



UNIVERSITÉ
PARIS-EST
MARNE-LA-VALLÉE



LABORATOIRE
GÉOMATÉRIAUX ET
ENVIRONNEMENT

Verres et Vitrocéramiques de REFIOM

altération, durabilité, valorisation

Laurent GAUTRON

LGE, EA 4508, UPEM
5 bd Descartes, 77454 Champs-sur-Marne, Marne la Vallée
Laurent.Gautron@u-pem.fr

Les Enjeux Environnementaux

Les REFION (caractérisation, propriétés ...)

cas de REFION de France et de Taiwan étudiés au LGE ...

Les synthèses de Verres et Vitrocéramiques de REFION

Altération de Verres de REFION

Altération de Vitrocéramiques de REFION

Conclusion - Perspectives

Les Enjeux Environnementaux

Enjeux Environnementaux

- ◆ Production croissante de déchets

Enjeux Environnementaux

- ◆ Production croissante de déchets *en lien avec*
 - *la démographie*
 - *le développement économique*

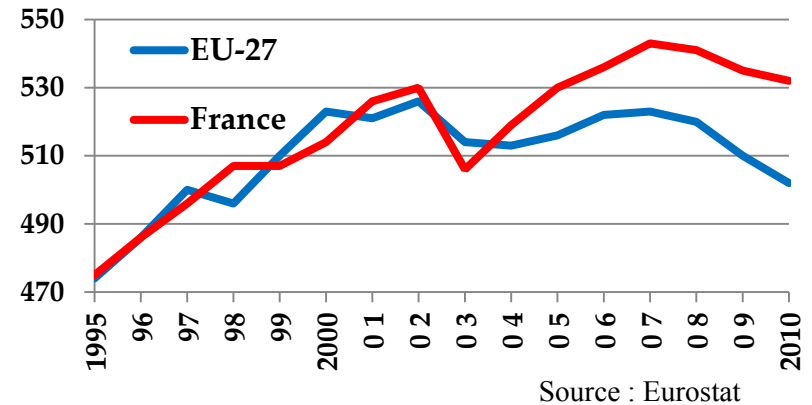
Enjeux Environnementaux

◆ Production croissante de déchets

en lien avec

- la démographie
- le développement économique

En kg / an et / habitant



*Production de déchets dans le monde ~ 1,2 10⁹ tonnes / an
(Source OCDE)*

Enjeux Environnementaux

- ◆ Production croissante de déchets
- ◆ Gestion et Traitement des Déchets

Enjeux Environnementaux

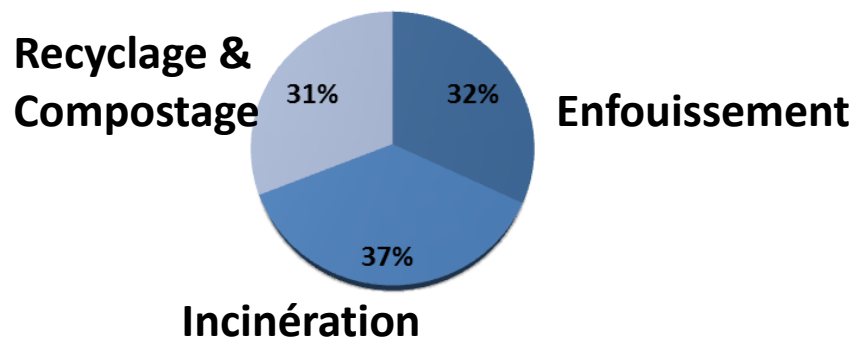
- ◆ Production croissante de déchets
- ◆ Gestion et Traitement des Déchets
 - Incinération
 - Enfouissement
 - Traitement biologique
 - Valorisation, Recyclage

Enjeux Environnementaux

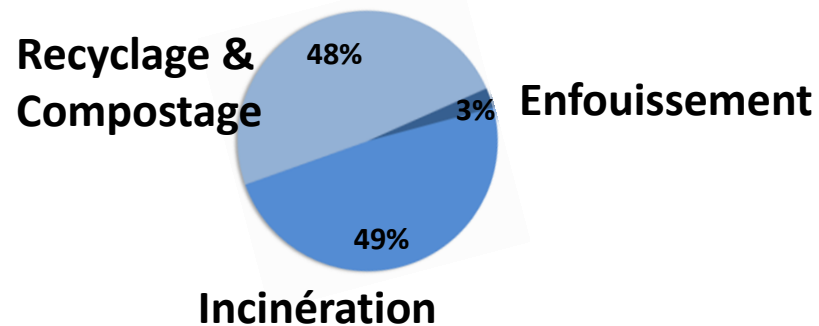
- ◆ Production croissante de déchets
- ◆ Gestion et Traitement des Déchets

Exemple France vs Taiwan

FRANCE



TAIWAN



Enjeux Environnementaux

- ◆ Production croissante de déchets
- ◆ Gestion et Traitement des Déchets
 - Incinération
 - Enfouissement
 - Traitement biologique
 - Valorisation, Recyclage

Enjeux Environnementaux

- ◆ Production croissante de déchets
- ◆ Gestion et Traitement des Déchets

➔ Incinération

Enfouissement

Traitement biologique

Valorisation, Recyclage

L'Incinération des Déchets

Avantages : réduction des déchets 90% en volume et 75% en masse
valorisation matière et énergétique (chaleur, électricité)

Problèmes : Emission de gaz toxiques (NO_x, CO, dioxine, furanne)
Déchets ultimes (MIOM, REFIOM)

MIOM = Mâchefer d'Incinération des **O**rdures **M**énagères

REFIOM = Résidus d'Épuration de **F**umées d'Incinération des **O**rdures **M**énagères

L'Incinération des Déchets

Avantages : réduction des déchets 90% en volume et 75% en masse
valorisation matière et énergétique (chaleur, électricité)

Problèmes : Emission de gaz toxiques (NO_x, CO, dioxine, furanne)
Déchets ultimes (MIOM, REFIOM)

MIOM

200-300 kg / 1t OM



REFIOM

30-50 kg / 1t OM



- Particules faciles à disperser
- Métaux lourds (Pb, Cd, Hg,..)

L'Incinération des Déchets

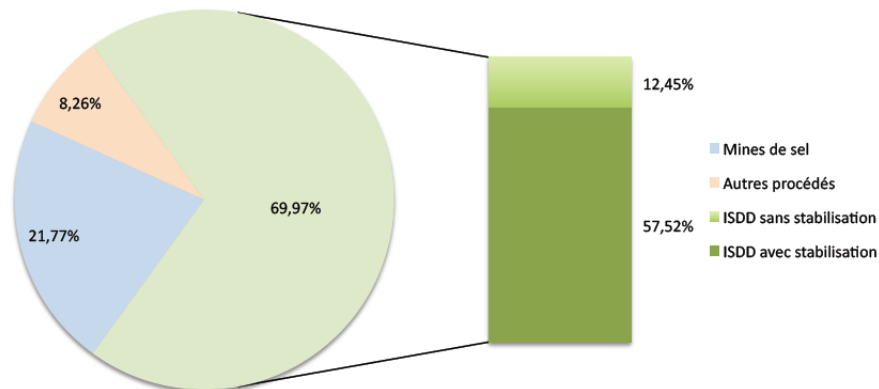
- MIOM: valorisation matière (route, voie ferrée, bâtiment ...)



MIOM pas toujours inoffensifs pour l'environnement ...
 maturation, stockage ou valorisation ...
 lixiviation dépendante du pH, rapport L/S, de l'atm. environnante ...
 (Ecke and Aberg, 2006)

- REFIOM: déchet de classe 1, inertage, CET spécifique

Production mondiale annuelle estimée ~ 25 M tonnes



Enquête Ademe, 2012

ISDD 250 € / tonne REFIOM
 Mines de sels 200 € / tonne REFIOM

Les REFIOM

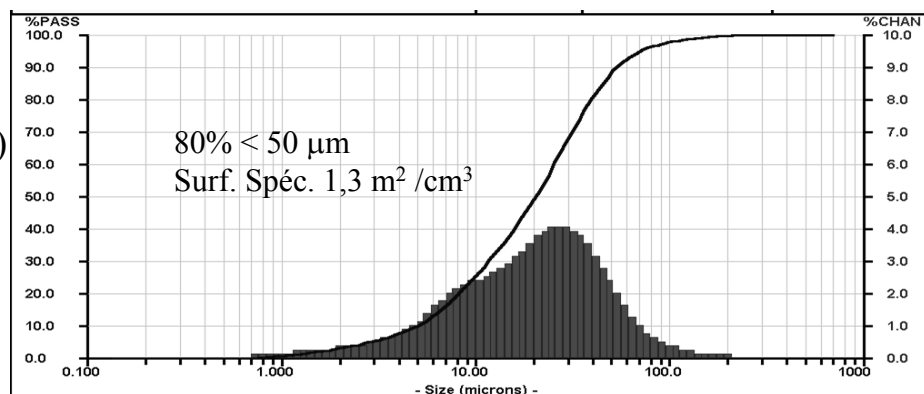
Caractérisation, Propriétés

REFIOM étudiés au LGE

Granulométrie

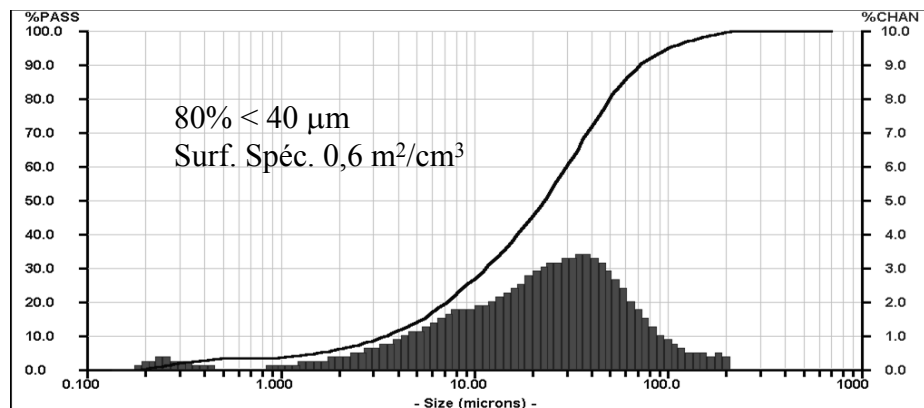
France

St-Thibault (77)



Taiwan

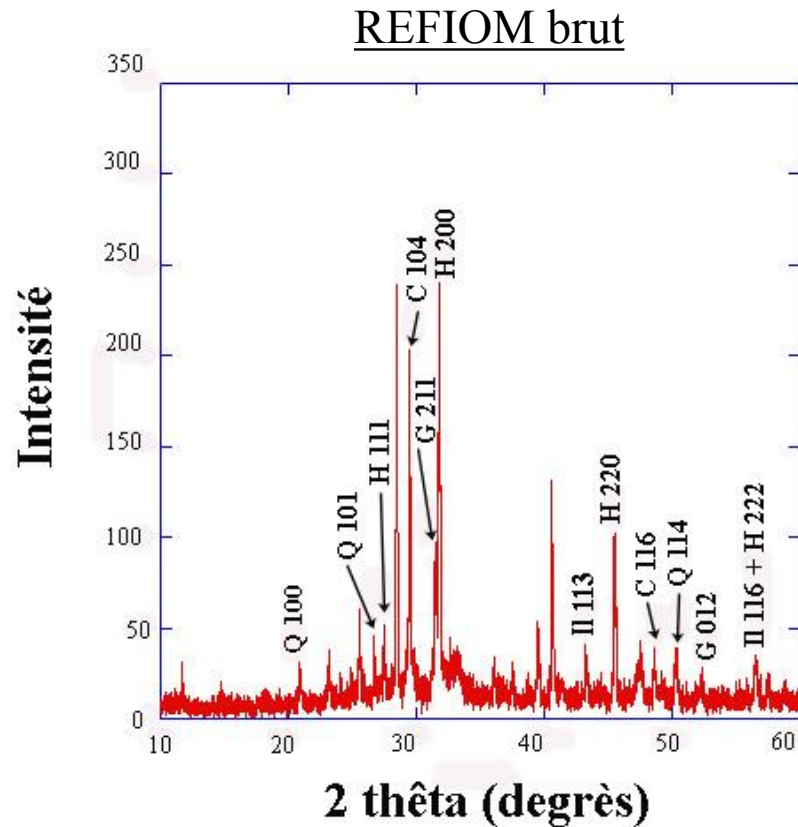
Beitou (Taipei)



REFIOM étudiés au LGE

Analyse Structurale (DRX)

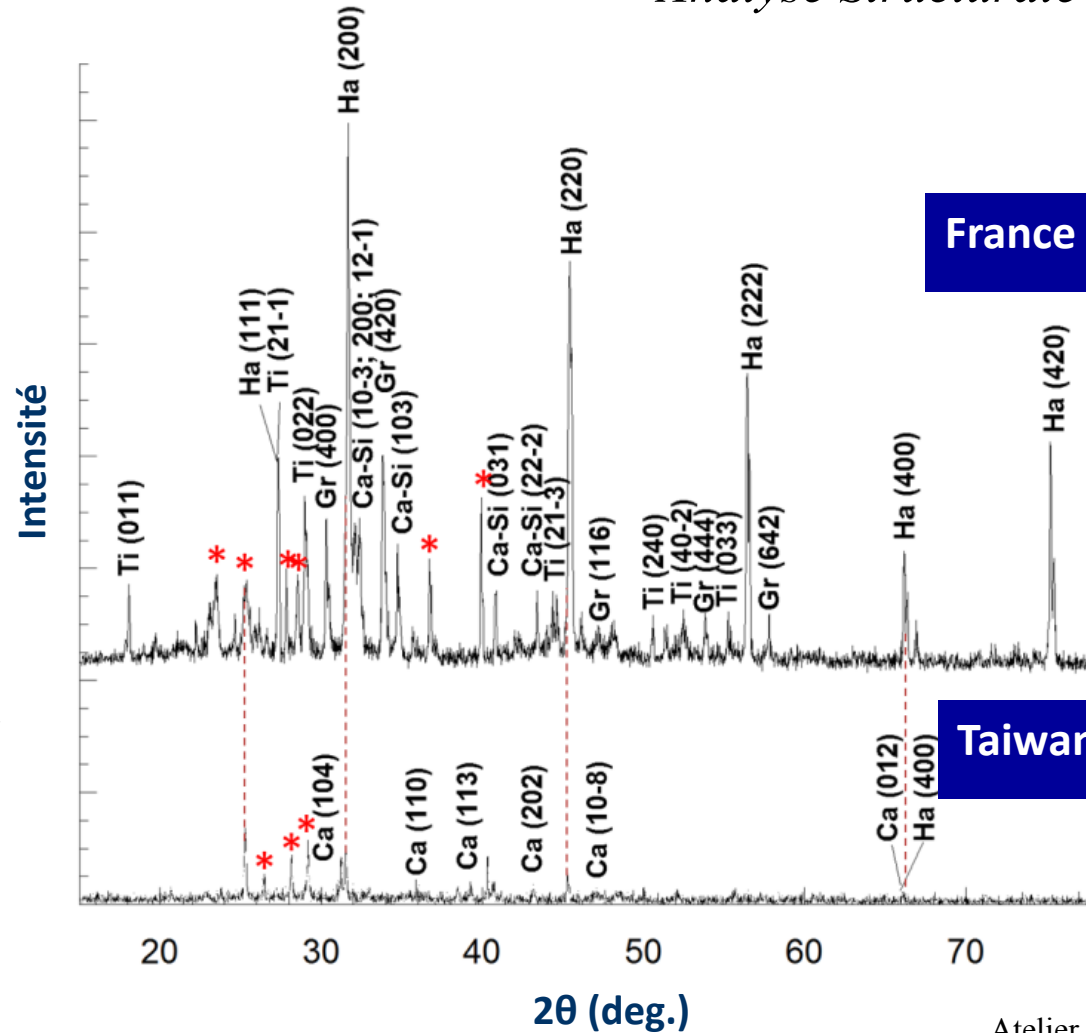
- C : Calcite (CaSiO_3)
- G : Ghelenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)
- H : Halite (NaCl)
- Il : Ilmenite (MgSiO_3)
- Q : Quartz (SiO_2)



REFIOM étudiés au LGE

Analyse Structurale (DRX)

Ca (Calcite) [CaCO_3],
 Ca-Si (Calcium-Silicate) [Ca_2SiO_4],
 Gr (Grossulaire) [$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$],
 Ha (Halite) [NaCl],
 Ti (Titanite) [CaTiSiO_5]



REFIOM étudiés au LGE

Analyse chimique

Oxydes majeurs (XRF)

m%	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO
France	47,26	1,26	27,87	13,79	2,5	0,9
Taiwan*	28,7	0,3	38,0	16,2	2,8	0,1
Littérature	4,4 / 45,4	0,5 / 9,8	5,5 / 57,5	0,8 / 31,4	0 / 3,1	0 / 2,3

« **Classe C** » ASTM C618-92a
(≤ 70 m% SiO₂+Al₂O₃+ Fe₂O₃)

* Cheng et al., 2003

Métaux lourds (ICP-MS et ICP-AES)

ppm	France (Karnis, 2009)	Taiwan (Krausova, 2013)	Littérature min/max
Cd	149	6059	N.D./350
Cr	315,5	352,3	190-260/500
Pb	1927	2905	400-3580/4500

**Catalogue Standard des déchets:
Déchets Dangereux
(Hazardous materials)**

Littérature : Ahmari et al., 2012 ; Andreola et al., 2008 ; Cheng et al., 2011 ; Del Valle-Zermeno et al., 2012 ; Gines te al., 2009 ; Ma et al., 2013 ; Pan et al., 2008 ; Rickard et al., 2012 ; Vu et al., 2012 ; Yilmaz, 2012

REFIOM étudiés au LGE

Résultats de Lixiviation TCLP sur les REFIOM

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

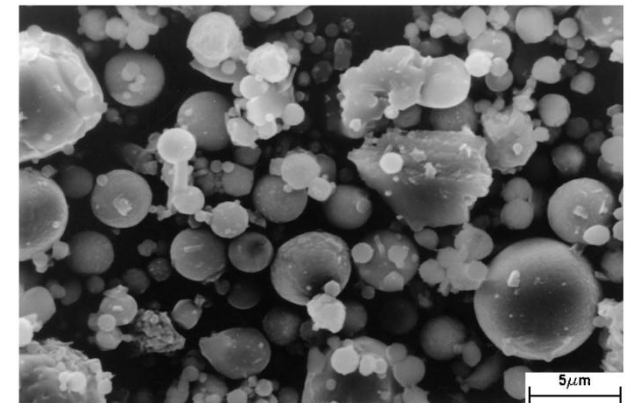
Eléments	Cu	Cr	Pb	Cd	Ba
Limites TCLP	15,0	5,0	5,0	1,0	100

REFIOM	K_2O	Na_2O	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2
REFIOM (a) Poids%	10,00	7,28	17,08	15,21	6,42	2,17	1,35
REFIOM (b) Poids%	5,60	5,28	22,78	23,64	8,18	2,64	1,36
REFIOM (c) Poids%	4,31	4,82	42,55	5,44	3,10	1,83	0,92
REFIOM (d) Poids%	2,1	0,7	7,0	46,6	24,3	1,9	1,0
REFIOM	Fe_2O_3	P_2O_5	Cl	CuO	SO_3	MnO	total
REFIOM (a) Poids%	1,71	2,84	16,10	0,28	12,00	-	92,44
REFIOM (b) Poids%	4,83	2,49	6,40	0,14	13,99	0,27	97,6
REFIOM (c) Poids%	1,69	1,62	20,11	0,13	12,73	-	99,25
REFIOM (d) Poids%	8,8	0,5	-	-	1,7	0,07	94,67

	Fe_2O_3	MgO	CaO	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	Na_2O	Cl
FA1	5.9	1.4	10.3	0.9	17.8	48.9	1.8	1.9	2.4
FA2	1.5	2.4	28.4	1.6	8.6	32.8	4.2	3.9	9.1
FA3	4.9	3.3	21.2	0.8	7.4	34.8	4.9	4.1	13.6

*FA1 et FA3 : REFIOM chinois
FA2: REFIOM de Rouen*

Wang et al., 2010



Différentes compositions de REFIOM selon la littérature en pourcentage massique :

- (a) Arvelakis et al (2003 [99]), pour un REFIOM canadien
- (b) Wan et al (2004 [98]), pour un REFIOM chinois
- (c) Qian et al (2006 [62]), pour un autre REFIOM chinois
- (d) Vassilev et al (2006 [100]), pour un REFIOM moyenné sur différents pays (Espagne, Italie, Bulgarie, Grèce et Turquie)

Karnis, 2009

Les REFIOM ... en général ...

Composition of as-received fly ash

Component	Concentration ^a
Major compositions	
Na	23.1
Mg	2.0
Si	5.1
S	5.7
Al	2.6
K	13.6
Ca	9.8
Cl	29.0
P	1.7
Zn	3.0
Ti	0.8
Total	96.8
Heavy metals	
Cd	629
Cr	332
Cu	1653
Mn	680
Pb	758

^a Concentrations for major compositions are in wt.% and for heavy metals in ppm.

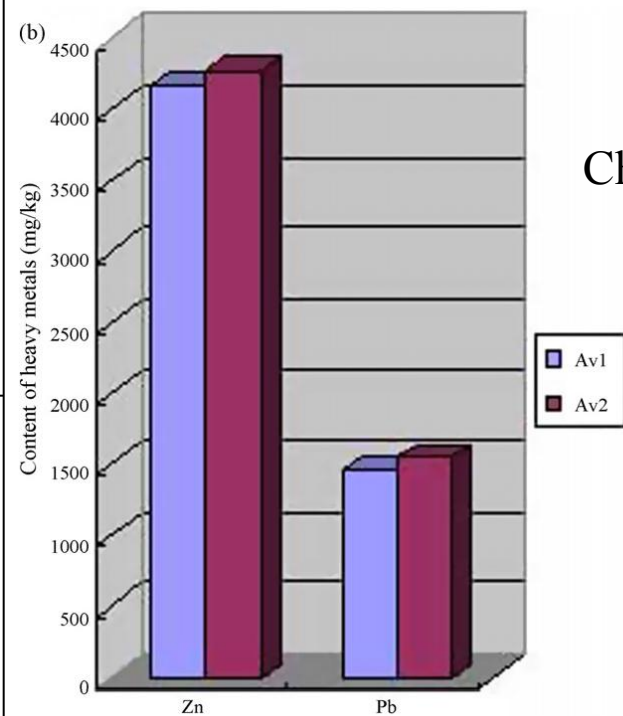
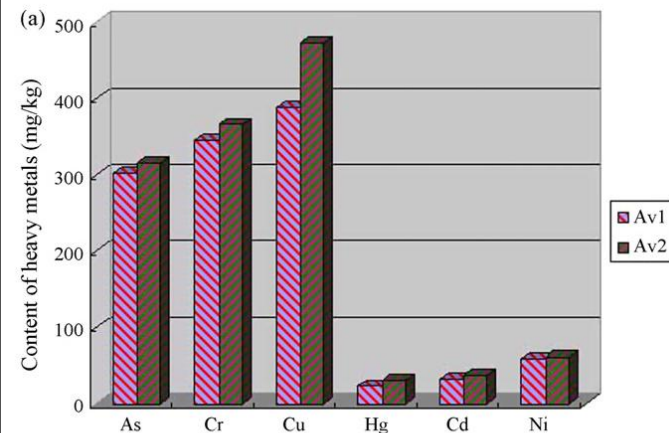
Corée du Sud

Characteristics of heavy metals in fly ashes and slags.

Element	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Concentrations (mg kg⁻¹)</i>						
FA1	13	220	423	65	313	2025
FA2	122	327	522	39	2611	8824
FA3	35	51	213	26	975	1651

FA1, FA3: Chine

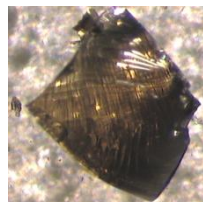
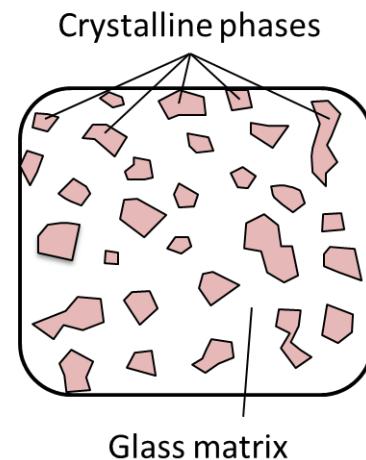
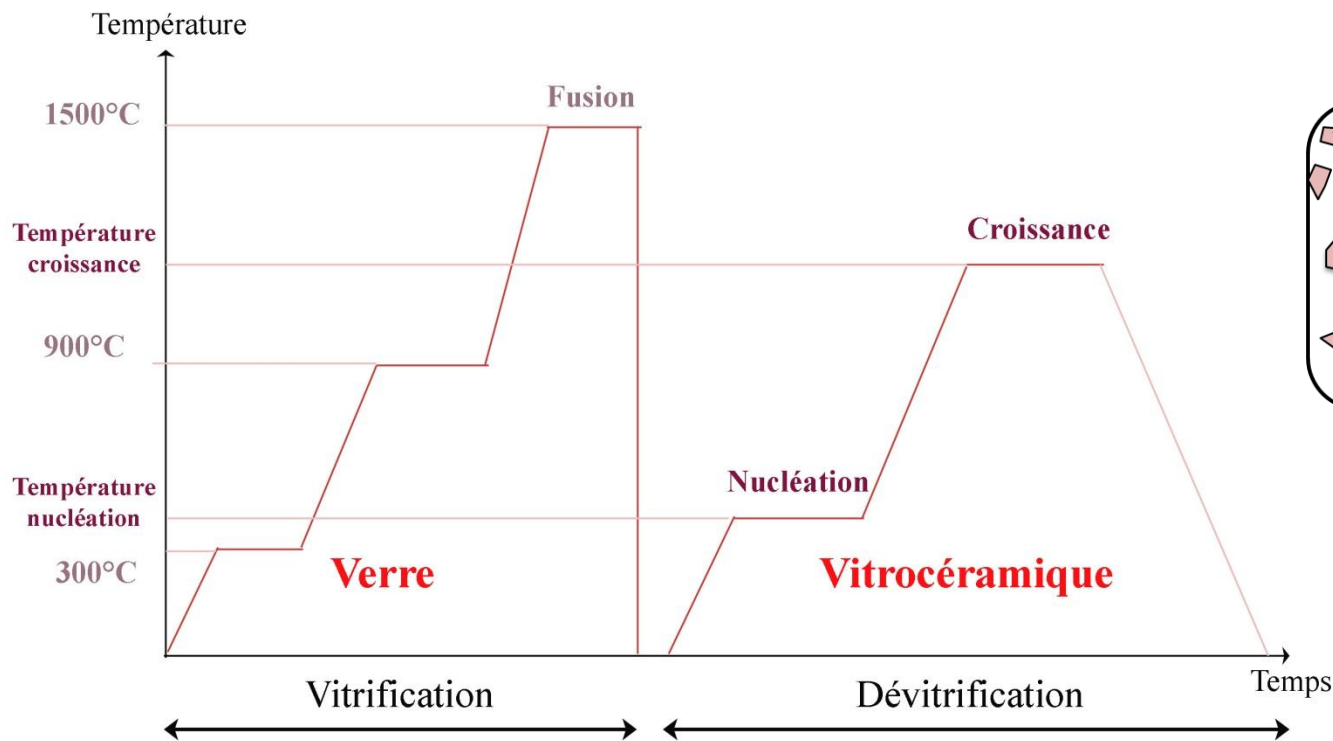
FA2: France



Chine

Les synthèses de Verres et Vitrocéramiques de REFIOM

Synthèses au LGE de Verres et Vitrocéramiques



Synthèses au LGE de Verres et Vitrocéramiques

*Limiter la volatilisation ...
... lors des synthèses*



- pastillage
- creuset spécial anti-volatilisation
- montée en T plus courte
- mélanges REFIOM + MIOM

Synthèses au LGE de Verres et Vitrocéramiques

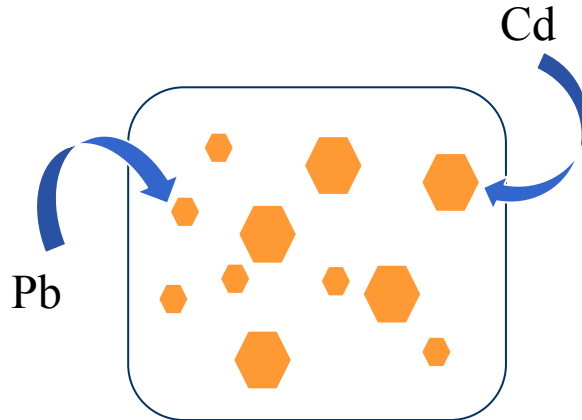
*Limiter la volatilisation ...
... lors des synthèses*

- Pertes limitées sur « déchets synthétiques »
- Pertes contrôlées sur « déchets bruts »

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.

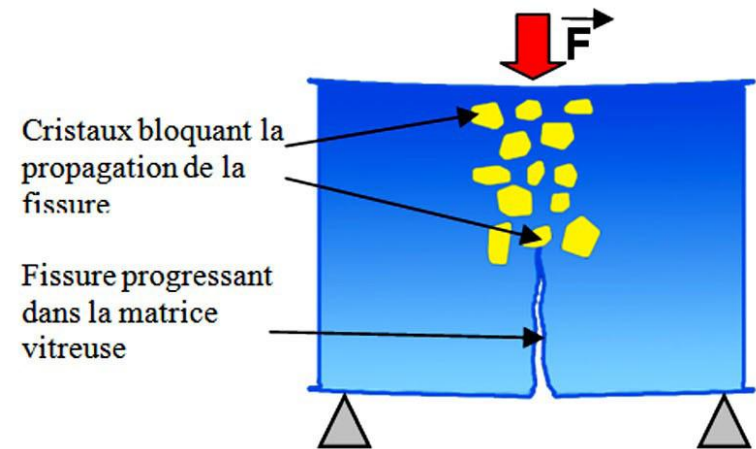
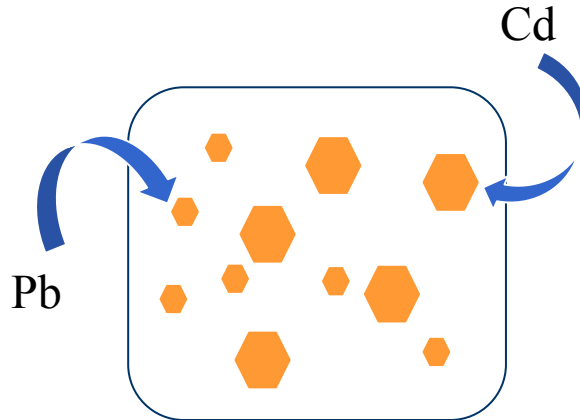
Dévittrification de verres de REFIOM

- ◆ Traitement thermique du verre: nucléation et croissance de cristaux
- ◆ Concept « Double barrière » de protection



Dévittrification de verres de REFIOM

- ◆ Traitement thermique du verre: nucléation et croissance de cristaux
- ◆ Concept « Double barrière » de protection

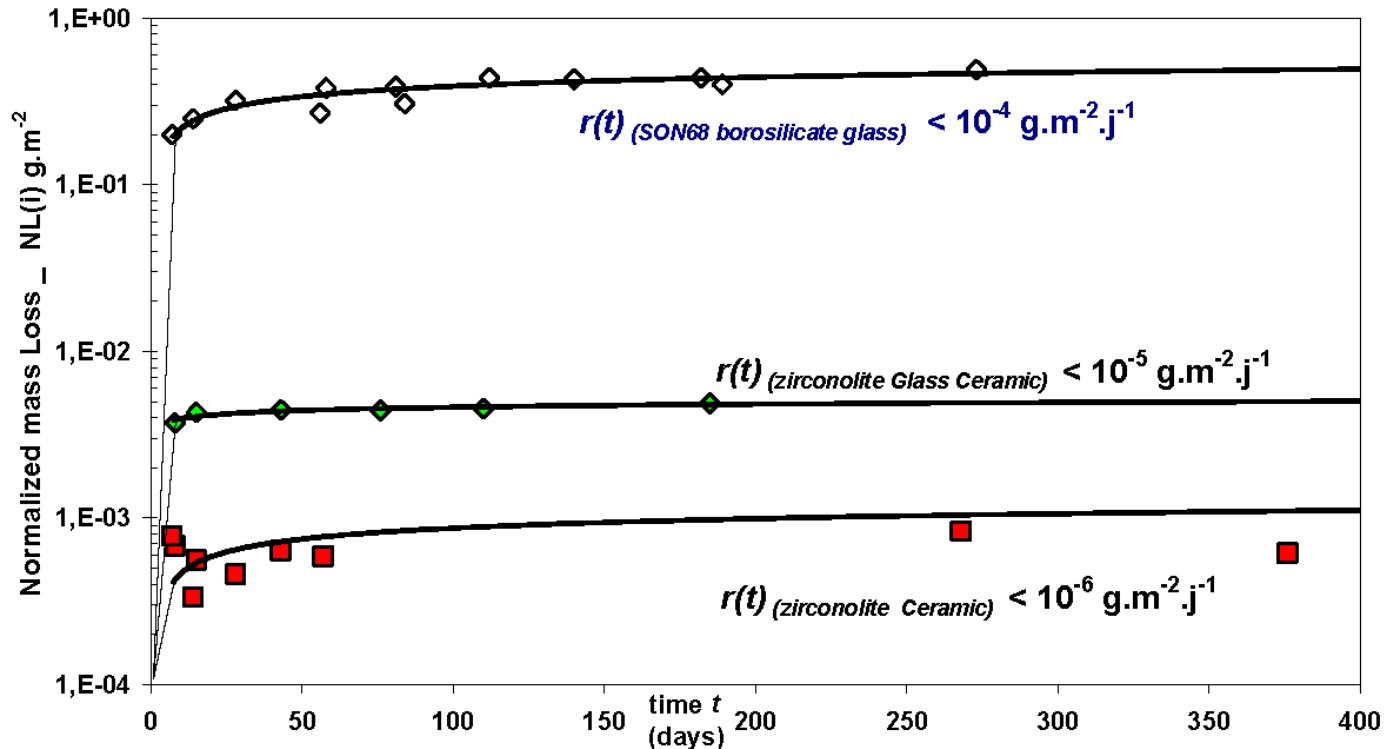


- ◆ Meilleure résistance mécanique

Ténacité: verre sodique $< 1 \text{ MPa.m}^{1/2}$; vitrocéramique jusqu'à $4\text{-}5 \text{ MPa.m}^{1/2}$

Dévittrification de verres de REFIOM

◆ Meilleure résistance à la lixiviation



Altération à long terme: pertes de masses normalisées (en g.m⁻²) et vitesse de dissolution $r(t)$ (en g.m⁻².j⁻¹) pour une céramique, vitrocéramique et verre à base de zirconolite. (Leturcq et al., 2000 ; Advocat et al. 2000)

Altération des matrices de déchets

Durabilité des matrices de déchets



Mécanismes d'altération, résistance chimique, mécanique, bioaltération
comportement à long terme des matériaux incorporant des déchets

Durabilité des matrices de déchets



Mécanismes d'altération, résistance chimique, mécanique, bioaltération
comportement à long terme des matériaux incorporant des déchets

◆ Modélisation thermodynamique de la dissolution de matrices

Exemple: Is the glass phase dissolution rate always a limiting factor in the leaching processes of comustion reisdues (Neretnieks, 1995)

◆ Utilisation d'analogues naturels ou archéologiques

Exemple: The use of natural and archeological analogues for understanding the long term behavior of nuclear glasses. Libourel et al. (2011)

Durabilité des matrices de déchets



Mécanismes d'altération, résistance chimique, mécanique, bioaltération
comportement à long terme des matériaux incorporant des déchets

- ◆ Modélisation thermodynamique de la dissolution de matrices
Exemple: Is the glass phase dissolution rate always a limiting factor in the leaching processes of comustion reisdues (Neretnieks, 1995)
- ◆ Utilisation d'analogues naturels ou archéologiques
Exemple: The use of natural and archeological analogues for understanding the long term behavior of nuclear glasses. Libourel et al. (2011)
- ◆ Expériences de lixiviation sur de longues périodes assez rares car difficiles à réaliser
Exemple: lixiviation de verres nucléaires sur 2500 jours (Thien et al., 2012)
- ◆ Expériences de lixiviation normalisées sur des périodes relativement courtes
analyses des lixiviats, pertes de masses, évolution pH, étude des couches d'altération ...
- ◆ Mesures de propriétés physiques (porosité, absorption d'eau, densité, dureté)

Expériences de Lixiviation

- échantillon homogénéisé et tamisé à $\leq 9-10$ mm ou ≤ 4 mm
- solvants de lixiviation utilisés:
eau déminéralisée (saturée ou non en CO_2), tampon acétate
eau déminéralisée acidifiée à l'acide acétique, nitrique ou sulfurique
- pH utilisés: 7,0; 2,9; 4,5 ou 4,9 pour le tampon acétate ; 13
4,0-4,5 pour l'eau déminéralisée saturée en CO_2
4,0 pour l'acide nitrique et sulfurique
- ratios solide:liquide variables: 1:2, 1:4, 1:8, 1:10, 1:16, 1:20, 1:50
- possibilité de lixiviations successives avec cumul des ratios
ratio cumulatif jusqu'à 1:100
- durée de lixiviation variable : 6, 16, 18, 24 et 48 heures
- extraction à température ambiante,
- une agitation rotative ou linéaire
- filtration du lixiviat sur $0,45 \mu\text{m}$

*Centre d'expertise
en analyse environnementale
du Québec. Edition 2003*

Expériences de Lixiviation

- AFNOR X31-210, France
- AFNOR X30-403, France *Lixiviation dynamique en Soxhlet (100°C) sur monolithe*
- USEPA TCLP 1311, États-Unis
- 164-GP-IMP, Canada
- ASTM méthode A, méthode B
- TVA-EHRATEST, Suisse
- DIN 38414-S4, Allemagne
- Leaching test Angleterre
- Availability test NEN-7341, Pays-Bas
- Serial Batch Extraction NEN-7349, Pays-Bas
- Batch Extraction ENA SKATEST, Suède
- Lixiviation au CO₂, Italie
- MENVIQ 1983, Québec *bioessais-lixiviation des déchets solides*

Expériences de Lixiviation

- AFNOR X31-210, France
- AFNOR X30-403, France *Lixiviation dynamique en Soxhlet (100°C) sur monolithe*
- USEPA TCLP 1311, États-Unis
- 164-GP-IMP, Canada
- ASTM méthode A, méthode B
- TVA-EHRATEST, Suisse
- DIN 38414-S4, Allemagne
- Leaching test Angleterre
- Availability test NEN-7341, Pays-Bas
- Serial Batch Extraction NEN-7349, Pays-Bas
- Batch Extraction ENA SKATEST, Suède
- Lixiviation au CO₂, Italie
- MENVIQ 1983, Québec *bioessais-lixiviation des déchets solides*

Expériences de
laboratoire
=
bonne simulation
d'une altération à
long terme en
conditions réelles
?

Expériences de Lixiviation

- AFNOR X31-210, France

➡ - AFNOR X30-403, France *Lixiviation dynamique en Soxhlet (100°C) sur monolithe*

➡ - USEPA TCLP 1311, États-Unis

- 164-GP-IMP, Canada

- ASTM méthode A, méthode B

- TVA-EHRATEST, Suisse

- DIN 38414-S4, Allemagne

- Leaching test Angleterre

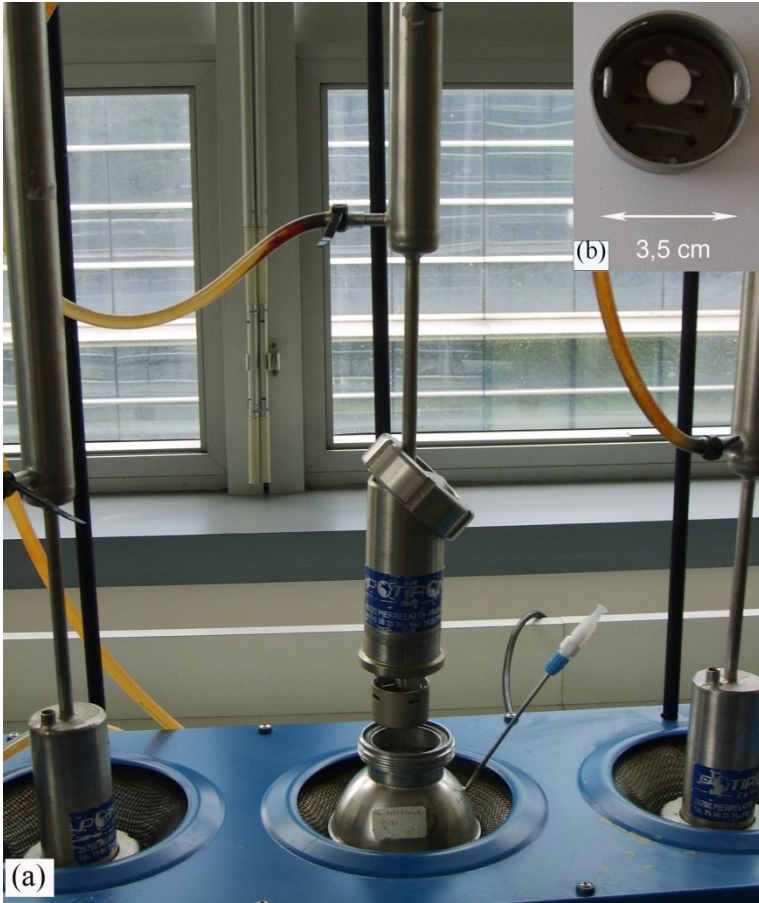
- Availability test NEN-7341, Pays-Bas

- Serial Batch Extraction NEN-7349, Pays-Bas

- Batch Extraction ENA SKATEST, Suède

- Lixiviation au CO₂, Italie

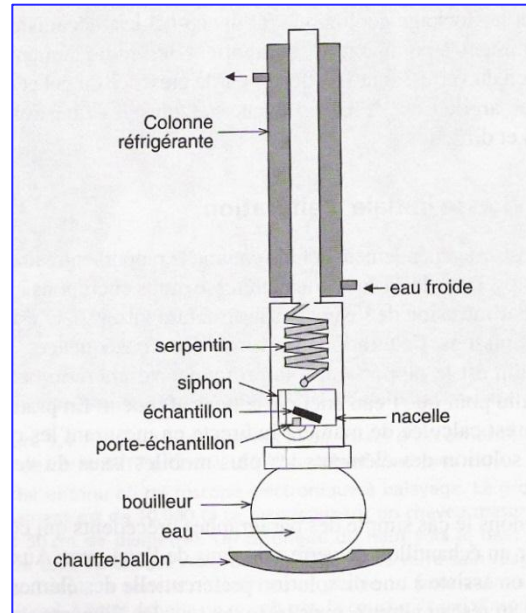
- MENVIQ 1983, Québec *bioessais-lixiviation des déchets solides*



Soxhlets 2-3 mois 90°C eau déionisée



Test TCLP rotatif 360° 20h acide éthanoïque



Toxicity
Characteristic
Leaching
Procedure

Analyses des Lixiviats (jusqu'au ppb)



ICP-OES Spectromètre Optima 8300
(Perkin Elmer)

LGE (UPEM, Champs-sur-Marne)



ICP-AES Spectromètre SPS-7800
(Seiko Instruments Inc.)

IMRE (NTUT, Taiwan)

Analyses des Matrices Solides lixiviées



MEB FEG + EDX
Ultra 55 Zeiss

*LISE (UPMC)
Paris*



MEB Environnemental
Electroskan Philips XL40



Diffractomètre de Rayons X
Bruker D8 Advance

*LGE (UPEM)
Champs-sur-Marne*

Altération des verres de REFIOM

Comparaison avec les vitrocéramiques de REFIOM

Durabilité des verres de REFIOM

The major chemical composition of incinerator fly ash, as-quenched glass and glass ceramics

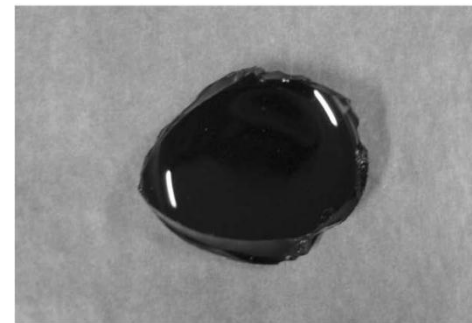
Chemical composition (%)	Incinerator fly ash	As-quenched glass	Glass ceramics (TMP, 900 °C)	Glass ceramics (PSP, 900 °C)
SiO ₂	19.4	38.0	38.1	35.8
Al ₂ O ₃	10.1	16.2	15.9	16.0
CaO	19.7	28.7	29.6	27.3
TiO ₂	1.9	2.8	2.9	2.7
Fe ₂ O ₃	1.8	0.3	1.6	1.2
MgO	2.8	2.8	4.4	4.0
Na ₂ O	8.9	4.0	3.2	3.8
K ₂ O	8.1	0.8	0.5	0.7
PbO	0.8	<0.1	<0.1	<0.1
Cr ₂ O ₃	0.1	0.1	0.3	0.2
MnO	0.1	0.2	0.2	0.2
CuO	0.1	0.1	0.1	<0.1
CdO	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ZnO	3.1	0.1	<0.1	0.1

Cheng et al. (2002)
Cheng and Chen (2003)

TCLP results for incinerated ash and ash-quenched glass

Elements	Incinerated ash leached (ppm)	As-quenched glass leached (ppm)
Zn	25.28	6.90
Cd	16.91	0.16
Pb	2.48	ND ^a
Cu	0.35	ND
Ni	0.15	ND
Cr	20.26	ND

^a ND indicates not detected.



Wang et al. (2010)

Durabilité des verres de REFIOM

Park and Heo, 2004

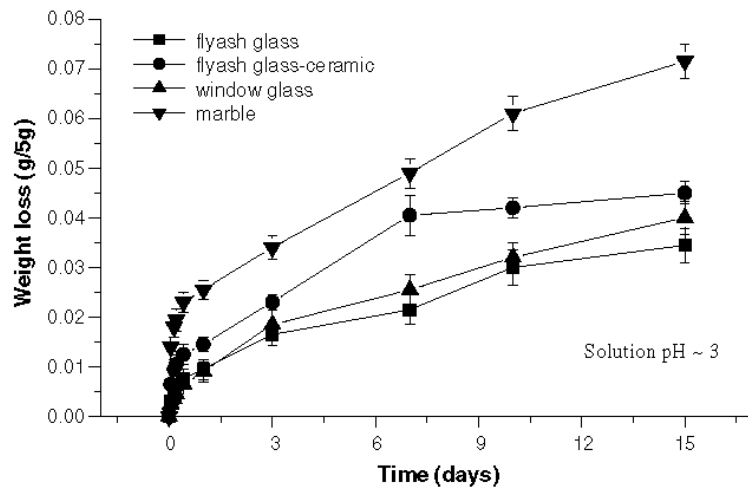
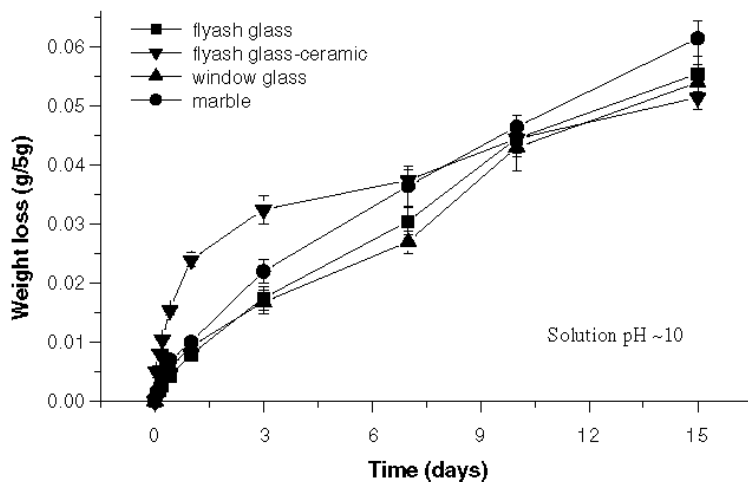


Fig. 1. Weight loss as a function of time in an acidic solution.

Dissolution rates of vitreous products and reference materials

	Fly ash glass	Fly ash glass-ceramic	Window glass	Marble
pH 3	3.54 ± 0.38	1.14 ± 0.06	4.22 ± 0.44	6.70 ± 0.48
pH 10	6.55 ± 0.51	3.26 ± 0.30	6.54 ± 0.49	7.18 ± 0.47

All values in ($\times 10^{-4}$ g-weight loss/g-powder/day).



Durabilité des verres de REFIOM

Park and Heo, 2004

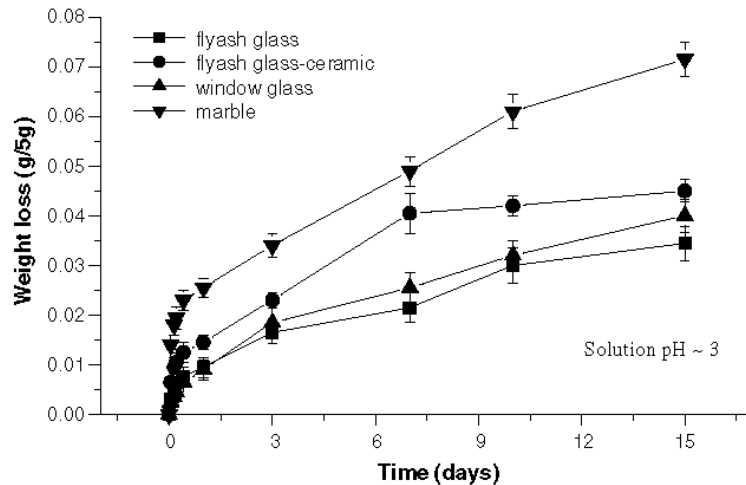
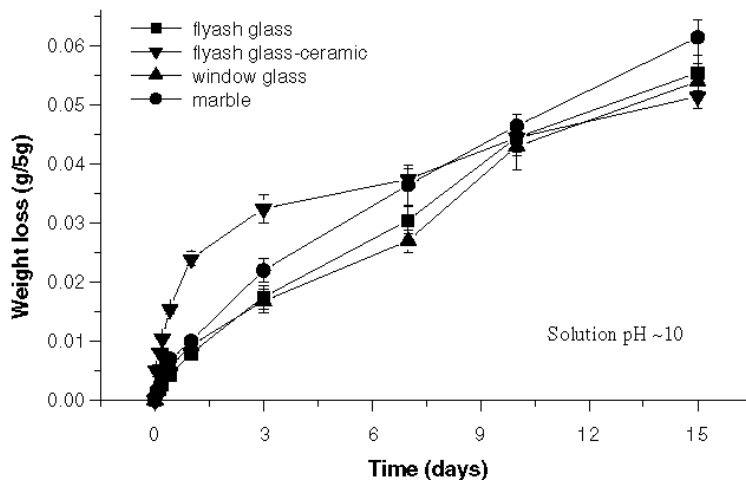


Fig. 1. Weight loss as a function of time in an acidic solution.



Dissolution rates of vitreous products and reference materials

	Fly ash glass	Fly ash glass-ceramic	Window glass	Marble
pH 3	3.54 ± 0.38	1.14 ± 0.06	4.22 ± 0.44	6.70 ± 0.48
pH 10	6.55 ± 0.51	3.26 ± 0.30	6.54 ± 0.49	7.18 ± 0.47

All values in ($\times 10^{-4}$ g-weight loss/g-powder/day).

$$\Delta M = k \cdot t^n$$

(ΔM = perte de masse)

$n = 0,5$ lixiviation contrôlée par diffusion des espèces ioniques

$n = 1$ cas où il y a dissolution uniforme de la matrice vitreuse

Values of n in Eq. (1) for vitreous products and reference materials during the initial stage of leaching up to 10 h

	Fly ash glass	Fly ash glass-ceramic	Window glass	Marble
pH 3	0.44 ± 0.06	0.31 ± 0.01	0.44 ± 0.05	0.23 ± 0.01
pH 10	0.75 ± 0.05	0.62 ± 0.05	0.76 ± 0.02	0.75 ± 0.07

Durabilité des verres de REFIOM

Concentrations of heavy-metal ions in leachate after 7 and 15 days of immersion in liquid

	Fly ash (as received)				Fly ash glass				Fly ash glass-ceramic			
	pH 3		pH 10		pH 3		pH 10		pH 3		pH 10	
	Days 7	Days 15	Days 7	Days 15	Days 7	Days 15	Days 7	Days 15	Days 7	Days 15	Days 7	Days 15
Cd	6.37	7.54	0.02	0.01	0.03	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cr	0.21	0.24	0.08	0.06	0.06	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu	6.01	7.05	0.09	1.03	0.08	1.11	0.03	0.04	0.40	0.30	0.03	0.04
Mn	0.61	0.79	0.14	0.15	0.11	0.34	N.D.	N.D.	0.25	0.36	N.D.	N.D.
Pb	2.44	3.21	0.26	0.25	0.25	0.26	N.D.	N.D.	0.31	0.33	0.01	0.06
Zn	90.53	113.66	24.18	2.64	18.01	2.67	0.14	0.14	1.95	1.80	0.14	0.14

All values presented in ppm (mg/l).

*N.D. not detected (detection limit: 0.01 ppm).

Results of leaching tests by the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)—ppm in wt

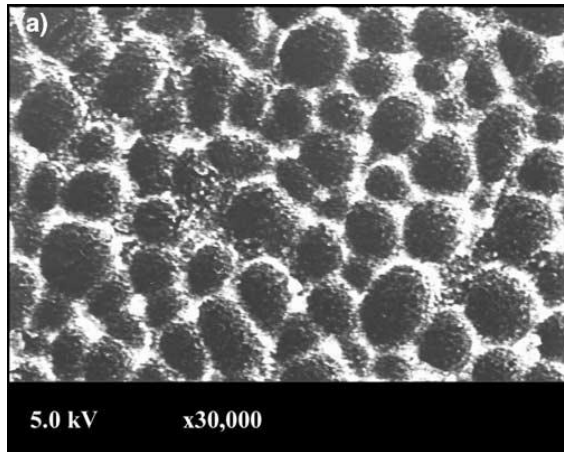
Heavy metals	Fly ash (as received)	Glass	Glass-ceramic	Korean regulatory standard (leachate)
Cd	25.490	N.D. ^a	0.035	0.1
Cr	0.030	N.D. ^a	0.004	2.0
Cu	24.020	0.009	0.030	3.0
Mn	1.630	0.129	0.040	10.0
Pb	9.740	0.068	0.151	1.0
Zn	362.100	2.150	0.847	5.0

^a Not detected (detection limit: Cd and Cr 0.003 ppm, Pb 0.009).

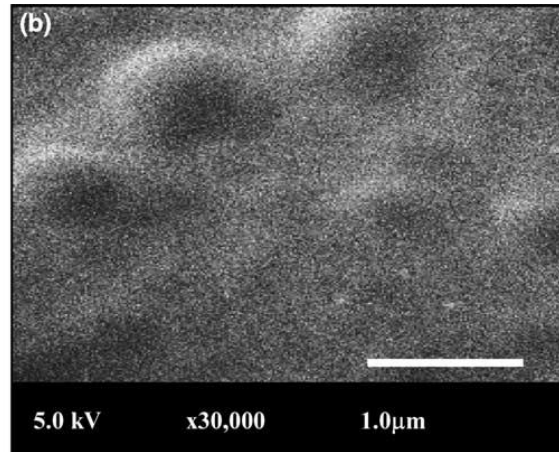
Park and Heo, 2004, 2005

Durabilité des verres de REFIOM

Park and Heo, 2004

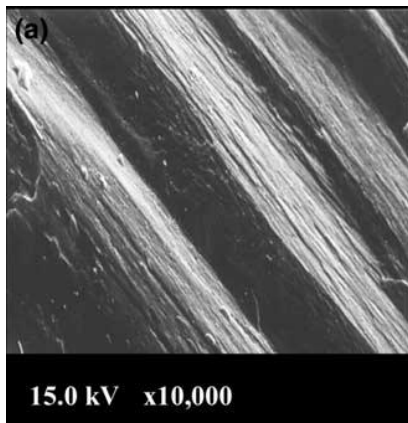


pH = 3

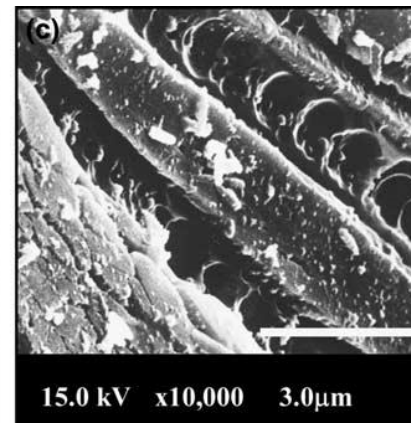
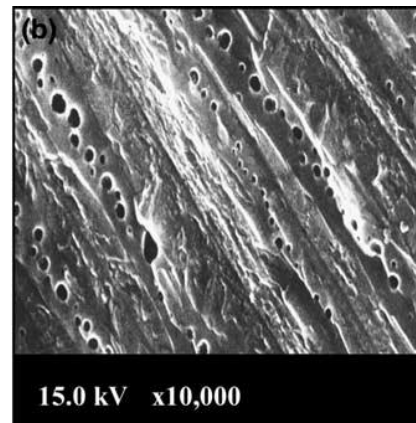


pH = 10

Surface de
verres de REFIOM
*surface plus rugueuse
avec pH = 3*



pH = 3



pH = 10

Surface de
vitrocéramiques
de REFIOM
*Corrosion plus forte
en conditions acides*

Durabilité des verres de REFIOM

Park and Heo, 2004

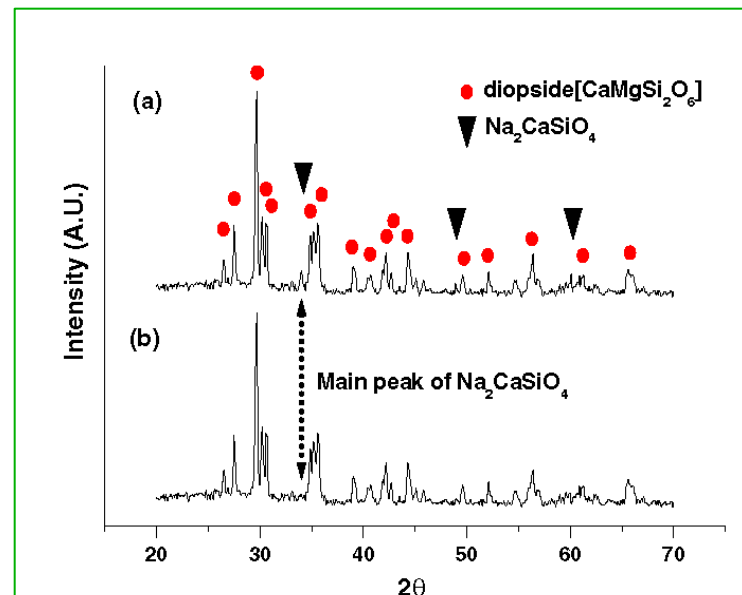
Changes in surface compositions after immersion in pH 3 and pH 10 solutions for 100 days (wt%)

Element	As-received	Fly ash glass		Fly ash glass-ceramic	
		pH 3	pH 10	pH 3	pH 10
Na	9.71	5.55	6.24	6.38	3.91
Mg	13.17	11.35	10.49	12.73	13.75
Al	8.89	6.88	7.70	6.22	4.29
Si	39.42	45.45	41.35	42.84	39.96
K	2.79	3.77	4.10	3.87	3.18
Ca	17.03	15.10	18.83	13.96	20.60
Ti	5.12	7.23	6.81	7.55	7.98
Fe	1.53	1.66	1.61	2.64	2.66
Zn	2.89	3.00	2.86	3.82	3.65

Oxygen concentration was not included.

All values in wt%.

*Pour la vitrocéramique,
la corrosion se ferait par
dissolution sélective d'un
composé ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$)*

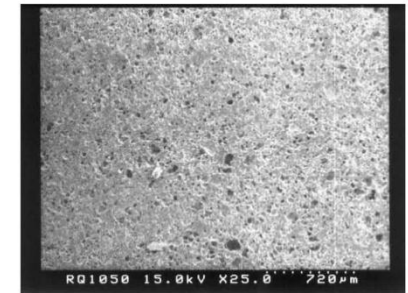


Altération des vitrocéramiques de REFIOM

Méthodologie

- ◆ Difficile de travailler sur déchets bruts (hétérogénéités, volatilisation, ...)
- ◆ Etudes préliminaires sur des « déchets synthétiques »
... basés sur la composition REFION + MIOM (d'après Cheng et al., 2007)

oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
m%	38,6	28,1	21,4	1,8	0,6	0,1	0,4	7,0



- ◆ Etudes préliminaires sur des vitrocéramiques de nucléation-croissance connues
... à base de zirconolite CaZrTi₂O₇ (cf Loiseau et al., 2004),
... à base de diopside CaMgSi₂O₆ (cf Barbieri et al. 2002, Qian et al., 2006)
- ◆ Etudes préliminaires sur des compositions avec PbO, PbO₂ et/ou CdO en excès
- ◆ Synthèses, micro-caractérisation , lixiviation



Eau pure 250 mL 96°C, 22 jours



Eau éthanoïque, rotation 360°, 20h

- Vitrocéramiques de diopside

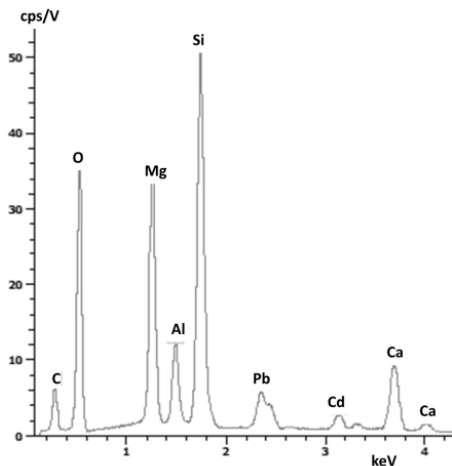
avec ajout de PbO, PbO₂, CdO, PbO+CdO

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
54,0	9,2	12,3	24,5

- Lixiviation dynamique en soxhlet ou test TCLP

Karnis and Gautron, 2009
Krausova et al., 2014

Verre

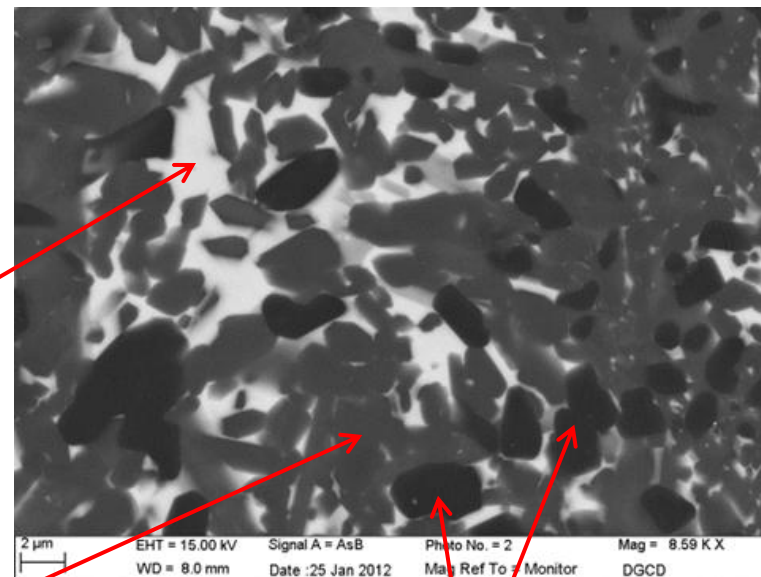


Matrice vitreuse
avec 52,4 m% PbO ; 3,2 m% CdO

$(Ca_{0,69}Cd_{0,1}Pb_{0,02}Mg_{0,1}Al_{0,09}) Mg (Si_{0,92}Al_{0,08})_2 O_6$
diopside avec 1,8 m% PbO ; 6,2 m% CdO

	Composition initiale	Après synthèse		
		cristaux	Matrice vitreuse	total
PbO	0,24g	9%	54%	63%
CdO	0,24g	29%	4%	33%

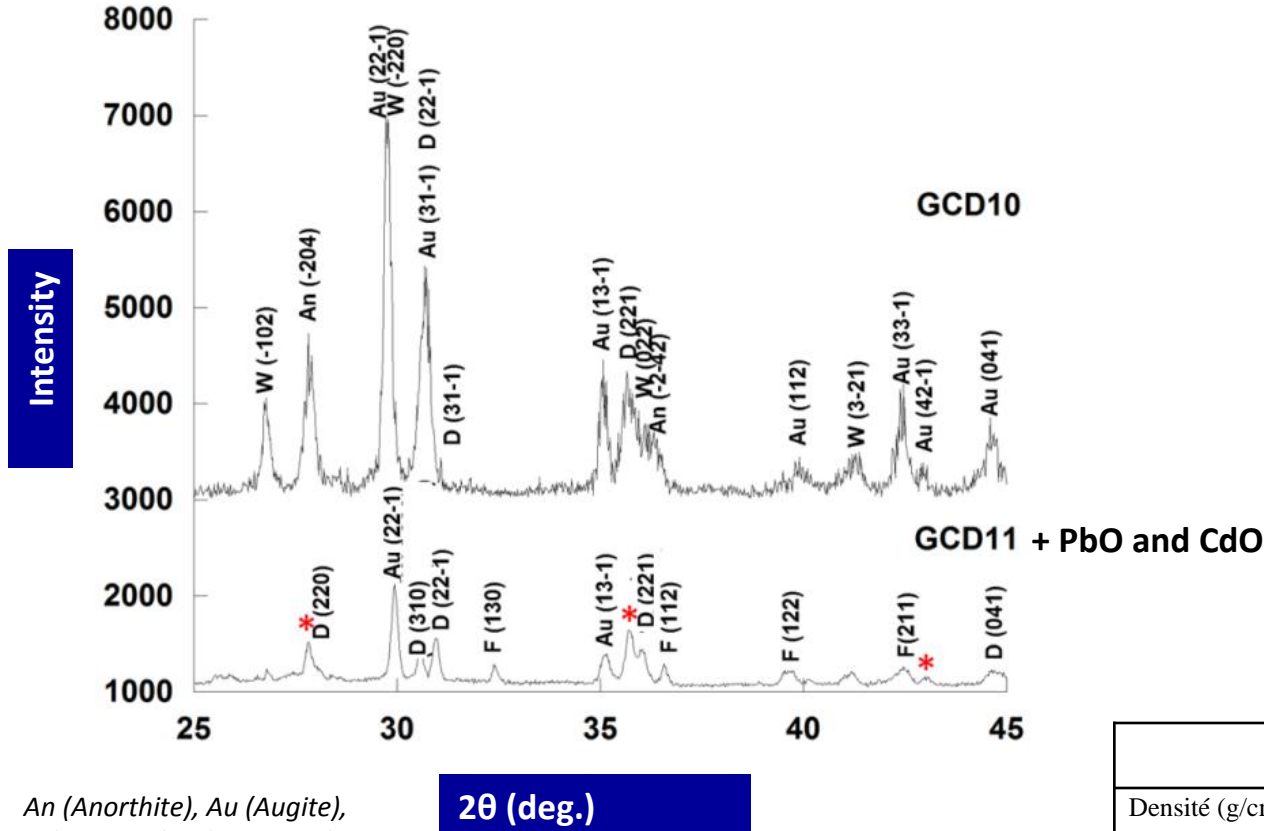
Vitrocéramique



$(Mg_{0,99}Cd_{0,01})_2(Si_{0,98}Al_{0,02})O_4$
forsterite avec 0,4 m% PbO ; 1,2 m% CdO

Krausova et al., 2014

Vitrocéramiques à base de diopside et de Pb ou Cd



An (Anorthite), Au (Augite),
 D (Diopside), F (Forsterite),
 W (Wollastonite)

	GCD10	GCD11	Béton
Densité (g/cm ³)	2,82	2,84	2,4
Porosité (%)	6,95	3,84	3-8,5
Absorption d'eau (%)	2,25	1,24	4,5-5,8
Dureté Mohs	6,5	6	3-6

Elément	Témoin	PbO	PbO ₂	CdO
Al	234	2423	1144	195
C	1370	3474	1295	869
Ca	930	2830	3149	2434
Cd	–	–	–	415 ± 13
Cr	–	–	–	69
Cu	19	48	9	27
Fe	36	18	31	305
K	352	367	583	975
Mg	682	627	694	1325
Mn	32	4	10	175
Ni	10	12	36	67
P	72	–	–	128
Pb	–	486 ± 43	539 ± 44	–
Si	4429	13595	4118	3165
Zn	15	48	54	11

Lixiviation Soxhlet

- Perte masse échantillons <1%

- Lixiviats : 0,06 % du CdO, 0,08% du PbO et 0,12% du PbO₂ présent au départ

1. concentrations en µg/L
2. (–) veut dire que la concentration est inférieure aux limites de détection de l'ICP-OES

Elément	Témoin	PbO	PbO ₂	CdO
Al	234	2423	1144	195
C	1370	3474	1295	869
Ca	930	2830	3149	2434
Cd	–	–	–	415 ± 13
Cr	–	–	–	69
Cu	19	48	9	27
Fe	36	18	31	305
K	352	367	583	975
Mg	682	627	694	1325
Mn	32	4	10	175
Ni	10	12	36	67
P	72	–	–	128
Pb	–	486 ± 43	539 ± 44	–
Si	4429	13595	4118	3165
Zn	15	48	54	11

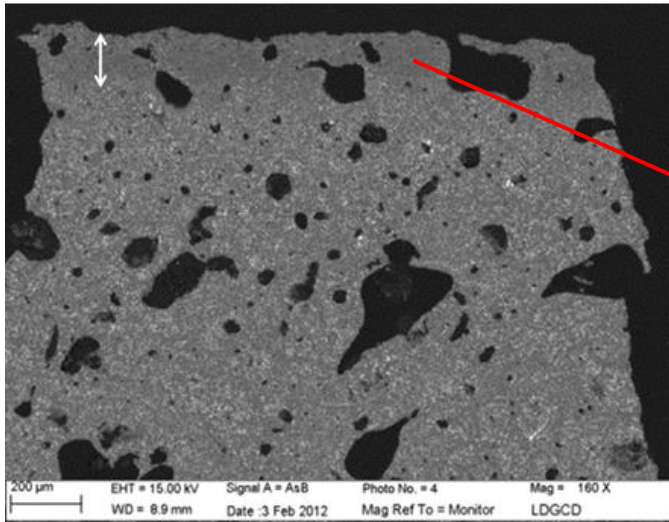
1. concentrations en µg/L
2. (–) veut dire que la concentration est inférieure aux limites de détection de l'ICP-OES

Lixiviation Soxhlet

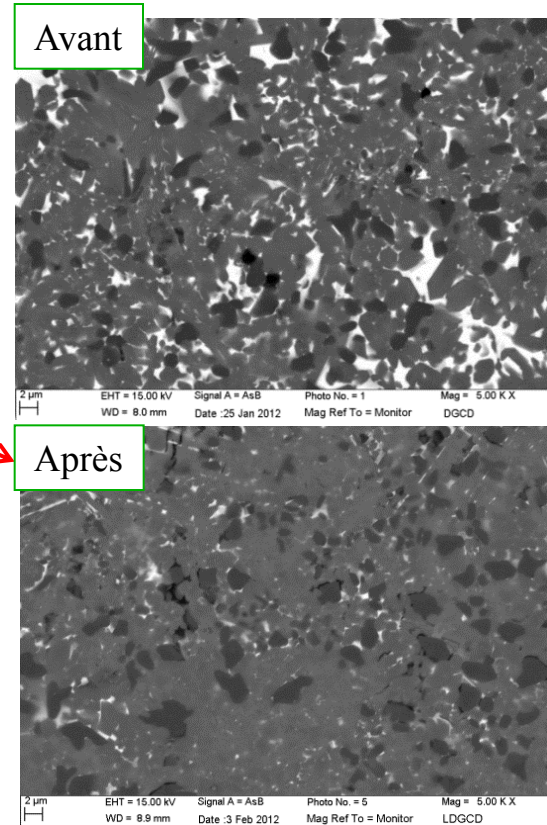
- Perte masse échantillons <1%
- Lixiviats : 0,06 % du CdO, 0,08% du PbO et 0,12% du PbO₂ présent au départ

Chou et al (2009) : 8,5 – 21,7 mg/L
 ≠ 0,5 mg/L dans cette étude

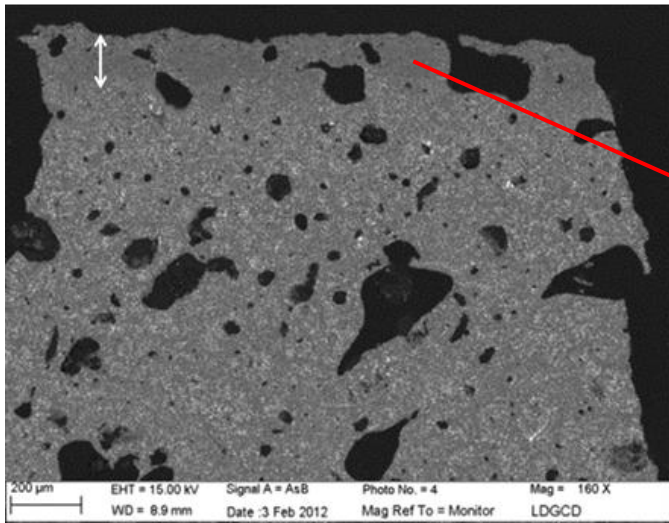
Lixiviation TCLP



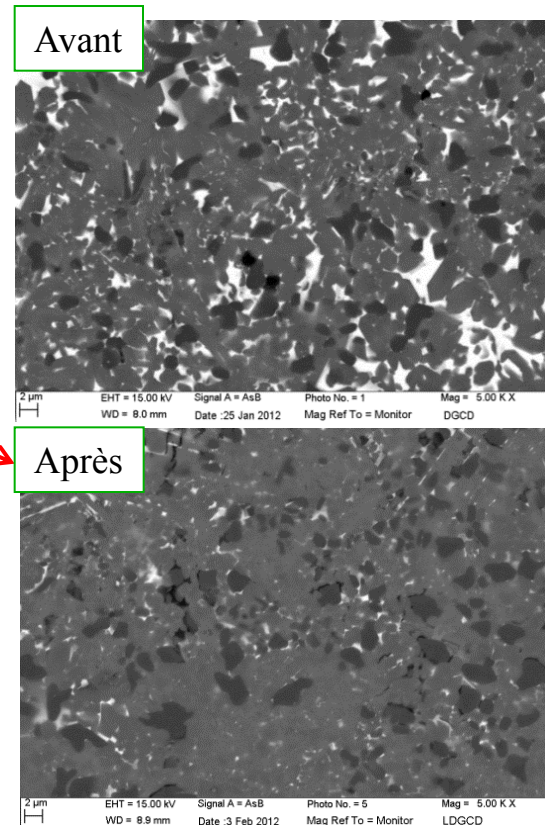
Zone
d'altération
~6 µm/h



Lixiviation TCLP



Zone
d'altération
~6 µm/h

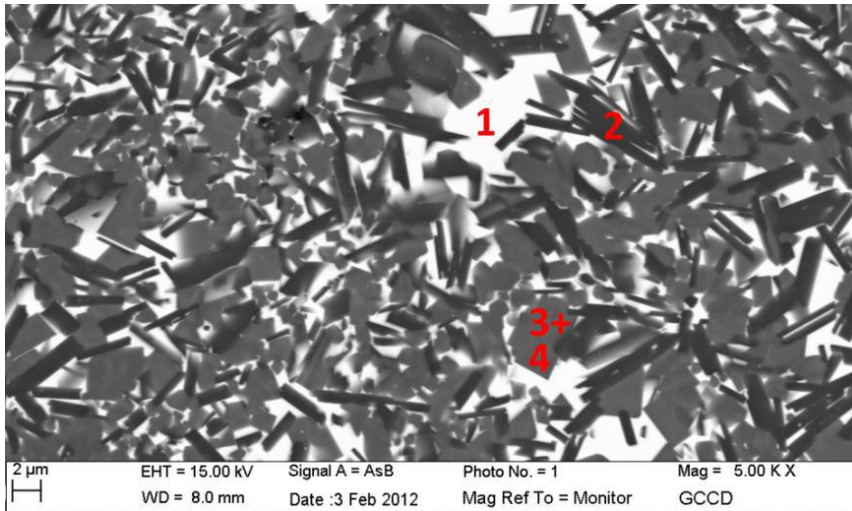


	Matrice amorphe			Diopside			Forsterite		
	avant TCLP	après TCLP	Δ%	avant TCLP	après TCLP	Δ%	avant TCLP	après TCLP	Δ%
PbO	52,43	31,34	-40,2	1,77	6,36	-	0,40	1,03	-
CdO	3,23	4,93	-	6,22	2,53	-59,3	0,19	1,52	-

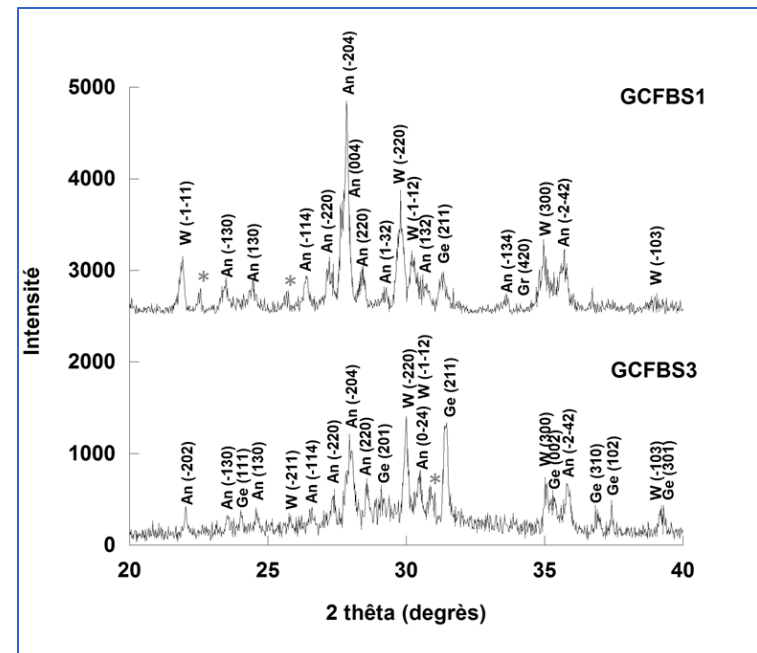
ppm	Cd	Pb
Limites TCLP	≤ 1,0	≤ 5,0
GCD11	N.D.	3,95

Vitrocéramiques de REFIOM + MIOM « synthétiques »

+ PbO + CdO



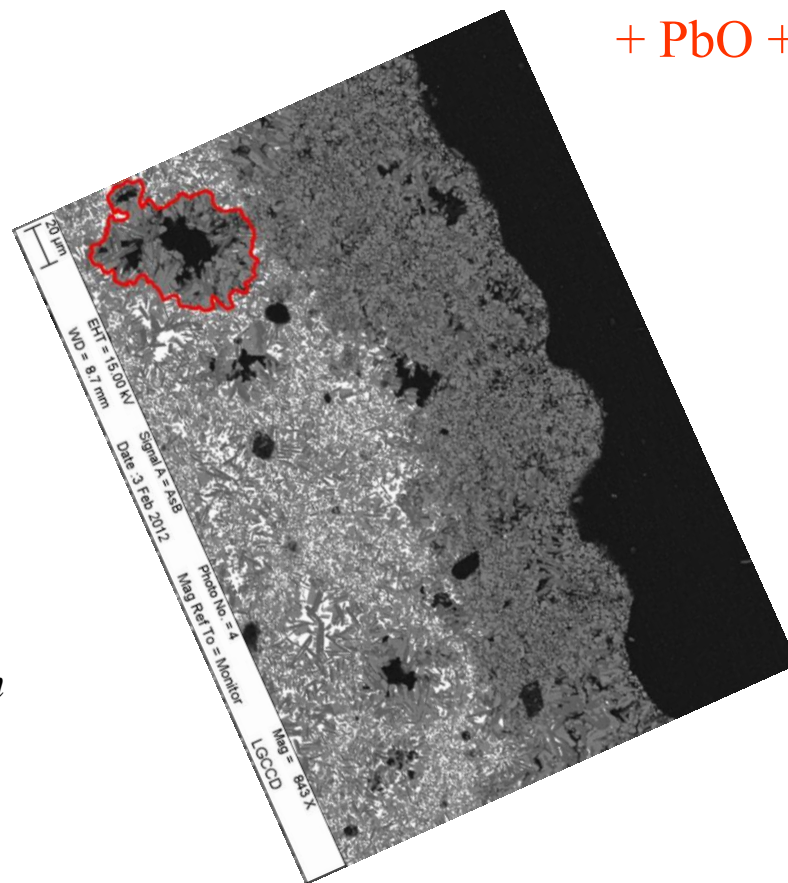
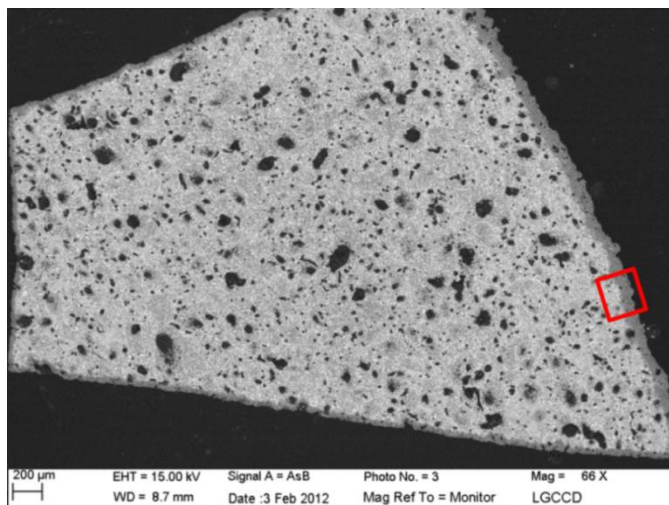
1. Matrice vitreuse (45 m% PbO ; 25 m% CdO)
2. Anorthite (4,5 m% PbO ; 2,5 m% CdO)
3. Wollastonite alumineuse (3,75 m% PbO ; 6,25 m% CdO)
4. Gehlenite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (4 m% PbO ; 8 m% CdO)



	Composition initiale	Après synthèse		
		cristaux	Matrice vitreuse	total
PbO	0,36g	22%	56%	78%
CdO	0,36g	31%	31%	62%

oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
m%	38,6	28,1	21,4	1,8	0,6	0,1	0,4	7,0

+ PbO + CdO



*Zone altérée épaisseur environ 100 µm
vitesse d'altération 5 µm/h*

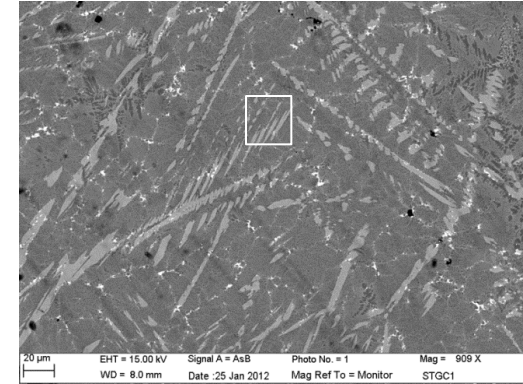
*NB: minéraux
très résistants*

ppm	Cd	Pb
Limites TCLP	≤ 1,0	≤ 5,0
GCFBS3	33,3	53,8

- ◆ Pb et Cd majoritairement incorporés dans la matrice vitreuse
- ◆ Matrice vitreuse peu résistante chimiquement (Pb et Cd relâchés au-delà des limites TCLP)

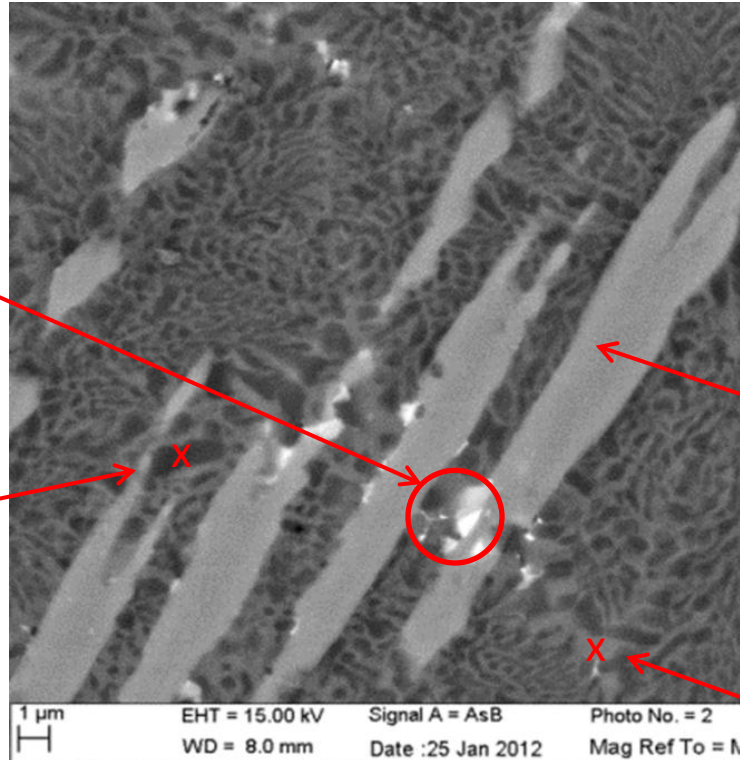
REFIOM / MIOM (50 / 50 en masse)

NB: Très peu voire pas de pertes par volatilisation

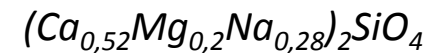


Matrice vitreuse ?
(4,5 wt% PbO)

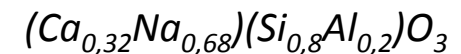
Grossulaire ?

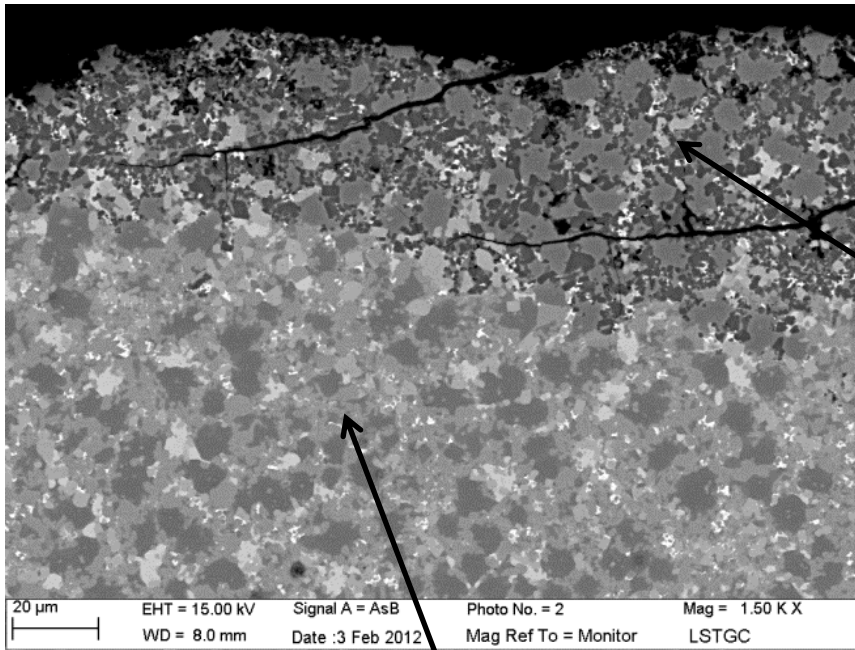


Larnite ?

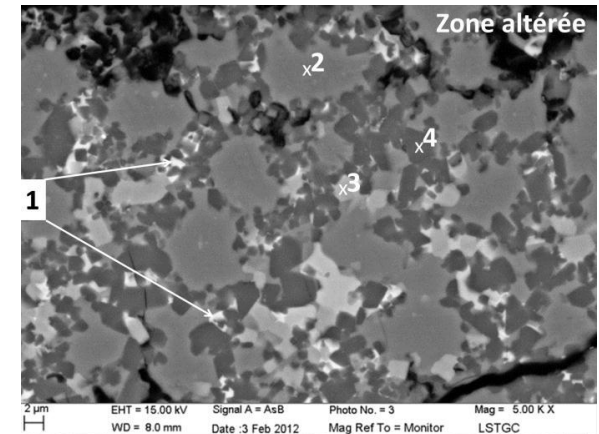


Wollastonite ?



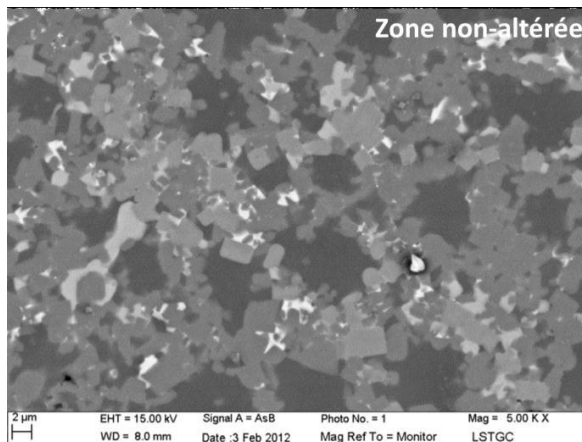


Vitesse d'altération de 1 à 2,5 $\mu\text{m}/\text{h}$



Zone altérée

Zone non altérée



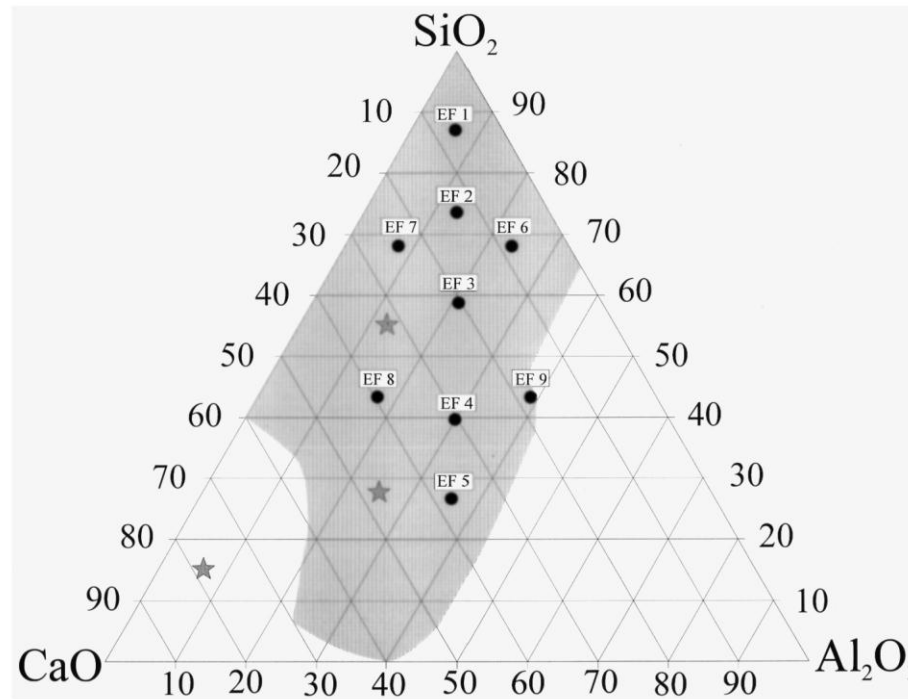
1. Matrice vitreuse (Ca, Ti, Si, Na, Mg, Al, O)
2. Wollastonite alumineuse
3. Larnite
4. Meililite

ppm	Cd	Pb
Limites TCLP	$\leq 1,0$	$\leq 5,0$
GCFBR8	N.D.	N.D.
REFIOM	0,6	13

- REFIOM et MIOM incorporés dans une vitrocéramique
- Pas de Cd ni Pb relâché, contrairement au REFIOM seul
- Vitrocéramique de MSWI bruts très résistante chimiquement

Conclusion et Perspectives

- Fabrication possible de verres et vitrocéramiques à base de déchets bruts



Panne et al., 1998

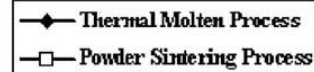
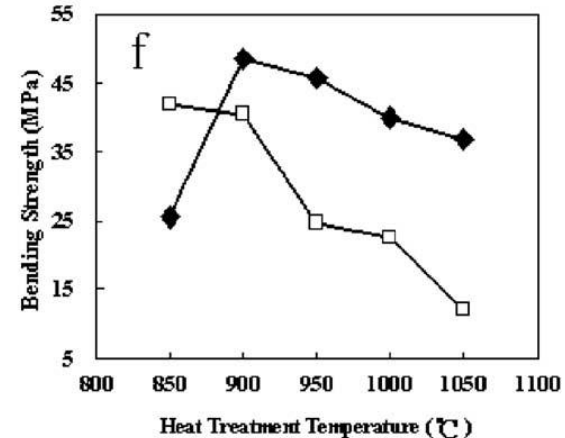
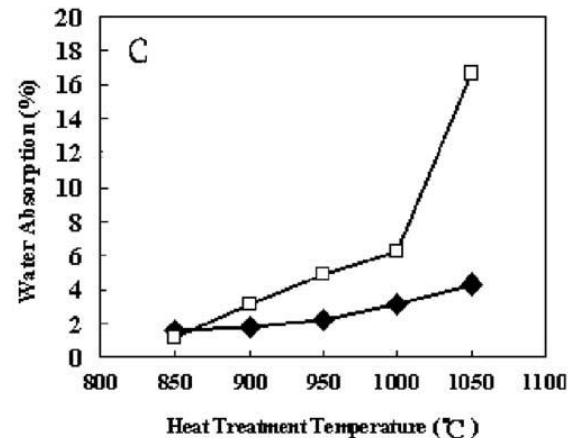
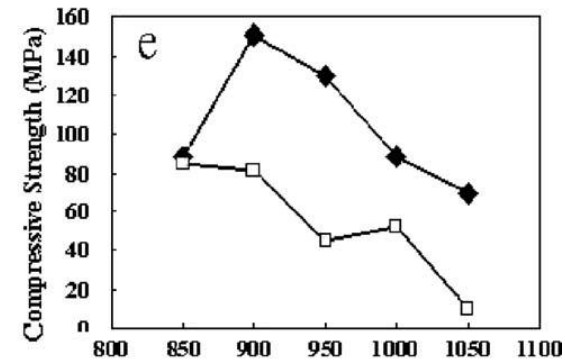
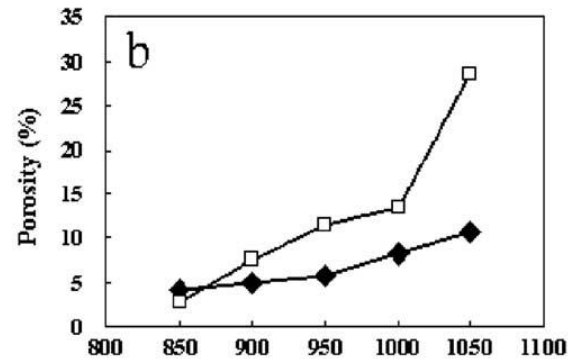
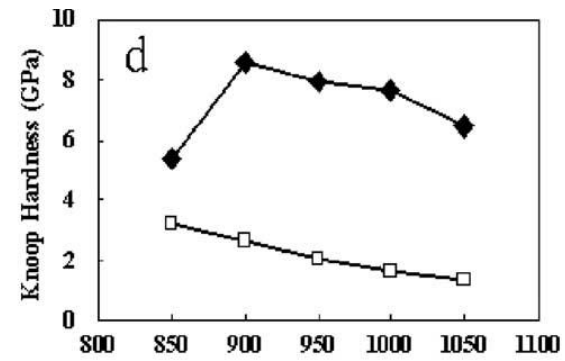
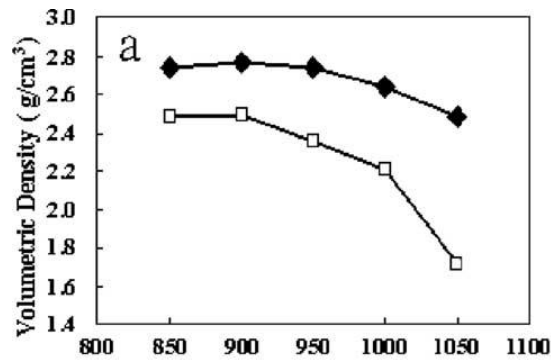
Composition of the vitrified fly ashes (EF 1–7) used for calibration and three typical bottom ashes (denoted with ★) from different batches (shaded area marks the composition of glasses and glass ceramics suitable for immobilization).

- Fabrication possible de verres et vitrocéramiques à base de déchets bruts
- Volatilisation relativement limitée et contrôlée
- Cd plutôt incorporé dans des minéraux (diopside ...)
- Pb plutôt présent dans la matrice vitreuse
- Relativement bonne résistance chimique des verres et vitrocéramiques de REFIOM

Powder
Sintering
Process

vs

Thermal
Molten
Process



Cheng and Chen, 2003

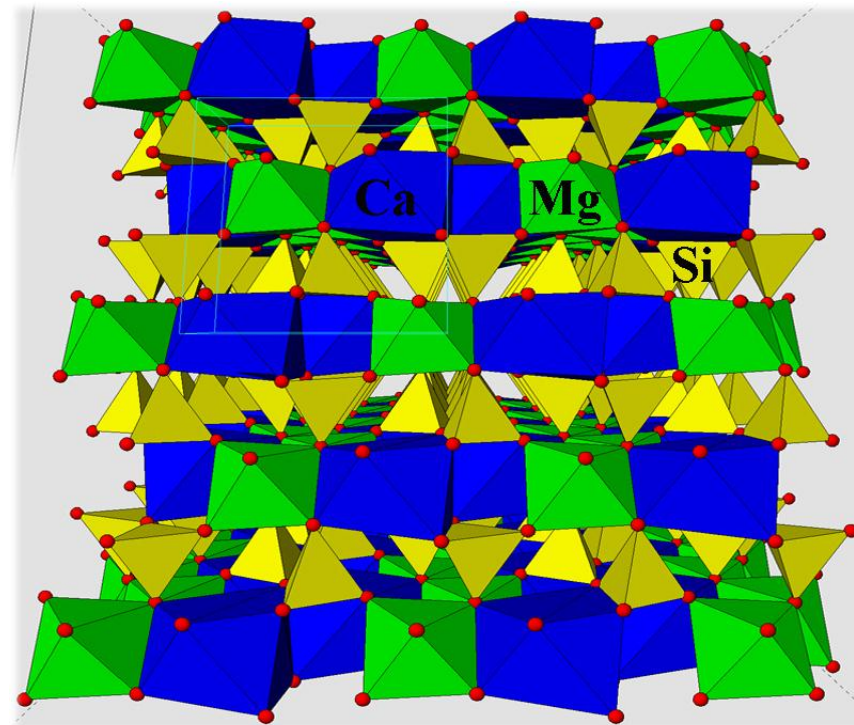
- Diminuer le coût de fabrication (verres et vitrocéramiques)
ajouter calcin ... diminuer énergie utilisée
- Améliorer la résistance chimique
ajout de MIOM ... stabilisation, effet sur la durabilité
- Mieux connaître les rôles de Pb et Cd dans des verres, en
température in situ, pendant la nucléation et croissance ...
- Systématique de lixiviation (TCLP, soxhlet):
caractériser les couches et mécanismes d'altération
- Combiner les sollicitations: chimique, mécanique ...
corrosion sous contrainte

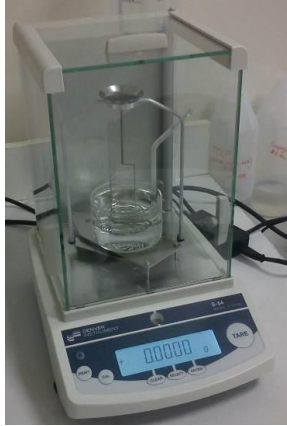
Applications of MSWI ashes.

Type	Application	Composition%	Country	Authors
BA	Aggregate in concrete	up to 50%	France	[100]
		replace up to 15% of		
BA	Aggregate in concrete	cement	Slovenia	[101]
BA	Road base		Spain	[39]
BA	Adsorbent for dyes		India	[29]
BA	Concrete		Italy	[102]
Mixed ash	Cement clinker	up to 50%	Portugal	[103]
Mixed ash	Cement clinker	44%	Japan	[31]
Mixed ash	Cement clinker	15%	Taiwan	[30]
Mixed ash	Cement clinker	1.75% FA 3.5% BA	Taiwan	[24]
Mixed ash	Aggregate in concrete		Spain	[27]
FA	Concrete	50%	France	[104]
FA	Eco cement	50%	Japan	[105]
FA	Ceramic tile		China	[26]
	Binder for stabilizing			
FA	sludge	45%	China	[32]
		75% FA, 20% SiO ₂ ,		
FA	Glass ceramic	5% MgO, 2% TiO ₂	Korea	[106]
FA	Glass ceramic (low melting temperature)		China	[28]
		replace up to 30% of		
FA	Cement clinker	raw material	China	[107]
FA	Blended cement	up to 45%	UK	[108]

Lam et al. (2010) Use of Incineration MSW ash: a review. Sustainability, 2, 1943-1968.

Sa structure consiste en un assemblage de couches successives de tétraèdres SiO_4 et d'atomes Ca et Mg (plus volumineux que Si) comme illustré sur la figure 2.7. Le calcium est l'atome qui est en coordination la plus élevée avec 8 atomes comme plus proches voisins, tandis que le magnésium et le silicium ont respectivement des coordinences de 6 et de 4.





$$P = (W2 - W3) / (W2 - W1) \times 100$$

$$A = (W2 - W3) / W3 \times 100$$

a- Electronic densimeter SD 200L; b- balance S-64 de Denver Instrument

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 ($W1$) et sa masse hors de l'eau ($W2$). L'échantillon est ensuite placé en étuve pendant 24 heures à 100°C afin d'obtenir un matériau parfaitement sec avec une masse stable ($W3$). La porosité et le coefficient d'absorption sont calculés respectivement à l'aide des équations suivantes :

L'observation des pores a été mise en oeuvre 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).

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.

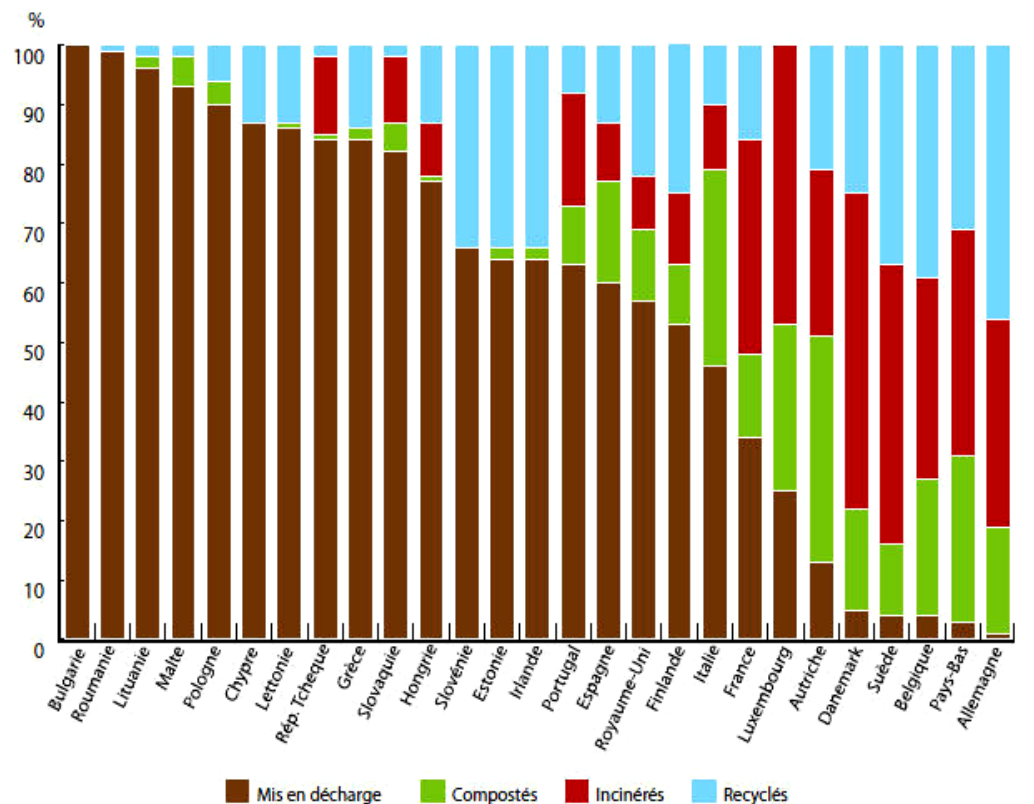
A : la distribution granulométrique en pourcentage de volume ; B : la distribution granulométrique en pourcentage volumique cumulés

Enjeux Environnementaux

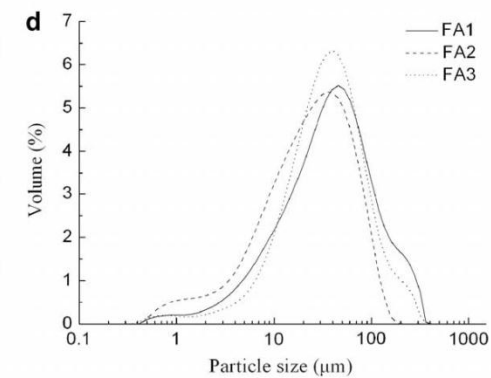
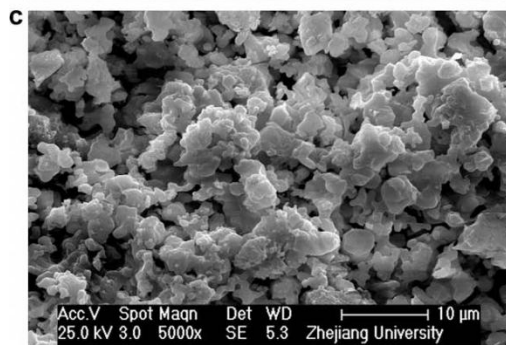
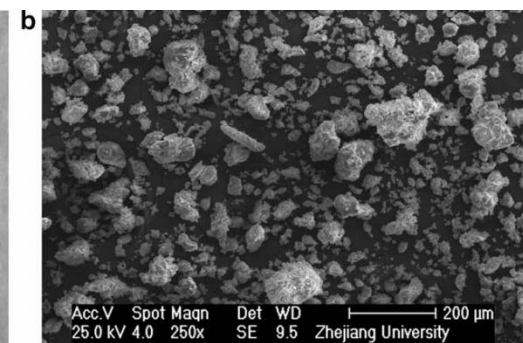
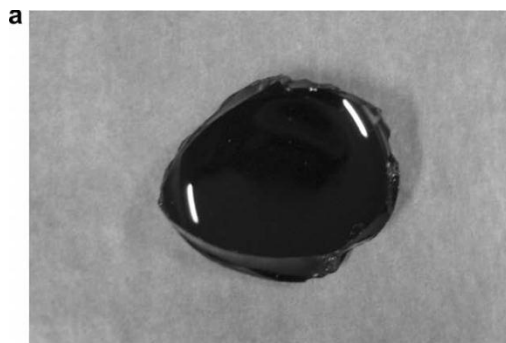
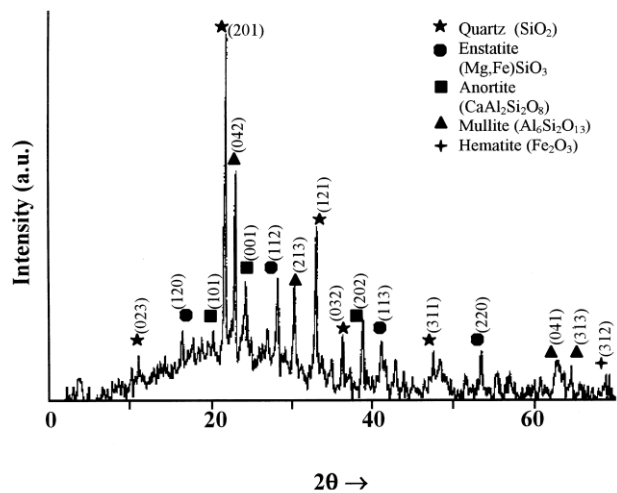
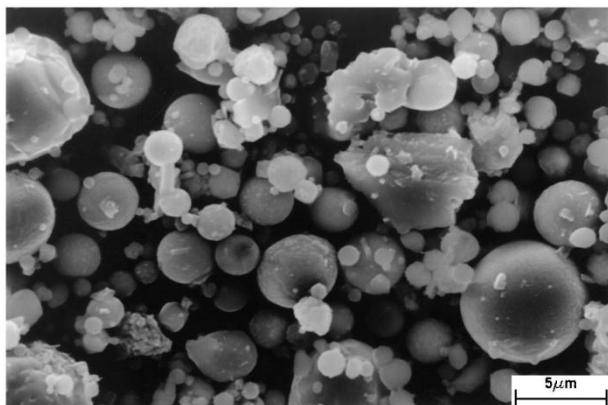
◆ Gestion et Traitement des Déchets

Les méthodes de traitement en Europe

Méthodes de traitement des déchets municipaux - UE27 en 2007



Source Office statistique des communautés européennes (EUROSTAT).



Volatilisation lors de la Vitrification

- ◆ Très peu évoquée ou commentée dans les études et rapports
- ◆ Risque de pertes importantes lors de la Vitrification des déchets bruts type REFIOM
- ◆ Cas de vitrification par torche à plasma (Wang et al., 2009, 2010) ...
 - « ... Cd, Zn and Pb in the fly ash were visibly volatilized during the thermal process ... »
 - « ... Chloride in fly ash could accelerate the volatilization of heavy metals ... »
 - « ... to inhibit the volatilization of heavy metals, the treatment time must be shortened as far as possible ... »

Vitrification de REFIOM: process industriels (?)

- ◆ Expérience industrielle en Suède et Finlande: VITROARC®
Vitrification par torche à plasma
Problème de « relâchement » d'antimoine dans les expériences de lixiviation
Pas d'application possible dans le secteur de la construction ...

- ◆ Expérience française près de Bordeaux: société EUROPLASMA
Projet Vivaldi: vitrification possible de 7 tonnes de cendres par jour
Vitrifiat avec statut de déchet non dangereux
Évaluation technique et économique en 2004 par l'ADEME:
Déchet dangereux transformé en matériau utilisable
Coût élevé: 520 €/ tonne (coût stockage stable en ISDD: 200-250 € / tonne)



Coulée de vitrifiat
en sortie de four
(Source Europlasma)

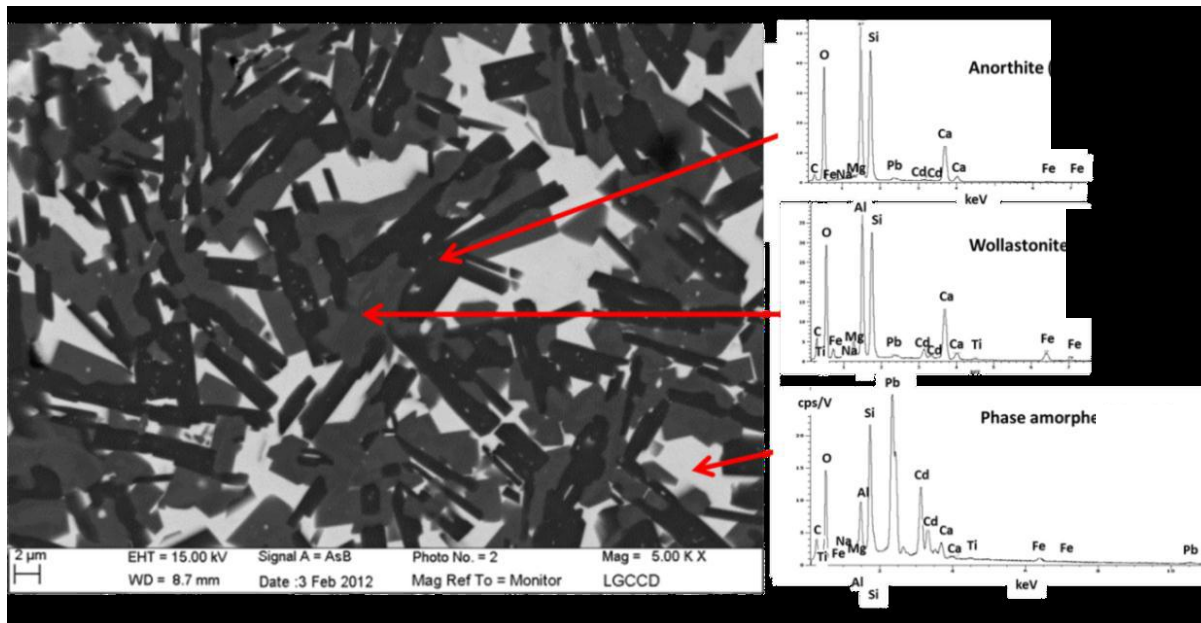
- ◆ Vitrification par creuset froid: expérimentation CEA
Chauffage avec inducteur (courant de Foucault)
Vitrification de REFIOM chargés en chlorures
Récupération de métaux possible mais coût énergétique très élevé



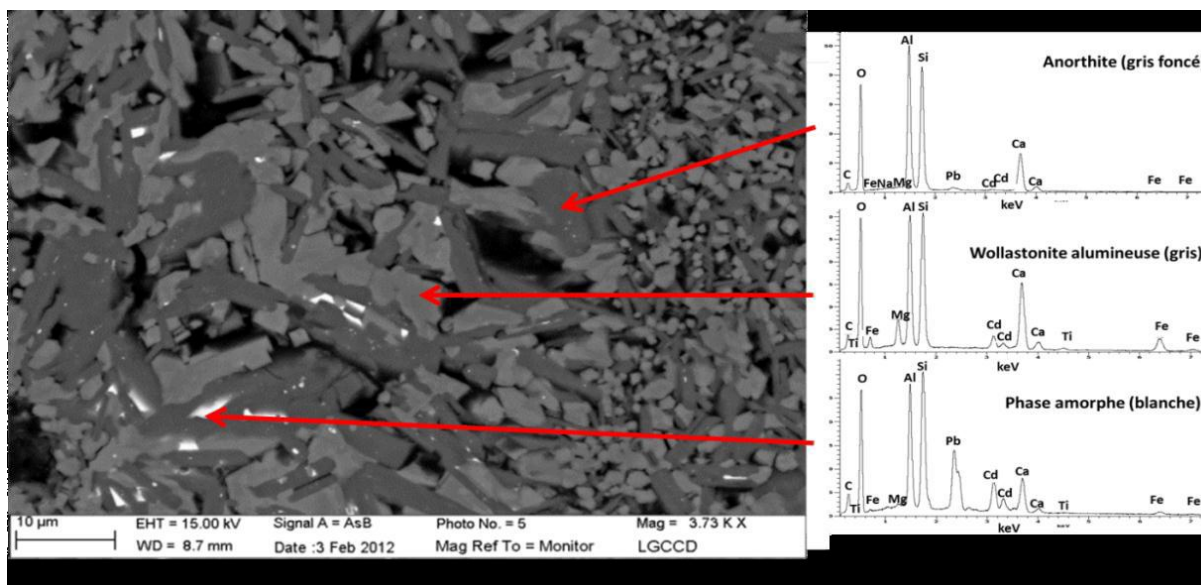
Four de vitrification
par creuset froid
(source CEA)

Vitrocéramiques
REFIOM + MIOM
« synthétiques »

+ PbO + CdO



Zone
non
altérée



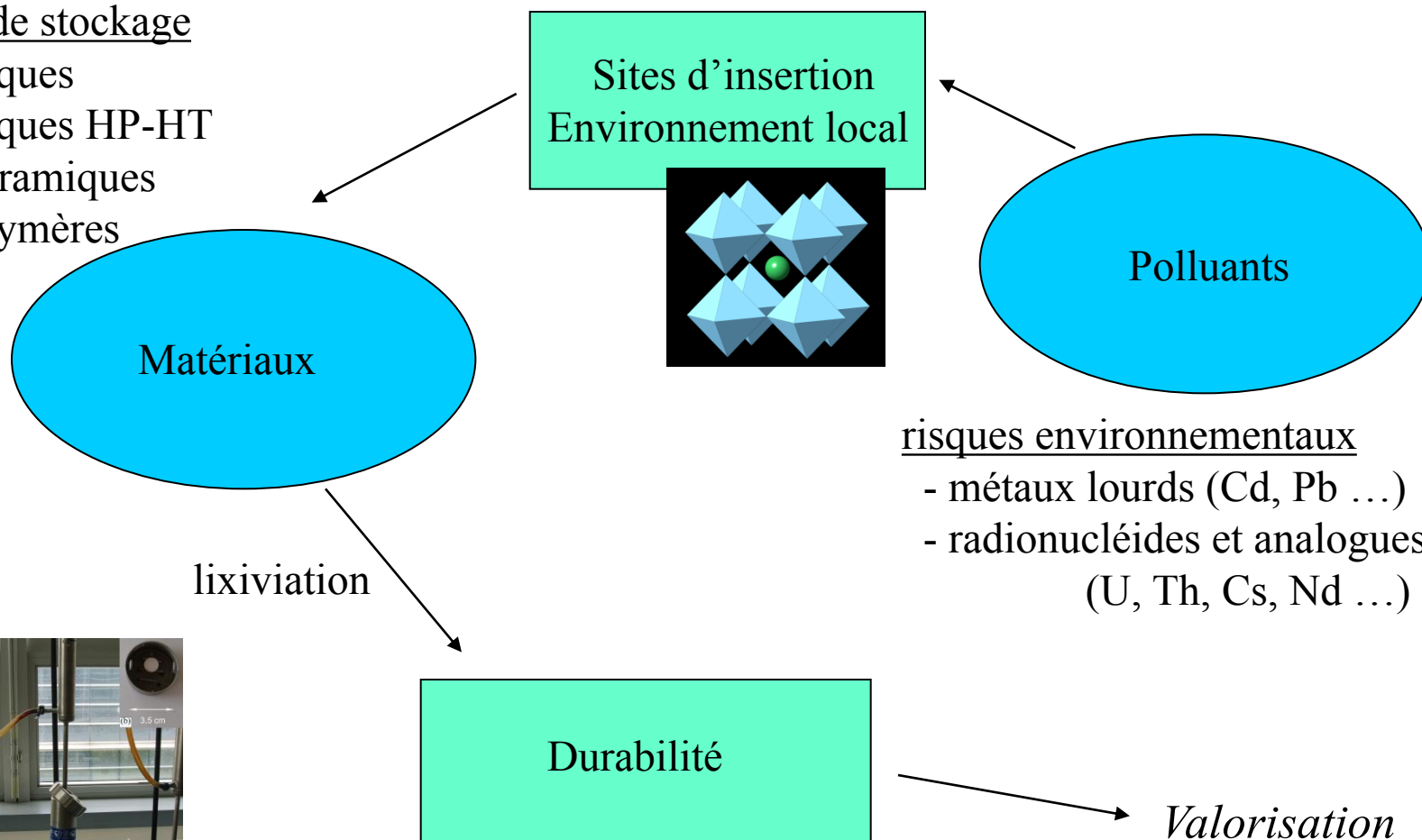
Zone
altérée

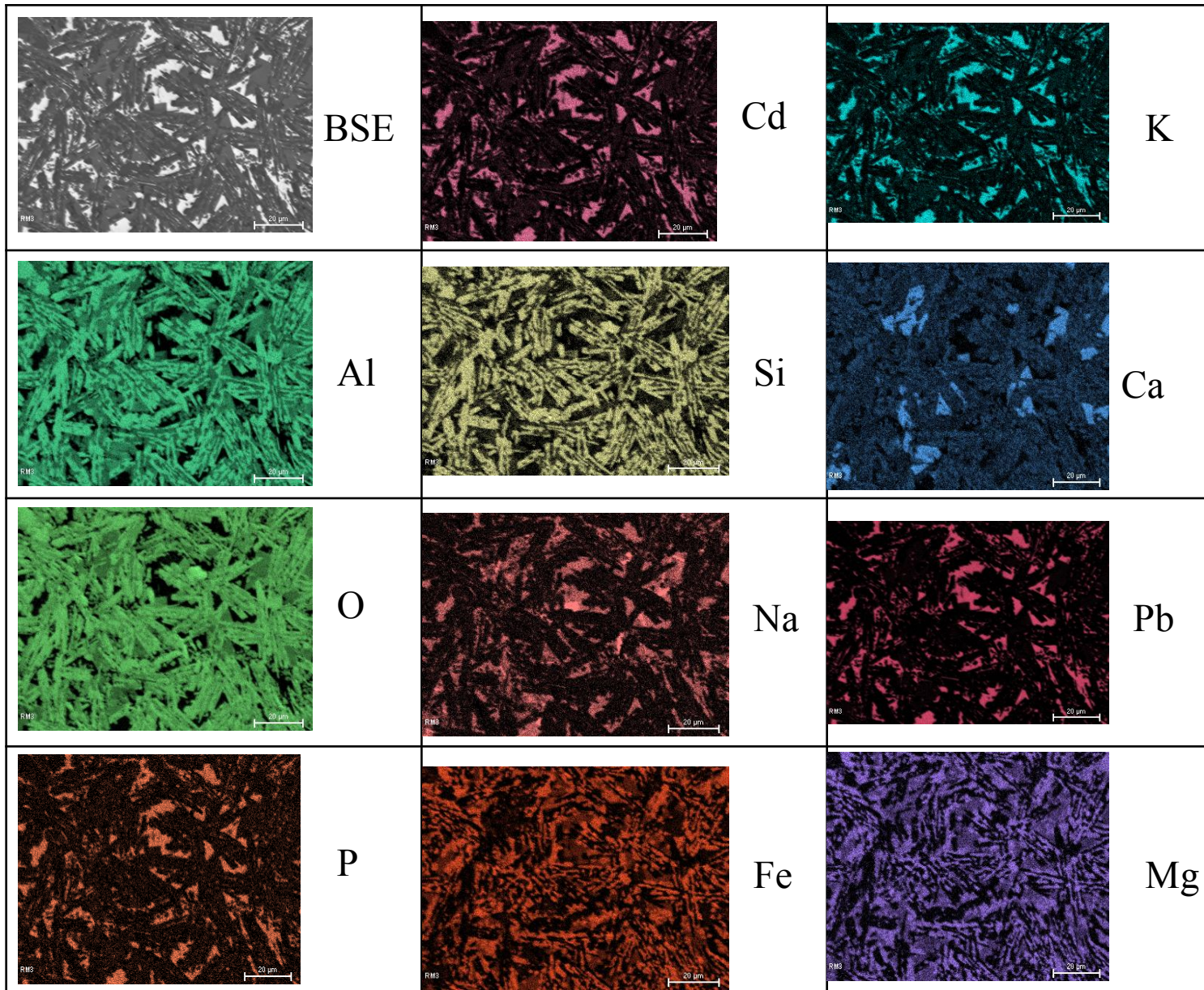
	Composition initiale	Après synthèse			Lixiviation – zone non altérée			Lixiviation – zone altérée		
		cristaux	Matrice vitreuse	total	cristaux	Matrice vitreuse	total	cristaux	Matrice vitreuse	total
PbO	0,36g	22%	56%	78%	8,5%	58,5%	67%	28%	33%	61%
CdO	0,36g	31%	31%	62%	22%	31%	53%	28%	20%	48%

Relation Matériaux - Polluants

matrices de stockage

- céramiques
- céramiques HP-HT
- vitrocéramiques
- géopolymères
- verres





Carto
Éch.
RM#3

