessaire à cette diffusion sur 40 µm : on trouve environ 704 jours ce qui est très important. Mais on sait que le coefficient de diffusion croît de manière exponentielle avec la température. Il est difficile de prévoir l'évolution de ce coefficient de diffusion du plomb dans le diopside dans les conditions de l'expérience ; on peut cependant imaginer ce qui peut se passer si le coefficient de diffusion croît d'un facteur 1, c'est-à-dire s'il vaut $D = 2,63 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$: on trouve alors qu'une diffusion sur une distance de 40 mm nécessiterait environ 70 jours, ce qui est tout fait réalisable en laboratoire. Un tel gain sur le coefficient de diffusion pourrait être largement atteint avec une élévation de température de 100 à 200°C, soit des expériences réalisées à 750°C ou 850°C.

Nous avons réalisé des analyses chimiques par spectrométrie de rayons X par dispersion d'énergie dans un microscope électronique à balayage (SEM-EDX). Nous avons réalisé ces analyses sur des parties de couronnes suffisamment larges pour

estimer que la poire d'interaction couvre essentiellement cette phase constituant les couronnes réactionnelles autour des grains de diopside. La figure 10 ci-dessous présente un spectre caractéristique de cette phase.

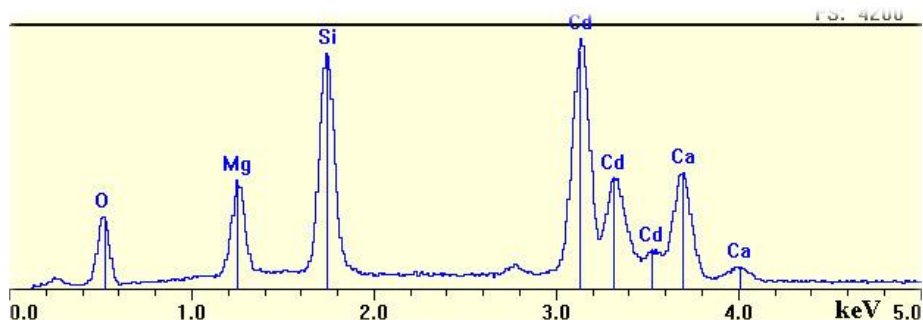
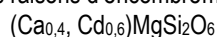


Figure 10 : Spectre en spectrométrie EDX de la phase constituant les couronnes réactionnelles autour des grains de diopside (en gris clair sur la figure 9). Cette phase peut contenir jusqu'à 50% massique de CdO (soit environ 12% atomique de Cd).

A partir de ces analyses, on peut proposer la formule chimique suivante pour cette phase, en faisant l'hypothèse plausible que le cadmium entre dans le site du calcium, pour des raisons d'encombrement stérique et de valence similaire :



On constate donc que le cadmium a commencé à diffuser dans les grains de diopside, et il est raisonnable de penser qu'en ajustant les paramètres temps et température de ces expériences, on puisse aboutir à une incorporation complète du cadmium dans les cristaux de diopside qui constitueraient alors une matrice de stockage naturel et résistante pour cet élément toxique contenu dans les déchets ménagers ultimes.

4.1.3 Diopside + PbO

Nous présentons enfin un troisième résultat concernant l'incorporation du plomb (présent dans le mélange initial sous forme de PbO à hauteur de 50% massique) dans le diopside mis sous pression dans un autoclave (50 MPa, 650°C pendant 11 jours). Contrairement au cas du cadmium, nous observons que le plomb ne s'incorpore pas dans le diopside mais forme une phase nouvelle qui est la phase majeure de l'échantillon. Elle apparaît en gris clair (car chargée en plomb) dans la photo présentée dans la figure 11 ci-dessous.

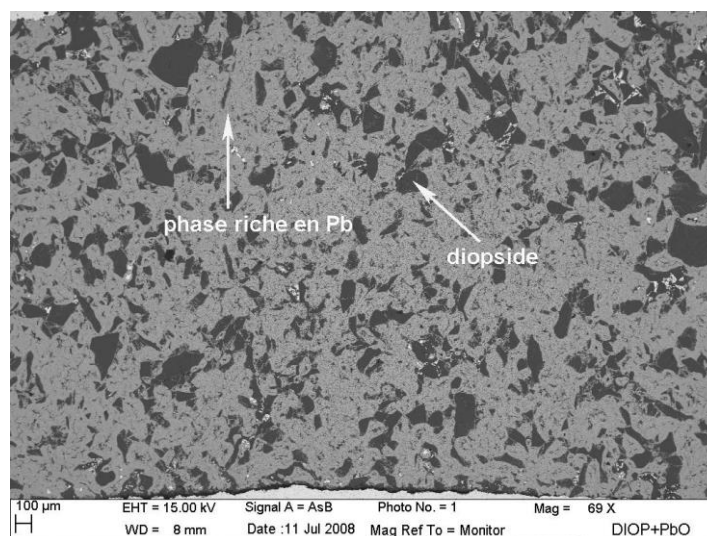


Figure 11 : Echantillon de diopside mélangé à PbO avec une proportion 50/50 en masse, porté à 50 MPa, 650°C pendant 11 jours. On remarque la présence en gris clair d'une nouvelle phase riche en plomb, au contact de grains de diopside (en gris foncé).

Le spectre de microanalyse obtenue par spectrométrie EDX est présenté dans la figure 12, ci-dessous :

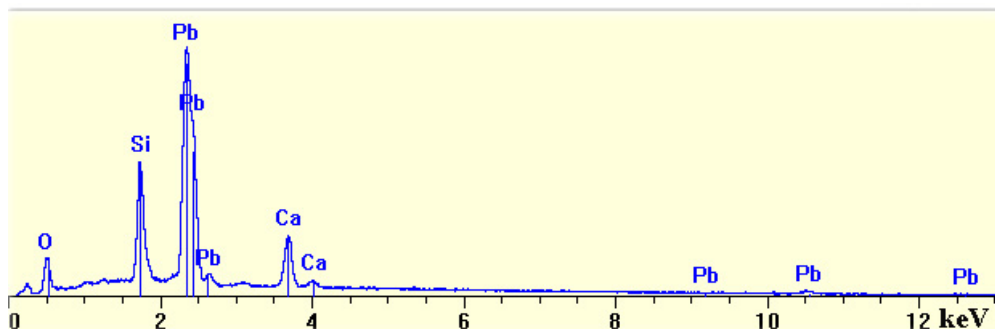
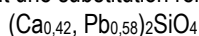
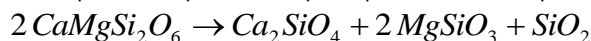


Figure 12 : Spectre EDX de la nouvelle phase riche en plomb formée à partir du diopside sous pression au contact de PbO. Cette phase peut contenir jusqu'à 70% massique de PbO (soit environ 15% atomique de Pb).

L'analyse chimique de cette nouvelle phase conduit à la formule suivante, si on fait l'hypothèse que le plomb reste sous sa forme initiale Pb^{2+} et est incorporé le site de Ca^{2+} suivant une substitution relativement attendue entre ces deux éléments :

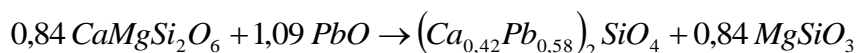


On constate donc qu'en présence de plomb une partie du diopside pourrait se décomposer comme suit :



Cependant dans nos échantillons, nous n'avons pas pu observer d'enstatite $MgSiO_3$ ni de polymorphe haute pression de SiO_2 . A noter que ces composés sont peut-être présents en petites quantités, car seulement une partie du diopside de départ a donné naissance à cette nouvelle phase de type Ca_2SiO_4 (il reste en effet beaucoup de diopside de départ dans nos échantillons).

On peut imaginer une réaction chimique dans laquelle tout le diopside se décompose en cette nouvelle phase riche en plomb :



Cependant des études complémentaires (avec analyses EDX et diffraction des rayons X) sont nécessaires pour confirmer la possibilité d'une telle réaction à hautes pressions entre le diopside et l'oxyde de plomb PbO.

Nos expériences ont toutefois montré la formation d'une nouvelle phase de type M_2SiO_4 (où M correspond aux cations divalents présents) obtenue à haute pression et haute température, à partir du diopside en contact avec PbO. On remarque aussi que la totalité du plomb initialement présent, peut être incorporé dans cette nouvelle phase qui peut constituer un hôte préférentiel pour le plomb.

Remarques

1) Des expériences ont également été menées sur des REFION portés dans les mêmes conditions : 50 MPa, 650°C pendant 11 jours. Le travail sur des déchets bruts est plus délicat car ce sont des « matériaux » plus difficilement contrôlables, plus hétérogènes, et dont l'analyse des éléments toxiques comme le plomb et le cadmium reste délicate.

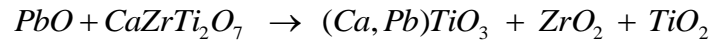
2) Il faut en effet noter que les analyses réalisées en spectrométrie de masse sur les REFION utilisés ont révélé la présence d'environ 2000 ppm de plomb et 150 ppm de cadmium. De telles concentrations même faibles suffisent à classer ces déchets dans la catégorie des déchets dangereux qu'il faut inerte c'est-à-dire stabiliser et solidifier.

3) Les expériences réalisées avec des REFION sous pression mélangés ou non avec des oxydes ou des phases minérales, montrent que le déchet évolue sous pression : des minéraux identifiés dans le REFION brut par diffraction des rayons X et par MEB (halite NaCl, gehlenite $Ca_2Al_2SiO_7$, calcite $CaCO_3$, ilménite $MgTiO_3$, quartz SiO_2) ne se retrouvent pas dans les échantillons portés à HP, HT. Une nouvelle phase riche en Ca, Al, Si avec un peu de Na, K et Cl se forme en particulier à haute pression.

4) Des études plus poussées notamment avec dopage en plomb et/ou cadmium doivent être réalisées afin de comprendre le comportement HP, HT des déchets REFION bruts. Comme en général en minéralogie physique il est essentiel de commencer ce type d'étude avec des systèmes simples pour mieux contraindre la minéralogie des déchets sous pression, et déterminer les minéraux possibles candidats pour incorporer les éléments toxiques contenus dans ces déchets.

4.2 Conclusions - Bilan

Les résultats de ces expériences préliminaires menées sur des déchets ou assimilés mis sous pression, montrent que les minéraux ciblés ne sont pas forcément des candidats pour une incorporation des éléments toxiques plomb et cadmium, en tout cas dans les conditions P,T choisies (50 MPa, 650°C, pendant 11 jours). C'est le cas de la zirconolite $CaZrTi_2O_7$ qui n'incorpore ni Pb ni Cd. Cependant dans le cas du plomb, ce minéral se décompose de la manière suivante :



Le composé $CaTiO_3$ dans les conditions ambiantes est attendu pour avoir une structure perovskite. On peut s'attendre à ce que cette perovskite accueille un relativement grande quantité de plomb comme nous l'avons observé dans nos échantillons autoclavés. A noter que ZrO_2 ainsi formé est un composé intéressant pour l'incorporation des éléments toxiques tels que Pb ou Cd : en effet les oxydes ZrO_2 sont connus pour présenter une large solubilité pour les autres oxydes métalliques [29]. L'oxyde TiO_2 s'il n'incorpore pas d'éléments en substitution, est attendu pour favoriser le contrôle des proportions des phases minérales en présence, comme dans le cas des SYNROC (voir plus haut).

Dans le cas du diopside, le scénario est différent : le diopside semble pouvoir incorporer de grandes quantités de cadmium tandis qu'en présence de plomb il se transforme en une nouvelle phase riche en plomb (de type M_2SiO_4 , avec M correspondant aux cations divalents) qui pourrait être candidate pour incorporer de très grandes quantités de plomb.

Le diopside est un minéral naturel qui est connu pour résister à des conditions extrêmes de P et de T. Sa résistance chimique est relativement bonne : les vitrocéramiques basée sur le diopside résistent très bien lors d'expériences de lixiviation [30] ; le diopside présente des taux de dissolution qui sont plutôt dans la marge basse des taux observés pour les silicates [31,32]. D'autre part, les phases de type M_2SiO_4 (avec $M = Mg^{2+}, Fe^{2+}$ ou Ca^{2+}) sont connues pour être présentes dans le manteau terrestre, et sont donc résistantes à HP-HT. Cependant ces phases type olivine sont aussi connues pour présenter des taux élevés de dissolution, donc une faible résistance à la lixiviation [33], même si cette résistance peut être nettement améliorée sous certaines conditions [34].

5. Conclusion générale, autres études, perspectives

1) On a pu voir dans ce chapitre que la pression s'est révélée et se révèle être une piste plus que prometteuse dans le cadre du traitement des déchets nucléaires : le cas des céramiques SYNROC a été décrit, expliqué et les contrats et recherches menées actuellement prouvent que les SYNROC sont des céramiques qui peuvent immobiliser très efficacement et durablement tous les éléments radioactifs et dangereux contenus dans les déchets nucléaires de haute activité (appelés High Level Waste, ou HLW). Les conditions (P,T) atteintes lors de ces expériences sont relativement faciles à atteindre avec des instruments simples qui permettent d'envisager des applications industrielles.

Nous avons montré aussi que le concept et la méthodologie relatifs aux céramiques SYNROC peuvent être appliqués au traitement des déchets ménagers ultimes issus de l'incinération, notamment concernant les REFIOM (résidus d'épuration de fumées d'incinération). Les études préliminaires montrent qu'on peut envisager une incorporation massive du plomb et/ou du cadmium dans des minéraux spécifiques synthétisés dans des conditions HP-HT. Des études plus poussées doivent être menées sur les déchets bruts afin de trouver le meilleur assemblage permettant une immobilisation efficace. On peut imaginer que ces études conduisent à la réalisation et mise au point d'un assemblage de céramiques de type SYNROC dédié aux déchets ménagers incinérés. On pourrait appeler ce type d'assemblage SYNROC-MSWI pour **SYN**thetic **ROCK** – **Municipal Solid Waste Incinerated** (les SYNROC dédiées aux déchets nucléaires pouvant être appelées SYNROC-HLW).

2) D'autres études ont proposé d'utiliser la pression soit pour une incorporation d'éléments toxiques et dangereux soit pour renforcer mécaniquement les matériaux ainsi synthétisés.

On peut citer une étude intéressante de Oversby and Vance [35] qui comparent deux méthodes de synthèse de matériaux à haute pression et haute température : i) la méthode décrite plus haut utilisée pour les céramiques SYNROC (hot-pressing, 20 MPa, 1200°C) ; ii) la compression à froid à 100 MPa et un frittage réalisée ensuite à 1200°C. Ils montrèrent que la seconde méthode permet d'obtenir une densification et une résistance quasi égales à celles obtenues avec le hot-pressing.

C'est ainsi que de nombreuses études proposent de comprimer les échantillons à température ambiante avant de les fritter à hautes températures dans un four à moufle classique. Ces études concernent pour la plupart des mâchefers, peu sont consacrées aux REFIOM. On peut citer les études de Cheeseman et al. [36] et de Bethanis et al. [37] qui proposent de traiter les mâchefers en les comprimant à 32 MPa et en les frittant ensuite à environ 1000°C. La seconde étude présente aussi une systématique en pression pour évaluer notamment l'effet de la pression sur les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi synthétisés à partir des mâchefers. A noter que le diopside est le minéral principal obtenu dans les mâchefers ainsi comprimés et frittés. Une autre étude de Aloisi et al. [38] propose de vitrifier des mâchefers avant de les compacter à 100 MPa pour réduire leur porosité.

Dans le cas du traitement des déchets nucléaires, cette méthode de compression à froid à 120 MPa suivie d'un frittage à 1200°C pendant 15h, est utilisée pour synthétiser une hollandite à base de baryum visant à immobiliser le césium [39].

D'autres études continuent d'utiliser la méthode de hot-pressing ou l'autoclave pour immobiliser durablement les éléments radioactifs des déchets nucléaires [40,41].

3) Les perspectives sont nombreuses concernant l'utilisation de la pression sur des thématiques liés à l'environnement et aux déchets. De nombreuses équipes travaillent à améliorer le processus de fabrication des céramiques SYNROC. L'idée est d'améliorer la flexibilité de fabrication et de synthèse des céramiques SYNROC afin de permettre des immobilisations spécifiques d'éléments radioactifs dangereux. En effet suivant le type de déchets nucléaires (civils ou militaires par exemple) les éléments dangereux ne sont pas les mêmes (U, Th, Cs ou Pu Np ...) et nécessitent des minéraux différents pour une immobilisation efficace et durable.

De nombreuses choses restent à faire pour expérimenter la pression avec autoclave ou hot-press, sur les autres déchets dangereux produits par les sociétés humaines. Les déchets ménagers ultimes de l'incinération ont été ciblés dans l'étude présentée dans ce chapitre. Les résultats préliminaires montrent qu'on peut raisonnablement penser que le concept SYNROC peut être appliqué à différents déchets : de nombreux minéraux doivent être testés afin d'évaluer leur capacité à insérer efficacement les éléments toxiques tels que Pb, Cd, As, Hg ... au sein de leur réseau cristallin. Un assemblage de minéraux doit être ciblé afin de multiplier les possibilités d'incorporation des éléments toxiques.

D'autres déchets pourront aussi être étudiés : les résidus solides issus de l'incinération des déchets industriels ont des éléments toxiques spécifiques dans des proportions spécifiques. Des mélanges de déchets (mâchefers et cendres volantes ou REFIO) sont aussi réalisés afin de traiter de façon combinée différents types de déchets.

Mais la ligne directrice de toutes ces études doit être le coût du traitement des déchets : en effet ces derniers quel que soit leur type, sont produits en quantités croissantes voire exponentielles par les sociétés humaines dans le monde. Bien sûr ces sociétés vont devoir réfléchir aux moyens de diminuer cette production de déchets, mais également aux moyens de produire moins si c'est possible et en tout cas produire mieux : cela passe par une stratégie qui inclut la notion de fin de vie dès la conception même des objets faisant partie de notre cadre quotidien, mais aussi par une meilleure éducation des futures générations.

L'objet de ce chapitre était de montrer les possibilités apportées par la pression en matière de traitement des déchets. Les applications industrielles de l'utilisation de la pression nécessitent de passer par des instruments simples et pouvant traiter des quantités importantes de déchets. Il faut s'inspirer par exemple de la pascalisation des aliments qui est relativement couramment utilisée dans le secteur agro-alimentaire. L'objectif concernant les déchets ménagers ultimes issus de l'incinération mais aussi tous les déchets traités (excepté les déchets nucléaires qui présentent un risque particulier), consiste à essayer de fabriquer in fine de nouveaux matériaux ayant incorporé efficacement les déchets. Ces matériaux doivent ensuite pouvoir être utilisés dans différents secteurs, les constructions, les routes, les voies de chemin de fer etc ... une des utilisations des vitrocéramiques ayant incorporé des déchets est de servir d'agrégats mélangés à du ciment pour former une nouvelle catégorie de béton. On peut imaginer le même processus pour les céramiques autoclavées qui pourraient être produites à partir de déchets.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Fabrice Brunet (ENS-Paris puis Laboratoire de Géophysique, univ. Grenoble) pour nous avoir accueilli dans son laboratoire et nous avoir donné accès aux autoclaves de son laboratoire, Stephan Borenstajn (LISE, Univ. Paris 6) pour son aide précieuse dans les analyses et observations MEB-EDX, Clarisse MARIOTTE (CEA, Saclay) pour ses conseils sur la minéralisation des REFIO et leur analyse en spectromètre de masse. Les auteurs remercient également Gilles Catillon (LGE, univ. Marne la Vallée) pour sa disponibilité et ses analyses de diffraction des rayons X. Ce travail a été financé en partie par un budget BQR de UPEMLV, et par différents contrats industriels.

Bibliographie

- [1] Rapport de l'ADEME . Les déchets en chiffres (document téléchargeable sur le lien www.ademe.fr/dechet rubrique chiffres clefs), Ed. ADEME, 14 pages (2007).
- [2] B. Goffé, E. Janots, F. Brunet, C. Poinssot. Déstabilisation du PDT, $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$, entre 320°C et 350°C, porté à 50 MPa en milieu calcique, ou pourquoi le PDT n'a pas d'équivalent naturel. C.R. Geosciences. **334**, 1047-1052 (2002).
- [3] A. E. Ringwood. Safe disposal of high level nuclear reactor wastes: a new strategy. Australian National University Press (1978).
- [4] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, A. Major. Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. Nature. **278**, 219-223 (1979).
- [5] A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, A. Major. The SYNROC process: a geochemical approach to nuclear waste immobilization. Geochemical Journal. **13**, 141-165 (1979).

- [6] A. E. Ringwood, V. M. Oversby, S. E. Kesson, W. J. Sinclair, N. G. Ware, W. Hibberson, A. Major. Immobilization of High-level nuclear reactor wastes in SYNROC: a current appraisal. *Nuclear and Chemical waste management*. **2**, 287-305 (1981).
- [7] J-M. Montel. Minerals and design of new waste forms for conditioning nuclear waste. *C.R. Geoscience*. **343**, 230-236 (2011).
- [8] G. J. McCarthy. High level waste ceramics: materials considerations process simulation and product characterization. *Nuclear technology*, **32**, 92-105 (1977).
- [9] R. J. Roy. Rational molecular engineering of ceramic materials. *J. of the American Ceramic Society*, **60**, 350-363 (1977).
- [10] D. S. Perera, B. D. Begg, E. R. Vance, M. W. A. Stewart. Application of crystal chemistry in the development of radioactive wasteforms. *Advances in technology of materials and materials processing*. **6**, 214-217 (2004).
- [11] L. Gautron, S. Gréaux, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, M. A. Bouhifd. Uranium in the Earth's lower mantle. *Geophys. Res. Lett.* **33**, L23301, doi:10.1029/2006GL027508 (2006).
- [12] S. Gréaux, L. Gautron, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, N. Guignot, M. A. Bouhifd. Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in the aluminous CaSiO₃ perovskite. *Phys. Earth and Planet. Int.* **174**, 254-263 (2009).
- [13] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**, 751-768 (1976).
- [14] S. E. Kesson, W. J. Sinclair, A. E. Ringwood. Solid solution limits in Synroc Zirconolites. *Nucl. Chem. Waste Management*. **4**, 259-265 (1983).
- [15] Y. Zhang, M. W. A. Stewart, H. Li, M. L. Carter, E. R. Vance, S. Moricca. Zirconolite-rich titanate ceramics for immobilisation of actinides – waste form / HIP can interactions and chemical durability. *J. of Nuclear Materials*. **395**, 69-74 (2009).
- [16] I. Hore-Lacy. Synroc, in *Encyclopedia of Earth, Eds Cutler Cleveland* (Washington D.C., World Nuclear Association, National Council for Science and the Environment), (2010).
- [17] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J. Taylor. Review: the immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses. *J. of materials science*. **32**, 5851-5887 (1997).
- [18] L. Le Forestier, G. Libourel. High temperature behavior of electrostatic precipitator ash from municipal solid waste combustors. *J. of Hazardous materials*. **154**, 373-380 (2008).
- [19] J. Sterpenich, G. Libourel. Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. *Chemical Geology*. **174**, 181-193 (2001).
- [20] G. Libourel, A. Verney-Carron, A. Morlok, S. Gin, J. Sterpenich, A. Michelin, D. Neff, P. Dillmann. The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses. *C. R. Geoscience*. **343**, 237-245 (2011).
- [21] Y. Zhang, K. P. Hart, W. L. Bourcier, R. A. Day, M. Colella, B. Thomas, Z. Aly, A. Jostsons. Kinetics of uranium release from SYNROC phases. *J. of nuclear materials*. **289**, 254-262 (2001).
- [22] K. L. Smith, G. R. Lumpkin, M. G. Blackford, R. A. Day, K. P. Hart. The durability of SYNROC. *J. of nuclear materials*. **190**, 287-294 (1992).
- [23] K. L. Smith, N. J. Zaluzec, G. R. Lumpkin. In situ studies of ion irradiated zirconolite, pyrochlore and perovskite. *J. of nuclear materials*. **250**, 36-52 (1997).
- [24] L. Veiller, J.-P. Crocombette, D. Ghaleb. Molecular dynamics simulation of the α -recoil nucleus displacement cascade in zirconolite. *J. of nuclear materials*. **306**, 61-72 (2002).
- [25] A. Dimanov, O. Jaoul. Calcium self-diffusion in diopside at high temperature: implications for transport properties. *Phys. Chem. Minerals*. **26**, 116-127 (1998).
- [26] D. J. Cherniak. Pb diffusion in Cr diopside, augite, and enstatite, and consideration of the dependence of cation diffusion in pyroxene on oxygen fugacity. *Chemical Geology*. **177**, 381-397 (2001).
- [27] J. A. Van Orman, T. L. Grove, N. Shimizu. Uranium and thorium diffusion in diopside. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **160**, 505-519 (1998).
- [28] M. G. Seitz. Uranium and thorium in diopside and fluoroapatite. *Carnegie Institution yearbook*. **72**, 586-588 (1973).
- [29] W. L. Gong, W. Lutze, R. C. Ewing. Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste. *J. of nuclear materials*. **277**, 239-249 (2000).
- [30] G. Qian, Y. Song, C. Zhang, Y. Xia. Diopside-based glass ceramics from MSWI fly ash and bottom ash. *Waste management*. **26**, 1462-1467 (2006).
- [31] Y. Chen, S. L. Brantley. Diopside and anthophyllite dissolution at 25°C and 90°C and acid pH. *Chemical Geology*. **147**, 233-248 (1998).
- [32] S. L. Brantley. chap. 5: Kinetics of mineral dissolution. In *Eds S. L. Brantley, J. Kubicki, A. F. White. Kinetics of water-rock interactions*, Springer, New-York. 151-210 (2008).
- [33] M. C. Davis, W. J. Brouwer, D. J. Wesolowski, L. M. Anovitz, A. S. Lipton, K. T. Mueller. Magnesium silicate dissolution investigated by ²⁹Si MAS, ¹H-²⁹Si CPMAS, ²⁵Mg QCPMG and ¹H-²⁵Mg CPQCPMG NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **11**, 7013-7021 (2009).
- [34] D. Daval, O. Sissmann, N. Menguy, G. D. Saldi, F. Guyot, I. Martinez, J. Corvisier, B. Garcia, I. Machouk, K. G. Knauss, R. Hellmann. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂. *Chemical Geology*. **284**, 193-209 (2011).
- [35] V. M. Oversby, E. R. Vance. Comparison of ceramic waste forms produced by hot uniaxial pressing and by cold pressing and sintering. *Material Research Society Symp. Proc.*, **353**, 825-832 (1995).
- [36] C. R. Cheeseman, S. Monteiro da Rocha, C. Sollars, S. Bethanis, A. R. Boccaccini. Ceramic processing of incinerator bottom ash. *Waste management*. **23**, 907-916 (2003).

- [37] S. Bethanis, C. R. Cheeseman, C. J. Sollars. Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash. *Ceramics International*. **28**, 881-886 (2002).
- [38] M. Aloisi, A. Karamanov, G. Taglieri, F. Ferrante, M. Pelino. Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes. *J. of hazardous materials*. **137**, 138-143 (2006).
- [39] A. Y. Leinekugel-le-Cocq, P. Deniard, S. Jobic, R. Cerny, F. Bart F, H. Emerich. Synthesis and characterization of hollandite-type material intended for the specific containment of radioactive cesium. *J. of solid state chemistry*. **179**, 3196-3208 (2006).
- [40] B. D. Begg, E. R. Vance, S. D. Conradson. The incorporation of plutonium and neptunium in zirconolite and perovskite. *J. of alloys and compounds*. **271-273**, 221-226 (1998).
- [41] C. Hashimoto, S. Nakayama. Immobilization of Cs and Sr to $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ using an autoclave. *J. of nuclear materials*. **396**, 197-201 (2010).

Glass ceramics and mineral materials for the immobilization of lead and cadmium from Municipal Solid Waste Incinerator ashes

K. Krausova^{1*}, L. Gautron¹, N. Rambure², A. Karnis¹ and G. Catillon¹

¹Laboratory of Earth Materials and Environment (LGE, E A4508) University Paris East – Marne la Vallée, 77454, France,
(*krausovak@seznam.cz, gautron@univ-mlv.fr, gilles.catillon@univ-mlv.fr)

²Lasur, 119bis Av. de Colombes, 92600, Asnières-sur-Seine (nicolas.rambure@gmail.com)

(*Corresponding author. E-mail address: krausovak@seznam.cz)

Abstract

Waste management is one of the major global issues. Incineration is an efficient treatment since it offers both a reduction of mass and volume and a possibility of energy recovery. One of the problems of incineration is the production of fly ash which is considered as hazardous waste with obligation of final disposal into a specific landfill.

The objective of the present study is to investigate glass ceramics and sintered ceramics as new mineral materials for a sustainable immobilization and possible recycling of these incineration wastes. Toxic elements can be incorporated into embedded crystals in a glass matrix which has a function of the second barrier, or in highly resistant crystalline structure. Based upon cations size considerations, this study is focused on Ca rich or Ba bearing minerals as possible hosts of lead and cadmium.

Promising results have been obtained for $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ diopside bearing glass ceramics and sintered $\text{Ba}_{1.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Ti}_{6.5}\text{O}_{16}$ hollandite, both in terms of toxic elements incorporation and of chemical and mechanical resistance.

Keywords: fly ash, bottom ash, municipal solid waste incinerated, lead, cadmium, glass ceramic, mineral phases

1. Introduction

All over the world, technical and industrial evolution gives rise to increasing amount of wastes from all domains of human activities. The production of wastes is strongly related to the degree of development of a country, and we can expect an intensification of this production in developing countries like China or India.

The increasing municipal solid waste (MSW) generation is a problem ranging to global concern. Among various MSW treatment methods, incineration is a technology, which may provide an efficient and environmental friendly solution. The process of incineration has in comparison with landfill deposit several advantages, for example a major volume reduction, possibility of caloric recovering for electricity or heat production and destruction of pathogenic organisms. Problem of this treatment is the production of FA (fly ash) and BA (bottom ash). FA may contain large amounts of toxic metal compounds (lead, cadmium, mercury etc.) and is considered as hazardous waste with obligation of final disposal into specialized landfills. Bottom ash is not yet considered to be highly hazardous waste for reason it's less dangerous composition and it can be used for construction materials for instance as feed stocks of road building.

In reason of sustainable development and also to make incineration more attractive, the FA must be treated into inert material which is safe for construction use. Goel *et al.* identified nine different options for treatment of MSW incinerator fly ash. Two of these methods involve thermal treatment with high temperatures ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) in aim to produce glass ceramics and sintered ceramics. These two materials should make heavy metals sustainable incorporated and less available for leaching.

The aim of this study is to investigate glass ceramics and sintered ceramic with mineral phases, riche in calcium, barium and magnesium for the immobilization of heavy metals in municipal waste incinerated ash, with lead and cadmium. Calcium, barium and magnesium cations in crystal structures seem to be capable of being easily substituted by cations of Pb and/or Cd.

Glass ceramics are matrices where toxic elements can be incorporated into crystals which are embedded into a glass matrix that generate a double protection for the environment. As this matrix contains both, glass and ceramic, it offers good properties impossible to obtain only with glass or only with ceramic. Many studies have investigated the possibility of producing glass ceramics by devitrification of the raw materials from MSW incinerator with use of additives. The successful results was reported for FA with addition of LiO_2 [Cioffi *et al.*], FA with additions of glass cullet and feldspar [Barbieri *et al.*] or with addition of TiO_2 [Qian *et al.*]. They all reported that the glass ceramic possess good mechanical and physical properties. With a simple addition of commercial oxides, it could be possible to achieve a resistant mineral phase with heavy metals incosporated inside their crystalline grids. The promising crystal structure having a strong fixing capacity for small quantities of heavy metals such as lead (Pb) and cadmium (Cd) was evaluated to be diopside phase with Ca-Mg-

Si-O structure [Qian *et al.* ; Barbieri *et al.*]. As the MSW incinerated ashes are rich in Ca and Si, it could be easy and relatively cheap to produce diopside phase. We evaluated the maximal capacity of Ca-Mg-Si-O system by addition of 12 wt% PbO and 12 wt% CdO to the initial composition.

The second considered material is sintered ceramic which is known to be a material with high mechanical and chemical resistance. Sintered ceramics were successfully investigated for radioactive waste immobilization [Ringwood *et al.* ; Kesson ; Li *et al.*]. As promising matrix was evaluated a system based on Ba-Mg-Ti-O corresponding to crystal phase of hollandite. The possibility of this structure being host of lead and cadmium is based upon its spacious structural capacity through spaces in the form of tunnels with sizes corresponding to the ionic radii of the elements as Ba²⁺ (Leinekugel-le-Cocq *et al.*). As additional phases of hollandite was observed perovskite, zirconolite and rutile [Kesson]. The stoichiometry of mixture chosen in our study corresponds to Ba_xMg_xTi_{8-x}O₁₆, wherein x=1.1. The addition of Mg²⁺ is supposed to increase the rate of cadmium replaced because the size of the cation Mg²⁺ (0.72 Å, C.N.=VI) may allow the incorporation of Cd²⁺ (0.95 Å, C.N.=VI), while the lead has a larger cationic size (1.19 Å) in coordination VI. Instead, barium (1.52 Å coordination X) is probably replaced by lead (1.40 Å coordination X).

All waste bearing matrices were observed and analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to Energy Dispersive X-Ray microanalysis (EDS). Physical and chemical properties such as density, porosity, water absorption and hardness were determined for each matrix. Sustainability of these waste bearing materials was estimated with leaching experiment of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).

2. Materials and experimental procedure

2.1. Synthesis of glass ceramic and ceramic

Two categories of the samples have been investigated. Firstly we focused on glass ceramic matrix based on diopside phase, which followed by sintered ceramic with hollandite as a principal mineral phase. All the sample synthesized we doped by lead and cadmium and observed the immobilization efficiency.

Powders used for first experiment were SiO₂ (purity > 99,5%), CaCO₃ (purity > 99,0% min), Al₂O₃, MgO (purity > 96,0%), TiO₂, Ba₂CO₃ (purity > 99,8%), PbO (purity > 99,9%) and CdO (purity > 99,9%). The mixtures (~ 2g) were transformed in pastilles (d=~ 1cm)

using the oil hydraulic press machine under 245-300 bar during 120 sec at room temperature, what should prevent possible volatilization of heavy metals. Moreover, the mixture was synthesized in platinum rhodium crucible with special closure and at slow heating rate in the range of 10°C/min and 20°C/min with aim to reduce escaping of particles. For each type of matrix, one green sample (GC-GS; SC-GS) and one with addition of lead (12 Wt%) and cadmium (12 Wt%) in form of oxides (GC-CdPb; SC-CdPb), were synthesized. The compositions of individual samples and cycles of heat treating are given in Table 1.

The sample of glass ceramic was preheated in an electric laboratory furnace from room temperature under isothermal conditions at 900°C for 60 min for evaporation of ethanol used during preparing mixtures and for decarbonization. The mix was then melted for 20 min at 1500°C what was adequate to obtain highly homogenous molten glassy mixture. The transparent glass melts in crucible were then quenched into cold water. The loss of weight was below 5 wt%. The glass obtained was milled in agate mortar with pestle into homogeny fine powder. The fine glassy powder was sintered under isothermal conditions for 20 min at 1050°C with heating rate of 10°C/min and cooling to room temperature at 8,5 °C/min.

Sintered ceramic was synthesized by blending mixture of oxides until becoming homogenized. The sample was then heated in an electric furnace with rate of 4,2°C/min to 1380°C for 3 hours. The color of sample after sintering became yellow orange because of containing titanium which can change color (i.e. toward yellow) when heated. During the synthesis was observed negligible loss of weight (< 2 wt%).

2.2. Characterization methods

For interpretation of the crystalline phases was used X-ray diffractometer D8 ADVANCE BRUKER which is set up in Bragg–Brentano geometry using copper anode. CuK α radiation ($\lambda = 1.540598\text{\AA}$) produced at 40Ma and 40 kV scanned the diffraction angles (2θ) in a range of 5–80° with step size of 0.02° using a count time of 5 s per step. Crystalline phases were identified by comparing the intensities and positions of Bragg peaks in the experimental diffractograms with standards listed in Minicryst data files or complied by the International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Microstructural characteristics and chemical compositions were identified by scanning electron microscopy (SEM) ZEISS SUPRA 55V with GEMINI technology integrated and equipped with energy dispersive X-ray analysis (EDS) X Flash 4010 of BRUKER. Samples

were integrated into synthetic resin and polished with sandpaper and diamante powder ($d = 1\mu\text{m}$) in order to minimize errors related to surface roughness. All the samples were then covered with graphite layer for providing a better evacuation of charges.

To establish the environmental risk, leaching test of Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) was performed on the samples containing heavy metals. The produced samples were placed in capped polyethylene tubes and extracted in fluid of glacial acetic acid solution ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$) and deionized water with initial pH of 2.88 ± 0.05 and with liquid to solid ratio of 20 ($L/S = 20$). For all tests, the leaching temperature was 25°C . The tubes were tightly closed and agitated at 30 rpm for 20 h. The resultant solutions were filtered through a $20\mu\text{m}$ paper filters and the concentrations of heavy metals in the leachate were determined by using Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) SPS 7800 (Seiko Instruments Inc.).

Electronic densimeter SD 200L was employed to examine the physical properties as density, porosity or water absorption and hardness were evaluated by Mohs scale.

3. Results and discussion

3.1. Microstructural characterization

The XRD analyses of the crystalline phases clearly show that in glass ceramics are present several phases and that our samples are semi amorphous. The Fig.1 is representing XRD of GC-GS and GC-CdPb. GC-GS results showed the presence of diopside [$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$], wollastonite [CaSiO_3], anorthite [$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$] and also augite [$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Ti},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})\Sigma_{2,0}\text{O}_6$] phase. The sample with addition of heavy metals (GC-CdPb) the phase forsterite [Mg_2SiO_4]. Near 30° , two intense peaks of GC-GS turned into three in GC-CdPb.

Influence of heavy metals doping on the crystal nature shows changes in Bragg peaks intensity. While the highest diffraction peak of the sample GC-CdPb is about 1100 (I/I_0), the same peak of GC-GS approach 4000 (I/I_0). The addition of heavy metals reduces the crystallinity and the crystals grow more difficult. Common phases to both samples are diopside, anorthite, wollastonite and augite. In GC-GS sample, we clearly observed peaks corresponding to anorthite and wollastonite that were not identified during the analysis of the sample GC-CdPb. In GC-CdPb is an appearance of new phase forsterite. Pb and Cd play certainly a role in the nucleation and/or crystal growth in our glass ceramic samples.

The results of SC-GS and SC-CdPb are presented on Fig. 2. The presence of several phases is confirmed so the samples are clearly poly crystallized. If we compare the two diffractograms, SC-CdPb has a lower degree of crystallization (I/I_0 maximum ~ 1500) than SC-GS (I/I_0 up to ~ 4000). It is confirming previous conclusion in glass ceramic samples that heavy metals appear to limit the crystallization of the sample and thus the process of nucleation and growth.

We were able to assign the majority of peaks. We can identify four phases : armalcolite [MgTi_2O_5], geikielite [MgTiO_3], hollandite [$\text{Ba}_{1.1}\text{Mg}_{1.1}\text{Ti}_{7.9}\text{O}_{16}$], perovskite [BaTiO_3] and rutile [TiO_2]. The phases that are found in both samples are hollandite, armalcolite, perovskite and rutile. In SC-CdPb sample, the new emerging phase corresponds to geikielite. One of the conditions that favor its formation could be the addition of heavy metals. This may be related to the armalcolite phase which is more riche in titanium and is more present in SC-GS. The geikielite phase, which is as armalcolite based on titanium and magnesium, could therefore have been formed at the expense of armalcolite phase. Rutile phase in SC-GS might be captured by perovskite phase in SC-CdPb because perovskite is more present in this sample. However the addition of heavy metals into the initial mixture reorganizes and changes the mineralogical composition of the sintered ceramic, phase of holladite stay the phase principal in both samples. We also observed additional phases (indicated by *) which were not been assigned to any of the phases.

Both types of samples were successfully synthetized with aimed mineral phases. It proves that the production of desired mineral phase could be feasible.

SEM microstructural examinations and EDS chemical analysis gave the exact composition of each mineral phase and heavy metals distributions. The image of GC-CdPb (Fig. 3) shows three different contrasts which enable sonde of EDS to analyze each of this part. The white area appears in non geometric shape and it is most likely the amorphous phase. Chemical analysis showed the abundance of heavy metals especially lead. The white areas contain up to 52.5 wt% of PbO and 3.23% of CdO, they are also rich in SiO_2 . The gray phase is rich in Si, Mg and Ca. The grains of the gray color are analyzed to be diopside phase [$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$] with 6.22 wt% of CdO and 1.77 wt% of PbO. This phase was already observed by XRD analyses. Cadmium and lead are probably incorporated into the site of calcium with the following formula: $(\text{Ca}_{0.69}\text{Cd}_{0.1}\text{Pb}_{0.02}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.09})\Sigma_{1.0}\text{Mg}(\text{Si}_{0.92}\text{Al}_{0.08})\Sigma_{2.0}\text{O}_6$. The distribution of metals in the site of calcium is 78 wt% CdO against 22 wt% PbO (86 at% of

Cd and 14 at% of Pb). Diopside phase is much more favorable to the incorporation of Cd than Pb. The reason is the difference in ionic radii of Pb and Cd. Cd^{2+} has its ionic radius (C.N.=8; 1.10 Å) close to Ca^{2+} (C.N.=8; 1.12 Å), while the ionic radius of Pb^{2+} (C.N.=8; 1.29 Å) is 15% higher than that of Ca^{2+} , which could explain the greater incorporation of cadmium. Another aspect which is also involved in the process of substitution is the electronegativity which is explained by the Pauling scale. It is still more favorable for Cd^{2+} whose value is closer to the electronegativity of Ca^{2+} ($E_{\text{Ca}} = 1$; $E_{\text{Cd}} = 1.69$; $E_{\text{Pb}} = 1.8$). The black grains are attributed to forsterite [Mg_2SiO_4] already detected by XRD, with formula of $(\text{Mg}_{0.99}\text{Cd}_{0.01})\Sigma_{2.0}(\text{Si}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\Sigma_{1.0}\text{O}_4$. The small amount of Cd^{2+} shares the same site as Mg^{2+} , despite a large difference of ionic radius (Mg^{2+} : C.N.=6; 0.72Å; Cd^{2+} : C.N.=6; 0.95Å). Phase observed by XRD but not detected by EDS analysis is augite [$\text{Ca}(\text{Mg,Ti,Al})(\text{Si,Al})\Sigma_{2.0}\text{O}_6$].

Investigation of CF-CdPb surface structure by SEM is presented in Fig. 4. According to the results obtained by EDS analysis, the major phase (light gray -analysis number 1.) may correspond to hollandite with the chemical formula of $(\text{Ba}_{0.91}\text{Pb}_{0.09})\Sigma_{1.33}\text{Mg}_{1.33}\text{Ti}_{6.67}\text{O}_{16}$. Hollandite with barium is one of the minerals observed in SYNROC ceramic where it is evaluated as a good candidate for the sustainable incorporation of radioactive elements. This phase is capable to incorporate 3.12 wt% PbO. Similar results were obtained by a study on CF-GS where the chemical formula is $\text{Ba}_{1.2}\text{Mg}_{1.3}\text{Ti}_{6.7}\text{O}_{16}$. Dark gray contrasts correspond to two slightly different compositions. One, marked with the number 2., is composed of a mixture of MgO with TiO_2 . The EDX analysis shows that this is likely armalcolite phase [MgTi_2O_5], identical to one observed in the green sample (CF-GS). The second gray phase marked with number 3. is very rich in cadmium oxide (59 wt%). If we consider this phase as geikielite, the chemical formula is $(\text{Mg}_x\text{Cd}_y)\Sigma_{1.0}\text{TiO}_3$. Although the site of magnesium could seem to be a little sized for being substituted by cadmium, it has a great ability to incorporate Cd^{2+} . On the contrary, no presence of lead is observed. The phase with clearest contrast (number 4.) shows the presence of both toxic metals Pb and Cd. This phase could be perovskite [BaTiO_3] with a chemical formula of $(\text{Ba}_{0.24}\text{Pb}_{0.73}\text{Cd}_{0.03})\Sigma_{1.0}\text{TiO}_3$. This mineral was as hollandite already observed and synthesized in SYNROC ceramic. Lead seems to replace a large part of barium while cadmium is present in very small quantities. Higher affinity for lead than for cadmium is given by the difference in size of ionic radii (Ba^{2+} : C.N. =12 ; 1.57Å ; Pb^{2+} : C.N. =12 ; 1.49Å et Cd^{2+} : C.N. =12 ; 1.31Å). Lead is closer to barium with a size difference of only 0.08 Å (5.1%), while cadmium difference is 16.6%. The

substitution of Ba^{2+} by Cd^{2+} would lead to stronger distortions network and more energy consumption.

3.2. Chemical durability

After the analysis of the microstructure and the mineralogical and chemical composition of both types of samples, we performed the leaching test (TCLP test) to determinate minerals stability and effectivity of lead and cadmium immobilization. Fig. 5. shows the profile of GC-CdPb which got through an acid attack and resulted in an alteration with depth of about 120 μm from the surface. This alteration zone is visible because of the absence of clear areas.

In contrary to altered zone, no change in structure or composition was observed in non altered zone after leaching. The altered zone in Fig. 6 revealed the absence of white parts, which correspond to amorphous structure and which is, according to previous observation, able to incorporate a large amount of PbO. Compared with the composition before TCLP, 76.9 wt% of PbO is loosen during 20h of leaching. The dissolution rate is 0.1 g of PbO in 20h or 5mg/h. Cadmium is more sustainable incorporated into the structure because we observed no significant losses after 20h of TCLP test. This may be due to crystallographic sites with relatively strong chemical bonds of Cd. Except for the white part; there is a certain similarity between the parts of leached sample and sample before leaching. The three contrasts (gray, black and white) are still apparent. Nevertheless the limitations of gray grains are not as sharp as in the non leached sample and they are more difficult to distinguish. These grains were evaluated to be diopside phase. To check the efficiency of incorporation, we analyzed the gray grains in the alteration zone with EDS. While lead seems to be hold, cadmium oxide decreased from 6.22 wt% to 2.53 wt% after leaching. Diopside is a good candidate for a sustainable incorporation of Pb but does not seem capable of permanently retaining the Cd. The dark grains representing forsterite phase have been well defined. If we look at the change in the chemical composition after leaching test, the variations are not significant. Forsterite, although it incorporates only few of Pb and Cd, seems to incorporate them well. The major problem of forsterite phase is that it offers crystallographic sites small in size and volume, and this is probably what explains the low incorporation of Pb and Cd in it. The lead oxide is better incorporated into the crystalline phases than in the glassy matrix which released 50 wt% of PbO during TCLP test. In contrary the significant quantity of the cadmium oxide

present in the crystals is leached. The efficiency of glass ceramic for immobilization of heavy metals against acid attack (TCLP test) is estimated at 73% for PbO and only 50% to CdO.

No degradation or damage of the sample CF-CdPb is apparent after TCLP test. Fig. 7 shows the altered zone with three different contrasts. Dark gray contrast (number 1.) has been already seen before as geikielite containing 60 wt% CdO with chemical formula $(\text{Mg}_{0.09}\text{Cd}_{0.91})\Sigma_{1.0}\text{TiO}_3$. After leaching test only 11 wt% CdO was detected in this phase by EDS. The chemical formula has changed to $(\text{Mg}_{0.89}\text{Cd}_{0.11})\Sigma_{1.0}\text{TiO}_3$. The cadmium quantity in this phase was divided almost by 5. The light gray contrast (number 2.), which correspond to the hollandite phase shows no mass loss of lead. Hollandite containing TiO_2 is known to particularly stabilize the matrix against leaching because in ceramic industry is used titanium in lead frits to lessen the solubility of the lead. Hollandite barium seems to have the ability to durable incorporate lead against acid attack. The third phase (number 3.) has the lightest contrast. It is perovskite with barium, rich in lead. EDS analyse shows a small loss of lead after, but almost 83% PbO present in the perovskite is still fixed after the acid attack. Perovskite shows a great capacity to sustainably immobilize the lead.

The results from TCLP Leaching Standards for Defining Hazardous Industrial Waste were determined by ICP-AES. This analyse allows to determinate the exact quantity of heavy metals released from matrix. For both of samples, the results are auspicious. Majority of cadmium in GC-CdPb obviously stays incorporated in the sample, because no trace was detected in the leachate. The lead was detected, but only in a concentration of 3.95 ppm, which is below the TCLP limit of 5 ppm which determines hazardousness for environment according to standards promulgated by the U.S. Agency Environmental Protection. This shows that detected phases in the sample GC-CdPb are very promising. The sample CF-CdPb was divided into several small parts which could increase the contact area with the lixiviative solution and therefore increases the probability of release of elements. However ICP analysis showed that 0.04 ppm Pb and 0.06 ppm Cd were released from various minerals present in the sample after attack with an acid solution, these values are well below the permissible limits for TCLP testing ($\text{Pb} \geq 5\text{ppm}$; $\text{Cd} \geq 1\text{ppm}$).

3.3. Physical properties

The physical properties of the glass ceramic and sintered ceramic samples were evaluated according to hardness in the Mohs' scale, porosity, water absorption and density that were measured by the Archimedes method.

Density of samples is dependent upon the density of the individual mineral phases and upon the sample's porosity. We observe a little upward tendency for density value with the addition of heavy metals which is caused by their high density. Lead has a density around 11g/cm^3 and cadmium about 8g/cm^3 while silicate, magnesium, aluminum and calcium have a density below 3g/cm^3 . Density of GC-GS is 2.82 g/cm^3 and 2.84 g/cm^3 for GC-CdPb. The density measurement for the sample CF-CdPb with hollandite as a principal mineral phase shows a value of 4.2 g/cm^3 which is the highest, we have seen throughout this study. When compared with ordinary concrete (Dorf), glass ceramics and particularly ceramics are considered to be high dense materials.

Porosity is very important properties of construction materials because it may affect the abrasion resistance, specific gravity or the strength of construction body. The absorption characteristic relates to the particle's ability to take in a liquid and is in relation with porosity. The porosity and water absorption could also have an impact on chemical resistance against leaching. It is supposed that heavy metals could be leached out easily from porous materials. For glass ceramic sample's porosity (GC-GS: 6.95% ; GC-CdPb: 3.84%) and water absorption (GC-GS: 2.25% ; GC-CdPb: 1.24%) they are almost two times lower in the case of presence of heavy metals. Hollandite phase in SC-GS and SC-CdPb is rich on internal pore because oxides passed directly to ceramic phase, what makes water infiltrating into its structure without escaping of heavy metals. That favors this mineral as suitable for incorporation of heavy metals with the aim of immobilizing them. Absorption results obtained do not show any abnormality taking into consideration with porosity.

The Mohs' hardness scale was used for determination of sample's hardness. For construction materials does not exist standard specification or requirement relating to Mohs' hardness scale but it can be useful as indicator of potentially mechanical resistance of materials. Hardness of glass ceramics does not show any relation to heavy metals addition. Both samples have their hardness placed between orthoclase and quartz in Mohs' hardness scale, what is over values corresponding to ordinary concrete (MK Diamond Products). Nevertheless results obtained for SC-CdPb (3.5) are significantly worse than for GC-CdPb, but the barium oxide is known to improve mechanical strength and corrosion resistance.

All these properties and analyses are important for choosing in which part of construction chain is possible to implement and exploit these materials. It must be emphasized that the physical properties of glass ceramics and sintered ceramics are competitive and fully comparable to concrete. They showed greater density, reduced porosity and high hardness

especially for glass ceramics corresponding to the hardest concretes. Both types of structures evince satisfying results and seem to be perspective.

4. Discussion

In this study the possibility of immobilization of selected heavy metals into the glass ceramics based on Ca-Mg-Si-Al and sintered ceramics based on Ba-Mg-Ti-O system have been investigated. Current principal solution of MSW treatment is a incineration. The immobilization of MSW incinerator ashes into glass ceramic or ceramic matrix could be one of the promising methods how to valorize these hazardous wastes. Our aim was to understand the incorporation of chosen heavy metals into different mineral phases.

The vitrification and sintering were carried out at high temperatures and showed insignificant loss of masse. The addition of heavy metals showed no change of the crystal structures in diffractogrammes XRD.

Despite doping we demonstrated to synthetize a glass ceramic with diopside as a dominant phase in both samples of GC-GS and GC-CdPb. The incorporation of cadmium and lead into crystalline grids of different minerals by substitution was explained by variation of ionic size in a function of coordination number of different chemical components made by Shannon. Diopside phase is able to incorporate relatively large amounts of Cd and also little of Pb. The cadmium oxide enters more easily into diopside structure with 87.5% of total weight of CdO. It is due to the fact that the ionic radii of Ca^{2+} and Cd^{2+} are very close and their size difference is only about 2% what means the possibility of complete cationic substitution. Another possible substitution of cadmium is for Mg^{2+} . In this case the substitution would be partial because size difference is 24.2%. Despite the fact that forsterite is the minor phase, it incorporates 1.2 wt% of CdO. While cadmium is mostly immobilized in crystal structures, lead is placed mainly in the amorphous phase. The amount of PbO in the glass matrix is 86.7% of total weight.

In simple SF-CdPb was observed formation of five minerals phases. Hollandite riche in barium incorporates a small amount of lead in the site of barium. As it is a principal phase thus contains a large quantity of the total amount of lead present in the initial mixture. Barium is substituted by lead because the ionic size difference is only 8%. The same phenomena was detected for the phase of perovskite which is often presented in contact with hollandite. Here we found a great capacity for incorporation of lead also in site of barium. Cadmium replaces easier the sites belonging to magnesium in the phase of geikielite. The difference size of Mg^{2+} may incorporate Cd^{2+} easier than lead which has a cationic size much larger than magnesium.

We found also a few quantity of Cd in the perovskite phase which could be a possible host for both heavy metals. Three mineral phases of the ceramic SYNROC (hollandite, perovskite and rutile) were synthesized, showing a great efficiency in the immobilization of heavy metal compounds.

Leaching test performed on glass ceramic and sintered ceramic confirm that the vitrified heavy metals are well stabilized into new formed phases. Crystalline structure in GC-CdPb was evaluated being more resistant against acid attack because of its embedding into a glass matrix that generates a double protection and probably also because of stronger bonds. The analyses showed that the Cd is more resistant to leaching compared to the Pb which is incorporated mainly in amorphous phase. In diopside crystals the lead is incorporated by stronger bonds than cadmium. According to the size of Pb, it is more difficult to enter into a crystalline network, but when it happens, the energy for its releasing is too elevated and Pb stays sustainable incorporated. The efficacy of lead incorporation against leaching attack was evaluated to 70%. In the case of SC-CdPb, the ICP analysis detected almost no traces of heavy metals. Our experiment allowed us to discover that the system based on hollandite rich in barium is durable with a simple mineralogical composition.

Physical properties of our samples were evaluated to be absolutely comparable to ordinary concrete.

The glass ceramic and the sintered ceramic are satisfactory in terms of toxic elements incorporation and of chemical and mechanical resistance. Together, the results show that mixture of individual phases could be a good way to immobilize heavy metals and prevent their escaping into different components of the environment. The future research should be done on possibility obtaining these systems by addition of commercial oxides into fly ash. Glass ceramics and sintered ceramics production from incinerated raw material would be then simple only by adding some more elements. This method is also offering economic benefits caused by almost negligible price of incinerator ashes. In future, it could solve the issue of fly ash under economically and environmentally reasonable conditions.

Acknowledgements

The authors thank to employees of The Department of Materials and Mineral Resources Engineering of National Taipei University of Technology in Taiwan.

References

- Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I. and Manfredini T. ; “Use of municipal incinerator bottom ash as sintering promoter in industrial ceramics”, *Waste Management*, 2002, vol. 22, p. 859-863.
- Barbieri L., Corradi A., Lancellotti I. and De Oliveira I. ; “ Nucleation and crystal growth of a MgO–CaO–Al₂O₃ SiO₂ glass with added steel fly ash”, *American Ceramic Society*, 2002, vol. 85, p. 670-674.
- Cioffi R., Pernice P., Aronne A., Catauro M. and Quattroni G. ; “Glass - ceramics from fly ash with added MgO and Ti₂O” , *European Ceramic Society*, 1994, vol. 14, p. 517-552.
- Cheng T.W. and Chen Y.S. ; “Characterisation of glass ceramics made from incinerator fly ash” , *Ceramics International*, 2004, vol. 30, p. 343 – 349 .
- Dorf R.C. ; *The Engeneering Handbook*, 2éme edition, CRC Press, 2004, 3080 p., ISBN-10: 0849315867.
- Goel A., Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Ribeiro M.J. and Ferreira J.M.F. ; “Crystallization behaviour, structure and properties of sintered glasses in the diopside β Ca-Tschermak system”, *European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, n° 82, p. 3231-3238.
- Kesson S.E. ; “The immobilization of Cesium in Synroc Hollandite”, *Radioactive Waste Management Nuclear Fuel Cycle*, 1983, vol. 2, p. 53-71.
- Leinekugel Le Cocq Y., Deniard P., Jobic S., Cerny R., Bart F. and Emerich H. ; “Synthesis and characterization of hollandite-type material intended for the specfic containment of radioactive cesium”, *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, vol. 179, p. 3196-3208.
- Li L., Luo S., Tang B. and Wang D. ; “Immobilization of sodium - bearing high - level radioactive waste in Synroc containing (Na_{0.5} Nd_{0.5})TiO₃ - type perovskite”, *American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, p. 250-252.

Mk Diamond : “Understanding Materials : Concrete, California, n.d 4.10.2011 de <
http://www.mkdiamond.com/concrete/tec_con.html>.

Qian G., Song Y., Zhang C., Xia Y., H. Zhang and Chui P. ; “Diopside-based glass-ceramics from MSW fly ash and bottom ash,” *Waste Management*, 2006, vol. 26, n° 12, p. 1462-1467.

Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W.D. and Major A. ; “Immobilization of high level nuclear reactor wastes in SYNROC”, *Nature*, 1979, vol. 278, p. 219-223.

Shannon R.D. ; “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica*, 1976, vol. 32, n° 5, p. 751-767.

TCLP : Toxicity Characteristic Leaching Procedure : Leaching Standards, Standards for Defining Hazardous Industrial Waste, promulgated by EPA (Agence américaine de protection de l’environnement) Order (90), No. 00113926, Huan-Shu-Fei-Tzu, 2001.

Tab.1. Chemical compositions of individual mineral phases produced

CHEMICAL COMPOSITION (WEIGHT %)		HEAT TREATING	
GLASS-CERAMIC			
GC-GS	54 SiO ₂ ; 9,2 Al ₂ O ₃ ; 12,3 CaO ; 24,5 MgO	VITRIFICATION	DEVITRIFICATION
GC-CdPb	41 SiO ₂ ; 7 Al ₂ O ₃ ; 9,3 CaO ; 18,6 MgO ; 12 CdO ; 12 PbO	900°C-60min, 1500°C-60min	1050°C – 120min
SINTERED CERAMIC			
SC-GS	66 TiO ₂ ; 26 BaO; 8 MgO	1380°C – 180min	
SC-CdPb	50 TiO ₂ ; 20 BaO; 6 MgO; 12 CdO ; 12 PbO		

Fig.1. X-ray diffractometry (XRD) results of GC-GS and GC-CdPb
An (Anorthite), Au (Augite), D (Diopside), F (Fosterite) et W (Wollastonite)

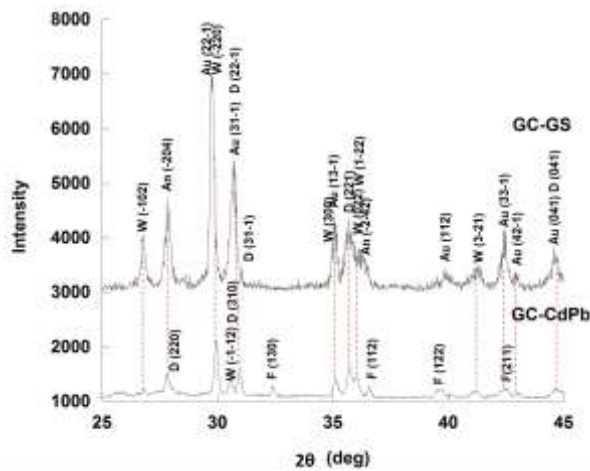


Fig.2. X-ray diffractometry (XRD) results of CF-GS and CF-CdPb
Ar (Armalcolite), Ge (Geikielite), Ho (Hollandite), P (Perovskite), R (Rutile)

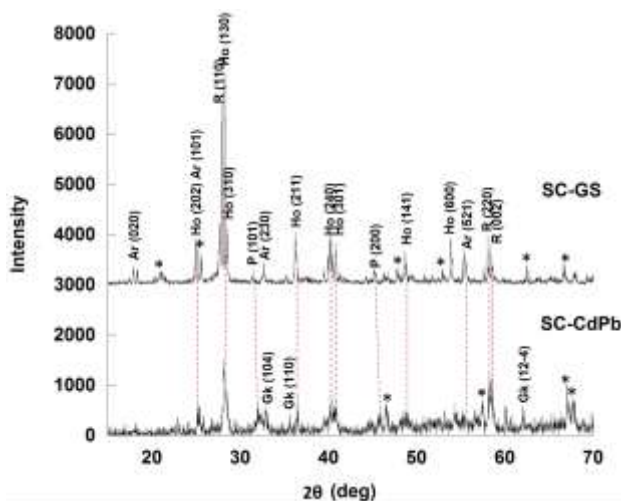


Fig.3. Images of GC-CdPb structures taken by Scanning Electron Microscope

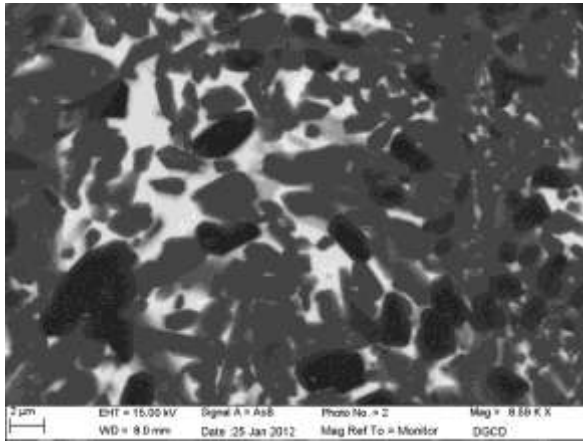


Fig.4. Images of GF-CdPb structures taken by Scanning Electron Microscope

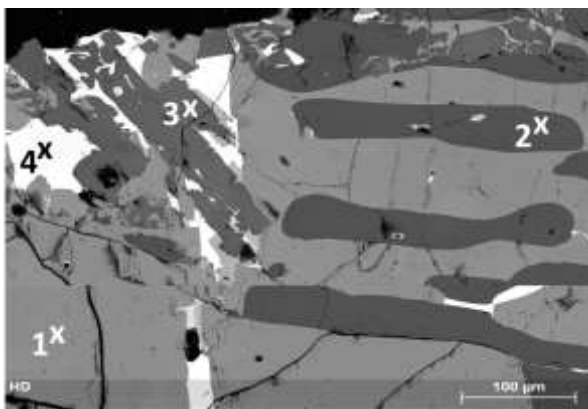


Fig.5. Images of GC-CdPb structures taken by Scanning Electron Microscope after leaching test

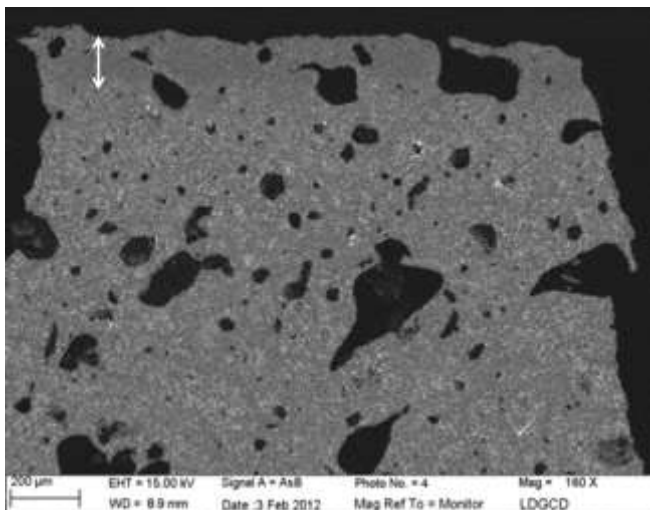


Fig.6. Images of GC-CdPb structures in altered zone taken by Scanning Electron Microscope after leaching test

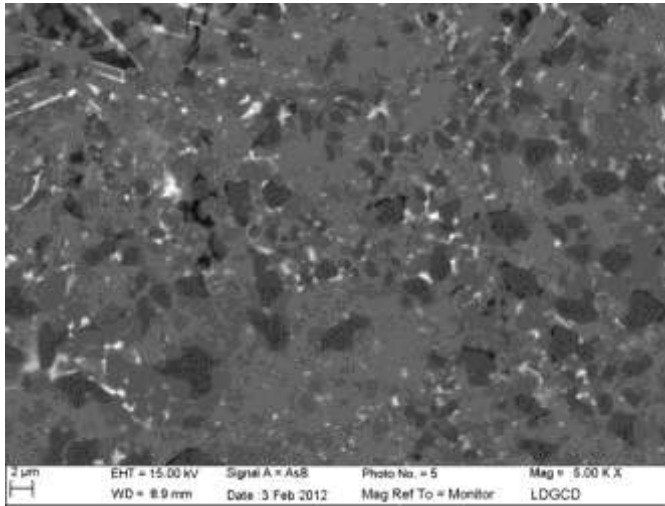
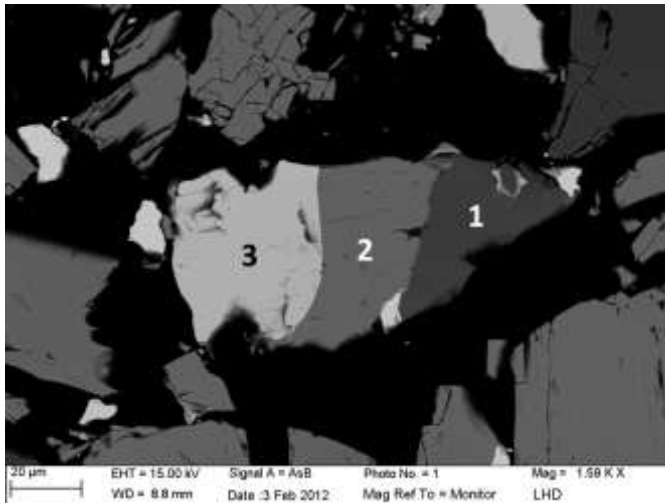


Fig.7. Images of CF-CdPb structures in altered zone taken by Scanning Electron Microscope after leaching test



Heat treatment on fly and bottom ash based geopolymers: effect on the immobilization of lead and cadmium

K. Krausova, T.W. Cheng, L. Gautron, Y.S. Dai and S. Borenstajn

Abstract— This study is focused on geopolymers produced from Municipal Solid Waste Incineration ashes, in order to transform ultimate and hazardous waste containing heavy metals into chemically stable and economically competitive product with possible application as construction materials. Geopolymers considered as inorganic polymers with a three-dimensional polymeric structure, have been selected as possible mineral matrices for hosting toxic elements like lead and cadmium. The main objective of the present study is to evaluate the efficiency of the toxic elements immobilization after heat treatment. Samples were prepared with different proportions of fly ash, bottom ash and waste glass by activation with alkaline solution, at ambient temperature. Different solid/liquid proportions and different initial drying processes have also been tested. Waste glass powder was added with the purpose of filling in the pores during heating up to 800°C and by thus improving the mechanical resistance of the samples. Incinerator wastes-based geopolymers were observed and analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) and by Scanning Electronic Microscopy (SEM) coupled to Energy Dispersive X-ray (EDX) microanalysis. The sustainability of these wastes-bearing geopolymer materials has been constrained through leaching experiments (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP), density, porosity and water absorption measurements. The important result is that heat treatment appears to decrease both porosity and water absorption of geopolymers, then resulting in a strengthening of waste-bearing matrices. The effect of heat treatment on leaching behavior was more difficult to identify as it is discussed. Furthermore, we observe that replacing a portion of FA and BA by wasted glass significantly increases both mechanical and chemical resistance of geopolymers, probably due to pores filling by melted wasted glass.

Index Terms— cadmium, geopolymers, heat treatment, lead, municipal solid wastes.

I. INTRODUCTION

One of the main problems in the world is the increasing waste generation related to fast growth rate of population and development. Today the main solutions for treating our ordinary wastes are incineration and landfilling. None of these treatments is good for the environment. During incineration

are generated two types of ashes BA (Bottom Ash) and FA (Fly Ash) which is highly dangerous for environment and human health and is stored in specific landfill for hazardous wastes. Besides these two MSWI (Municipal Solid Waste Incineration) ashes, dangerous gases and particles are also released and even in industrialized countries are used for their removal the cleaning air systems, the particles contained heavy metals are finally landfilled. Waste disposal causes a possible danger of penetration of harmful substance into air, water or soil. Many studies have been focused on treatment of MSWI ashes in aim to clearly prevent any landfilling. One of the solutions could be a recycling of these MSWI ashes by their incorporation into glass, glass ceramics matrix or concrete materials. Geopolymer matrices have also been proposed for a sustainable immobilization of toxic elements

The first concept on basis of geopolymers has been made in Soviet Union in 1950's by G.V. Glukhovskiy [1] and its name was given by J. Davidovits in 1979 [2]. Typically the geopolymers are constituted by aluminosilicates powder activated by alkaline solution. In nature they can be compared to zeolites and feldspars which are supposed to be efficient in the immobilization of toxic ions [3]. At the beginning of waste incorporation into geopolymers, was used radioactive waste [4]. Following studies have treated the incorporation of FA into geopolymers by different methods performed by research teams of J. Davidovits [5,6]; Palomo [7] and Swanepoel [8].

The objective of the present study is to determine the effect of various heat treatments on the geopolymer structure and then to constrain the efficiency of the immobilization of lead and cadmium into these mineral matrices. This study is achieved by combining precise physical and mineralogical characterization and leaching experiments on these wastes-bearing geopolymer matrices.

II. MATERIAL AND METHODS

A. Materials

The samples were synthesized from MSWI fly ash and bottom ash with addition of waste glass powder. Heavy metals are mainly present in FA, but BA and waste glass were used to improve certain physical properties and decrease possible leaching. The objective is to produce new materials chemically stable and less dangerous. Alkaline solution plays an important role in polymerization process and in our study it is composed by sodium silicate solution (Na_2SiO_3) and sodium hydroxide solution (NaOH). Molar ratio of the sodium silicate solution was $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3$. The proportions and parameters of alkaline activation solution are presented in Table 1.

Manuscript received April 17, 2012.

K. Krausova and L. Gautron are with the Laboratory of Earth Materials and Environment, University Paris East – Marne la Vallée, 93160, France (corresponding author. Tel.: +33(0)1 49 32 90 52; fax: +33(0)1 49 32 91 37. e-mail: katerina.krausova@univ-mlv.fr).

T. W. Cheng and Y. S. Dai are with the Institute of Mineral Resources Engineering, National Taipei University of Technology, Taiwan, ROC

S. Borenstajn is with the Laboratory of Interfaces and Electrochemical Systems, University Pierre and Marie Curie, France

TABLE I: THE COMPOSITION OF SYNTHESIZED SAMPLES

	Fly ash (%Wt)	Bottom ash (%Wt)	Waste glass (%Wt)	Sodium Hydroxide Solution 45%	Sodium Silicose Solution	Added Water (%Wt)
G10 ; G10/700 ; G10/800	20,45	20,45	4,55	18,73	32	3,8
G20 ; G20/700 ; G20/800	18,18	18,18	9,1	18,73	32	3,8
G30 ; G30/700 ; G30/800	15,91	15,91	13,64	18,73	32	3,8

B. Heat treatment

Waste glass powder melting temperature is around 1000°C instead of about 1400°C for new glass production. This research did not need fully fusible waste glass. In all samples treated at 700°C the waste glass powder was slightly rounded with polished edges and with a surface less porous than before. The thermal treatment was performed with heating rate of 10°C/min up to 700°C and 800°C and cooling rate of 2°C/min down to room temperature. All samples were then left under ambient temperature and relative humidity of 30% in the laboratory until the day of testing.

III. CHARACTERISTICS AFFECTING IMMOBILIZATION EFFICIENCY

The characteristic affecting the immobilization efficiency of geopolymers could be divided into physical properties, microstructure and chemical resistance against heavy metals leaching. Physical properties were evaluated according to porosity, water absorption and specific gravity that was measured by the Archimedes method with Electronic densitometer SD-200L. Microstructure was analyzed by optical microscopy, Scanning Electron Microscopy model ULTRA 55 from Zeiss based on the GEMINI® Technology and by X-Ray Diffraction (XRD) with a Bruker D8 ADVANCE diffractometer using copper anode. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) (published by China environmental law with standards for hazardous industrial waste [9]) was used to determine the resistance of the geopolymers to heavy metals leaching. And leachates were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) to detect the heavy metals released, with a ppm resolution.

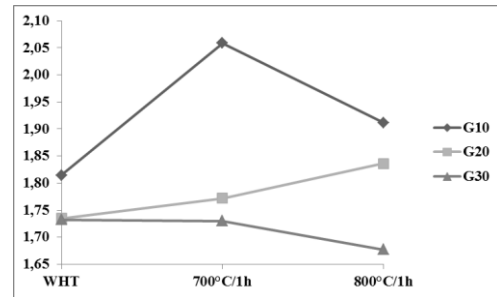
A. Physical properties

Specific gravity of all samples was found to display contrasted evolution with increasing temperature. Before heat treatment all three samples with different amounts of waste glass, display a similar specific gravity (see Fig.1.). It means that their starting composition does not have a major influence on specific gravity. But sample G20 presents a regular specific gravity increase with temperature whereas G30 displays a gravity decrease. G10 gravity evolution with temperature is irregular, but we can note that G10 presents the highest specific gravity at any temperature.

As previously seen for specific gravity, all samples without heat treatment show the same values of water absorption (about 50%). With increasing temperature, the water

absorption decreased (see Fig. 2). The more waste glass powder is present in the sample, the more sharply the water absorption rate decreases. Between the sample G10/800 and G30/800 we observe more than 29% difference, compared to 0,5% without heat treatment. It is explained as a strengthening of the whole structure and potential infilling pores with fluidy waste glass powder.

The total porosity of geopolymers with addition of waste glass powder is presented in Fig.3. Observation under scanning electron microscope showed closed spherical-shaped pores, which were caused by dissolving particles of the MSWI, respectively incorporating the air during preparation. In the course of porosity examination, the same effect as for water absorption was observed— with increasing temperature total porosity decrease. This phenomenon is inherent because water absorption and porosity are strongly related. The porosity of samples without heat treatment is 46-47%. With heat treatment, the porosity of all samples decreases: this characteristic could lead to a less efficient immobilization of heavy metals against leaching. As for water absorption, the porosity is influenced by chemical composition and preparation conditions (proportion of SiO₂/Na₂O, heat treatment, etc.). For samples containing waste glass powder, the porosity decreases with increasing temperature and increasing amount of waste glass. The highest difference between samples is 26% which attests the high influence of samples composition.

Fig. 1. Specific gravity (g/cm³)

WHT means without heat treatment

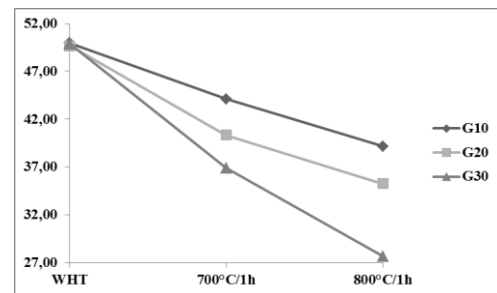


Fig. 2. Water absorption (%)

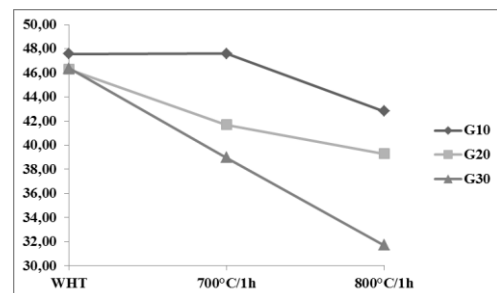


Fig. 3. Total Porosity (%)

B. Microstructure

Observation of samples by optical microscope and scanning electron microscope confirmed high porosity (as for porosity tests displayed in Fig. 4.,5.).

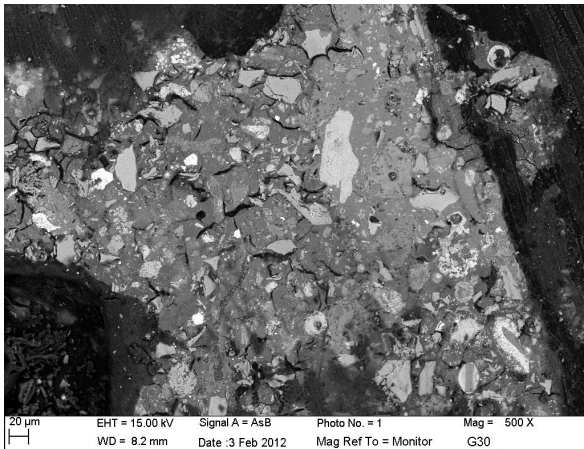


Fig. 4. Microstructure of sample G30 without heat treatment

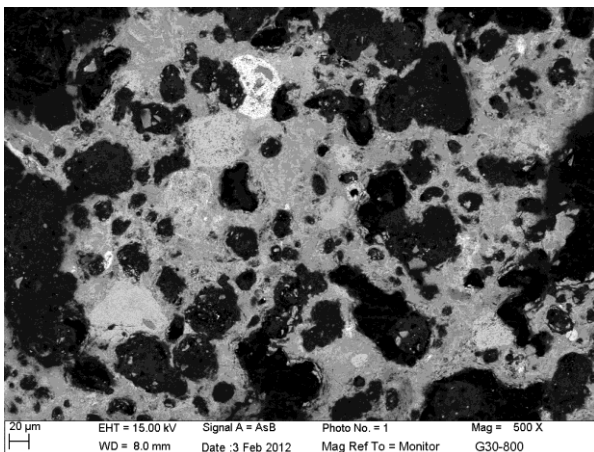


Fig. 5. Microstructure of sample G30 without heat treatment

X-Ray diffraction evidenced an almost fully amorphous structure for all samples without heat treatment. As shown in Fig.6. the crystallization is higher when the amount of waste glass is lower. At room temperature, sample G10 presents 3 peaks whereas sample G30 displays only 1 peak; after 800°C treatment, G10 presents more diffraction peaks than G30. With increasing temperature, the peaks intensity increases, resulting in a higher crystallinity. Although difficult to assign a mineral phase to each peak, we could identify the main crystalline structure at 700°C and 800°C, which are lazurite ((Na,Ca,K)_{7,8}[Si₆Al₆O₂₄][SO₄,S,Cl]₂ · H₂O) with cubic symmetry and wollastonite (CaSiO₃) with triclinic symmetry respectively.

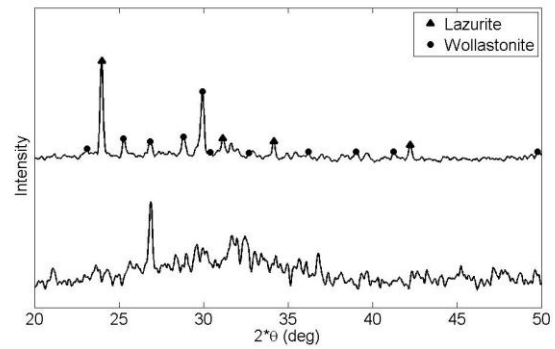


Fig. 6. X-ray diffraction of geopolymer samples G30 without heat treatment and at 800°C

C. TCLP

The TCLP measurements were focused on two heavy metals, cadmium and lead. These two metals present in FA with relatively high concentration compared to others heavy metals. Firstly it was noticed that both metals behave differently in terms of immobilization. The incorporating of waste glass up to 30 wt% shows decreasing leaching heavy metals with increasing content of waste glass (Tab.2.). The reason is that waste glass powder does not contain heavy metals in contrast to FA. It was observed that cadmium leaching is influenced by heat treatment: indeed increasing temperature induces higher amounts of Cd release. Samples without heat treatment meets the restricted leaching standards unlike samples synthesized at 800°C.

TABLE II: LEACHED CHEMICAL ELEMENTS IN COMPARISON WITH LIMITS (PPM)

	Limits [9]	FA	BA	G10	G10/800	G20	G20/800	G30	G30/800
Cd	1	24	N.D	0,04	11,68	0,04	9,9	0,07	1,98
Pb	5	19,6	N.D	0,39	0,23	0,1	N.D	N.D	0,05

ND means Non Detected.

IV. CONCLUSION

Results showed that heat treatment in general improves different physical properties of geopolymers based on MSWI ashes and waste glass powder. The hypothesis of partial melting of waste glass powder is highly plausible as suggested by decreasing water absorption and porosity with increasing temperature. The higher the content of waste glass is, the more water absorption and porosity decrease up to 800°C.

The specific gravity rapidly increases between room temperature sample G10 and at 700 °C, whereas it decreases for samples synthesized at 800 °C. For samples made with 20 wt% and 30 wt% waste glass the evolution of specific gravity is less distinctive. With heat treatment, crystalline structures appear what make the geopolymer matrix double phased, keeping amorphous part as predominant. With these two components (glass and crystals) the material is expected to present higher immobilization efficiency.

The leaching results of lead stay clearly under the limits, which indicate a possible industrial application [9]. The cadmium is released above the limits, probably due to oxidation during heat treatment followed by chemical reaction during leaching test. The heat treatment on geopolymers in order to recycle MSWI FA is at a first stage

of investigation and development but the first experiments show it as a promising economically solution.

REFERENCES

- [1] G. V. D. Gluhovsky, "Soil silicates," Gostroiizdat Publish, Kiev, 1959.
- [2] J. Davidovits, "Synthesis of new high temperature geopolymers for reinforced plastic/composites," presented at the SPE PACTEC 79' Society of Plastic Engineers, Brookfield center, USA, 1979.
- [3] J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and properties," in *Proc. Of the 1st International Conf. on Geopolymer 88'*, Compiègne, France, 1988, pp. 25-48.
- [4] R.I.A. Malek, D. M. Roy, P. H. Licastro and C. A. Langton, "Slag cement-low level radioactive waste forms at Savannah River plant," *Ceramic Bulletin*, vol. 65(12), pp. 1578-1583, 1986.
- [5] J. Davidovits, D. C. Comrie, J. H. Peterson and D. J. Ritcey, "Geopolymeric concretes for environmental protection," *Concrete International*, vol. 12, pp. 30-40, 1990.
- [6] CANMET, "Preliminary examination of the potential use of geopolymers for use in mine tailings management," DSS Contract No. 23440-6-9195/01SQ, Final Report, Canada, 1988.
- [7] A. Palomo, M. W. Grutzeck and M. T. Blanco, "Alkali-activated fly ashes: A cement for the future," *Cement and Concrete Research*, vol. 29(8), pp. 1323-1329, 1999.
- [8] J. C. Swanepoel and C. A. Strydom, "Utilisation of fly ash in a geopolymeric material," *Applied Geochemistry*, vol. 17(8), pp. 1143-1148, 2002.
- [9] Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) Leaching Standards, Standards for Defining Hazardous Industrial Waste, promulgated by EPA Order (90), No. 00113926, Huan-Shu-Fei-Tzu, 2001.



Katerina Krausova, was born in Czechoslovakia in 1985, graduated in 2010 as an environmental engineer with Ing. degree from Purkyne University in Usti nad Labem (The Czech Republic), actually working as PhD student in Laboratory of Earth Materials and Environment of University Paris-East (France) with specialization on materials for immobilization of heavy metals contained in Municipal Solid Waste after incineration.

Vers de nouveaux minéraux stables incorporant le plomb et le cadmium de nos déchets traités en autoclave

Krausova Katerina^a, Gautron Laurent^a, Karnis Aurélie^a et Borensztajn Stephan^b

a. Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE, EA 4508), Université Paris Est Marne la Vallée (UPEMLV), 5 boulevard Descartes, Champs-sur-Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex 2.

b. Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE, UPR 15), Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 5.

Introduction

Les pays développés, émergents et en voie de développement produisent de plus en plus de déchets : cette production est d'ailleurs directement reliée au degré de développement d'une société. La gestion et le traitement des déchets produits par les sociétés humaines sont donc devenus un enjeu environnemental majeur. Trois modes de traitement sont à ce jour utilisés : l'enfouissement, le recyclage et l'incinération.

L'incinération présente l'avantage de réduire considérablement la masse et le volume des déchets (70 et 90% respectivement) tout en permettant une valorisation énergétique. Cependant l'incinération pose deux problèmes : **i**) le rejet dans l'atmosphère de substances chimiques toxiques (dioxines, furannes) ; **ii**) la production de déchets ultimes de l'incinération : les mâchefers (Mâchefers d'Incinération des Ordures Ménagères (MIOM), et les résidus d'épuration des fumées (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères (REFIOM) ([1]).

Objectifs et méthodes

Au début des années 1980, A.E. Ringwood a proposé d'utiliser la pression pour traiter les déchets radioactifs de très haute activité : il a ainsi imaginé un assemblage de céramiques appelé SYNROC pour SYNthetic ROCK (hollandite, perovskite, zirconolite) synthétisées en autoclave (« Hot Isostatic Pressing » ou HIP), qui se sont révélées particulièrement efficaces pour immobiliser durablement les éléments radioactifs des déchets de l'industrie nucléaire ([2], [3], [4]).

Depuis quelques années, nous menons dans notre laboratoire des expériences visant à utiliser la pression pour immobiliser les éléments toxiques contenus dans les déchets ménagers. La pression permet de synthétiser de nouveaux minéraux et d'obtenir des minéraux densifiés plus résistants mécaniquement et aux attaques chimiques de lixiviation. Nous avons ciblé 2 éléments particulièrement présents et très toxiques : le plomb et le cadmium ([5], [6]).

L'objectif dans ces expériences est de synthétiser des minéraux denses capables d'incorporer durablement des quantités importantes de Pb et/ou Cd.

Voies explorées dans cette étude et quelques premiers résultats

Nous avons exploré 4 nouvelles voies pour immobiliser Pb et/ou Cd en utilisant un autoclave générant des pressions de l'ordre de 50 MPa et des températures d'environ 650°C, pendant environ 10 jours.

(1) Nous réalisons des expériences HP-HT sur les déchets ultimes bruts mélangés (50/50 en masse de MIOM/REFIOM). Ces déchets sont déjà des assemblages de minéraux comme le montre (figure 1) le cliché de diffraction des rayons X obtenu sur un REFIOM issu de l'incinérateur de Saint-Thibault (Suez-Novergies, 77).

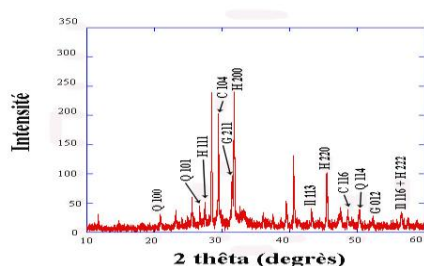
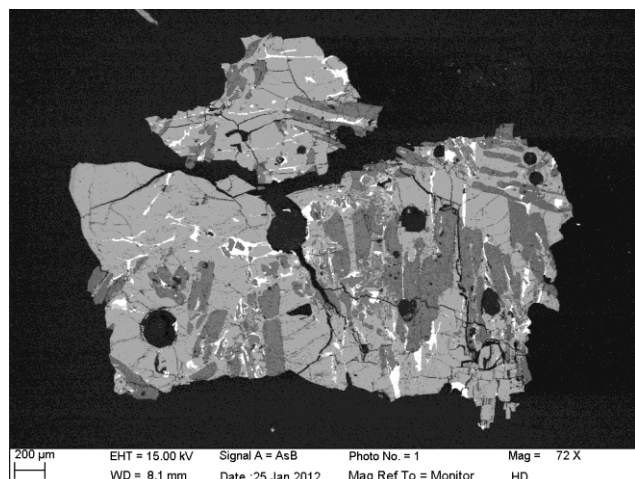
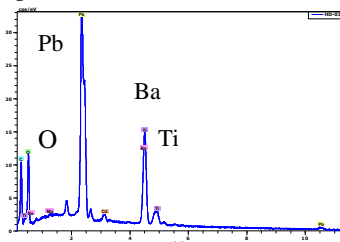


Figure 1. Cliché de diffraction des rayons X sur un REFIOM (Saint-Thibault, 77). Composés identifiés : C = Calcite (CaSiO₃), G = Ghelenite (Ca₂Al₂SiO₇), H = Halite (NaCl), II = Ilmenite (MgSiO₃), Q = Quartz (SiO₂).

(2) Dans la continuité des travaux d'Aurélié Karnis (Thèse, 2009 [6]), nous avons travaillé sur l'incorporation du cadmium dans le diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. Nous avons focalisé cette étude sur des composés naturels (diopside et dolomite), afin de limiter les coûts de synthèse des matrices de stockage HP des déchets ménagers ultimes de l'incinération.

(3) Dans la SYNROC, la hollandite s'est montrée particulièrement intéressante en termes de capacité structurale à incorporer des éléments volumineux ([7]). Nous avons poursuivi dans cette voie en réalisant des expériences à HP et/ou HT sur un mélange de poudres de stoechiométrie type hollandite $\text{Ba}_x\text{Mg}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ (avec $x = 1.1$) que nous avons dopées en Pb et Cd. La figure 2 montre une image MEB d'un échantillon de composition initiale type hollandite, qui présente des phases minérales diverses pouvant incorporer le plomb ou le cadmium.

Figure 2. Image MEB d'un échantillon de composition initiale type hollandite, dopé en Pb et Cd. Le plomb est présent dans la phase majoritaire (en gris clair) de type hollandite $(\text{Ba,Pb})_{1.33}[\text{Mg}_{1.33}, \text{Ti}_{6.67}]\text{O}_{16}$ et dans la phase en blanc de type perovskite $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ (spectre EDX ci-dessous). Le cadmium est présent dans une phase mineure (en gris très clair) de type ilménite $(\text{Mg,Cd})\text{TiO}_3$. On constate que Pb et Cd sont incorporés totalement dans des phases spécifiques, connues pour leur résistance.



(4) Nous avons exploré aussi de nouveaux minéraux susceptibles d'incorporer dans leur structure cristalline des éléments lourds et volumineux tels que Pb et Cd. Nous avons ciblé des minéraux calciques qui dans la nature sont connus pour contenir de tels éléments : lawsonite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-OH}_2, \text{H}_2\text{O}$, goosecreelite $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}, 5\text{H}_2\text{O}$, larsenite $(\text{Ca,Pb})\text{ZnSiO}_4$.

Conclusion

Nous avons mis en évidence de nouveaux minéraux HP-HT capables d'incorporer de grandes quantités d'éléments toxiques tels que Pb et Cd. Un protocole de lixiviation pour ces échantillons autoclavés est en cours de mise au point : ce type de mesures peut être réalisé *in situ* en presse hydrothermale, en mettant les phases riches en Pb ou Cd en contact d'une solution très agressive [2], ou *ex situ* selon un protocole TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Ces expériences de durabilité sont essentielles pour valider l'efficacité d'immobilisation des nouveaux minéraux de stockage des éléments polluants.

Références

- [1] Rapport de l'ADEME, **Ed. ADEME**, 14 pages (2007).
- [2] Ringwood, A.E. et al. *Nature*, **278**, 219-223 (1979).
- [3] Smith, K.L. et al. *J. nucl. mat.*, **190**, 287-294 (1992).
- [4] Zhang, Y. et al. *J. nucl. mat.*, **289**, 254-262 (2001).
- [5] Karnis, A. et al. *Int. J. of Environ. Sci. Engineer.*, **4**, 209-212 (2009).
- [6] Karnis, A. *Thèse de doctorat*, 292 pages (2009).
- [7] Leinekugel-le-Cocq, A.Y. et al. *J. Solid State Chem.*, **179**, 3196-3208 (2006).

Résumé

L'objectif général de cette thèse est de transformer les déchets de l'incinération, ultimes et dangereux contenant des métaux lourds, en matériaux minéraux chimiquement stables.

Trois types de matériaux pour l'immobilisation du plomb et du cadmium ont été étudiés : les vitrocéramiques, les céramiques frittées et les géopolymères.

Nous sommes notamment parvenus à synthétiser une vitrocéramique à partir de cendres incinérées pures et nous avons diminué la volatilisation lors de sa production. Des résultats prometteurs ont été obtenus pour une vitrocéramique dans le système CaO-MgO-SiO₂, qui a montré une grande capacité à incorporer durablement une quantité élevée de cadmium dans les structures des cristaux et le plomb dans la matrice amorphe. Les vitrocéramiques montrent en général une grande résistance aux attaques acides par lixiviation, du fait d'une double barrière de protection lorsque les éléments toxiques sont incorporés dans des cristaux eux-mêmes englobés dans une matrice vitreuse

Une céramique frittée basée sur le système Ba - Mg- Ti – O a été synthétisée. Nous avons obtenu les trois phases minérales présentées dans SYNROC (hollandite , perovskite et rutile) où le cadmium substitue le site de magnésium tandis que le plomb occupe le site du baryum . La céramique frittée est satisfaisante en termes incorporation d'éléments toxiques et de résistance chimique et mécanique.

Pour la production de géopolymère résistant à partir de cendres volantes, il est avantageux d'utiliser le rapport L / S = 1,2 et de sécher à température ambiante . Il a été observé que le frittage influe sur le taux de réorganisation structurale avec l'apparition de la phase sodalite [Na₄Si₃Al₃O₁₂Cl] , qui se compose de tunnels où les métaux lourds peuvent être incorporés . Le plomb et le cadmium rester en dessous de la limite des normes TCLP .

Il a été constaté que les trois matrices ont de bonne perspective pour la stabilisation des principaux polluants plomb (Pb) et le cadmium (Cd) .

Mots-clés : immobilisation, REFIOM, plomb, cadmium, vitrocéramiques, géopolymères, céramique frittée, traitement thermique, résidus d'incinération d'ordures ménagères.

Abstract

The overall objective of this thesis is to transform ultimate and hazardous waste containing heavy metals, into chemically stable mineral materials.

Three types of materials for immobilization of lead and cadmium have been investigated: glass ceramics, sintered ceramics and geopolymers.

We manage to synthesize a glass-ceramic based purely on the incinerated ashes and to decrease the volatilization during its production. Promising results have been obtained for Ca-Mg-Si-O bearing glass-ceramic with high sustainable incorporation of cadmium into crystalline structures and lead into an amorphous structure. Crystalline structure was evaluated being more resistant against acid attack because of its embedding into a glass matrix that generates a double protection.

Sintered ceramic investigated was based on Ba-Mg-Ti-O system. We obtained three mineral phases presented in SYNROC (hollandite, perovskite and rutile) where cadmium substituted the site of magnesium while lead occupied the site belonging to barium. The sintered ceramic is satisfactory in terms of toxic elements incorporation and of chemical and mechanical resistance.

For production of resistant geopolymer from fly ashes, it is favorable to use ratio L/S =1.2 and drying at room temperature. It was observed that sintering affects the rate of structural reorganization with apparition of sodalite phase [Na₄Si₃Al₃O₁₂Cl], which consists of tunnels where heavy metals can be incorporated. Lead and cadmium stay mainly below the limit of TCLP standards.

It was found that all three matrices are a good prospect for a stabilization technique with respect to the major pollutants lead (Pb) and cadmium (Cd).

Keywords : immobilization, fly ash, lead, cadmium, glass-ceramic, geopolymers, sintered ceramic, heat treatment, municipal solid wastes incineration ash.