

Vaporisation et/ou stabilisation de métaux lourds au cours du traitement thermique de déchet : cas des déchets ménagers solides et des boues de dragage

Daniel Gauthier^o, Souhila Kribi*, Blandine Bourmonville*, Sandrine Bailliez*, Stéphane Abanades^o, Ange Nzihou*, Patrick Sharrock[#] et Gilles Flamant^o

^o Laboratoire procédés, matériaux, et énergie solaire (PROMES-CNRS), 7, rue du Four-Solaire, Odeillo, F-66120 Font-Romeu, France

* RAPSODEE-CNRS-EMAC, Campus Jarlard, F-81013 Albi Cédex 9, France

LCBM, Université Paul-Sabatier, avenue Georges-Pompidou, 81104 Castres, France

Pour toute correspondance : ange.nzihou@enstimac.fr ; tél. : +33 5 63 49 32 22, fax : +33 5 63 49 30 99

Résumé

La maîtrise des émissions de métaux lourds (ML) est un des problèmes majeurs qui se posent aux opérateurs des UIOM pour réduire l'impact environnemental des incinérateurs puis des déchets ultimes.

Nos équipes développent deux approches complémentaires autour de la vaporisation des métaux et de leur stabilisation. Dans la première approche, après avoir caractérisé les résidus ultimes, nous avons développé une étude thermodynamique et expérimentale du comportement des ML dans les procédés de combustion et incinération. Nous avons développé une méthode générale (méthode inverse) permettant d'identifier la cinétique de vaporisation des métaux à partir de l'analyse en ligne des fumées d'incinérateur. La deuxième approche s'intéresse à la stabilisation par les orthophosphates des ML contenus dans les cendres volantes et dans les matériaux de dragage. La technique consiste en un traitement chimique suivi d'un frittage, qui limitent la vaporisation et réduisent la lixivabilité des ML.

Ces connaissances scientifiques doivent aider à une meilleure maîtrise des traitements thermiques de déchets pollués et une meilleure valorisation matière des résidus.

Mots-clés

Métaux lourds, incinération de déchets, cinétique de vaporisation, stabilisation, lixiviation, orthophosphate

Abstract

The fate of heavy metals is one of the main problems that operators of solid waste incineration plants have to deal with to reduce the overall environmental impact of the plant and of the ultimate residue. The question is : should the process conditions avoid toxic metal vaporisation, thus increasing their concentration in bottom ash ? Or, on the contrary, should they favour metal release in combustion gases, thus requiring the highest performance air pollution control (APC) systems and stabilising materials?

In order to examine the industrial impact of these two possibilities, we are currently developing two complementary approaches. The first one is concerned with the fate of heavy metals in incineration of municipal wastes and sludge, and coal combustion.

We characterised physico-chemically the ultimate residues, and we developed a complete thermodynamic and experimental study of the behaviour of heavy metals in waste incinerators and coal combustors. We developed a general method (inverse method) to identify the kinetics of vaporisation of heavy metals from the on-line analysis of the exhaust gas of solid waste incineration. The second approach deals with the transformation of heavy metals contained in fly ash and dredged materials into phosphate components, using orthophosphate as stabilising agent. The technique involves a chemical treatment followed by a thermal treatment (sintering), that reduce the leachability of heavy metals. Better knowledge of thermal treatment of polluted wastes should lead to safer processes and residue reuse opportunities.

Introduction

Les procédés d'incinération se développent pour deux raisons principales : ils réduisent la masse et le volume du déchet tout en produisant de l'énergie. Ils sont mis en œuvre pour éliminer aussi bien les déchets ménagers, les déchets hospitaliers, les boues urbaines que les déchets industriels. Afin de réduire l'impact environnemental de ces unités de traitement de déchets, les opérateurs s'intéressent au sort des métaux lourds (ML) à la fois dans l'unité elle-même et dans les déchets ultimes qu'elle génère. En effet, les ML, présents en quantité plus ou moins faible dans certains déchets et résidus de procédés thermiques, contribuent à la toxicité aussi bien pour l'environnement que pour l'homme. Dans certains cas, la toxicité peut résulter également de la présence de matières organiques. D'ailleurs, les opérateurs des centrales à charbon ont des problèmes similaires. Les métaux contenus dans les déchets sont introduits dans la chambre de combustion sous de nombreuses formes physiques et chimiques. Au cours de l'incinération, ils sont libérés de leur matrice, partiellement vaporisés, transformés et concentrés dans les différents déchets ultimes — mâchefers, REFIOM — et dans les fumées émises, sources potentielles de pollution.

La loi impose une stabilisation de ces déchets avant leur mise en décharge ou une éventuelle valorisation. La partition des ML dans les différents résidus dépend de la composition du déchet, des propriétés physico-chimiques de métaux et des composés métalliques, et des conditions opératoires (Brunner et Monch, 1986). Ainsi, le problème à résoudre est : faut-il des conditions opératoires du procédé qui évitent la vaporisation des métaux, donc qui conservent leur concentration dans les mâchefers ? Ou bien faut-il au contraire qu'elles favorisent le largage des métaux dans les fumées, en association avec les meilleurs traitements de fumées et des stabilisants ? C'est là un problème environnemental et économique important puisque les rejets de métaux lourds sont strictement contrôlés, et que les normes risquent de devenir encore plus sévères dans le futur.

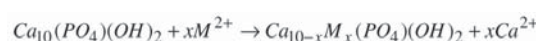
Afin de permettre aux opérateurs de choisir parmi ces deux possibilités, nos équipes développent deux approches complémentaires concernant respectivement le largage des métaux lourds et leur stabilisation dans les résidus ultimes. Dans la première approche, nous nous intéressons à la dispersion des métaux lourds dans les procédés d'incinération des boues et déchets et de combustion de charbon. Nous avons caractérisé les résidus ultimes, puis nous avons étudié le comportement des ML dans les procédés de combustion et incinération, sur les plans thermodynamique et expérimental. Plus récemment, nous avons développé une méthode générale (méthode inverse) pour identifier la cinétique de vaporisation des métaux et étudier l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique. La méthode met en jeu l'analyse en ligne des fumées d'incinérateur et un modèle de réacteur. La méthode a été validée sur un réacteur de laboratoire à lit fluidisé, avec des déchets modèles à matrice minérale chargée en ML (Cd, Pb et Zn), puis mise en œuvre sur des matrices organiques et des déchets proches de la réalité. L'analyse en ligne donne la dynamique de vaporisation du métal, et des lois cinétiques seront déduites de ces profils de vitesse de vaporisation.

Dans la deuxième approche, nous nous intéressons à la stabilisation par les orthophosphates des métaux lourds contenus dans les cendres volantes, les boues de dragage et les résidus divers de l'activité industrielle et humaine chargées en métaux lourds. La technique met en jeu un traitement chimique suivi d'un traitement thermique (frittage), qui réduisent la lixivilité des métaux lourds. Le frittage stabilise les métaux dans des phosphates métalliques, ce qui les rend moins toxiques et permet d'envisager leur valorisation. En effet, l'anion orthophosphate peut se combiner avec plus de 30 éléments pour donner plus de 300 minéraux existant à l'état naturel, et les phosphates métalliques sont fréquemment rencontrés dans la nature dans des assemblages minéraux, aussi bien dans la gangue de minerais, les sols, les sédiments et autres lits phosphatiques. Clairement, ces espèces sont très stables sur des temps géologiques. Le procédé forme des nouvelles phases minérales de très faible solubilité et de forte stabilité géochimique.

L'opération de stabilisation consiste à réduire ou à éliminer le caractère polluant des déchets en immobilisant les ML dans une matrice solide. Les ML sont retenus chimiquement et pas seulement physiquement par enrobage. Le risque de dispersion des polluants dans l'environnement, principalement par solubilisation, est alors limité au maximum.

Les résidus traités expérimentalement (cendres volantes ou boues de dragage) sont sous forme solide ou pâteuse et l'agent stabilisant (acide phosphorique) est apporté sous forme liquide (Bournonville, 2002 ; Kribi, 2005). D'autres configurations ont également été étudiées dans notre équipe. Il s'agit de la capture des ML contenus en phase liquide (Bailliez, 2003), ou en phase gazeuse (Verwilghen, 2006), par un adsorbant solide phosphocalcique. Ces différentes approches et configurations permettent de bien comprendre le processus de stabilisation des ML par des phosphates. La démarche générale vise l'optimisation des procédés mettant en œuvre ces solides complexes sous contrainte énergétique, économique et environnementale.

Parmi les structures les plus stables dans lesquelles les métaux lourds peuvent être fixés, il y a les phosphates de type apatite de formule générique $M_{10}(PO_4)_6(Y)_2$, où M est généralement un métal divalent et Y des anions de type Cl⁻, OH⁻, F⁻ ou encore CO₃²⁻ (Elliott, 1994). Nous avons choisi les phosphates à cause de leur stabilité chimique en environnement géologique, leur stabilité thermique et leur forte capacité de fixation d'espèces chimiques. Dans nos travaux, les phosphates utilisés sont des hydroxyapatites synthétiques, des minerais ou encore des mélanges Ca(OH)₂ - H₃PO₄. Ces phosphates, dans des milieux aqueux, réagissent souvent avec les ML par une réaction d'échange avec le calcium comme décrite dans l'équation suivante :



où M est le métal lourd fixé par incorporation.

Cette approche échange d'ions est une simplification de ce qui se passe en réalité. En effet, la substitution peut également concerner des métaux monovalents et trivalents, de même qu'elle peut se faire au niveau du OH⁻. D'autres mécanismes décrivant l'inclusion des ML dans les matrices d'apatites sont parus dans la littérature (Ma *et al.*, 1995 ; Laperche *et al.*, 1996 ; Crannell *et al.*, 2000 ; McGowen *et al.*, 2001 ; Mavropoulos *et al.*, 2004).

Les deux approches sont complémentaires en ce qui concerne l'aspect revalorisation des résidus de combustion. Dans le premier cas, la diminution de la teneur en ML est liée au départ de la fraction vaporisable, ce qui rend le résidu moins contaminé. Dans le second cas, les ML sont conservés dans le résidu sous une forme agglomérée et chimiquement moins disponible pour l'environnement. Dans les deux cas, une température élevée assure une destruction de la matière organique et la formation de phases minérales densifiées. Ces solides, calcinés, frittés ou vitrifiés ne ressemblent en rien aux poussières, cendres volantes ou boues d'origine ; dans un esprit de conservation des ressources et de développement durable, ils devraient être sérieusement étudiés en tant que « matières premières secondaires » (MPS).

Etude thermodynamique

L'objectif de cette étude était de savoir si la spéciation des métaux prévue par la thermodynamique peut expliquer la partition observée expérimentalement dans les incinérateurs. La partition de différents ML a été calculée dans un système bien défini de composition identique à celle d'un déchet ménager (Abanades *et al.*, 2002a). Cette analyse était basée sur la spéciation des ML en différents composés métalliques, pour différentes conditions d'incinération.

Malgré plusieurs hypothèses limitatrices (système fermé, procédés physiques et phénomènes de mélange négligés), l'approche à l'équilibre est un outil intéressant pour déterminer les réactions chimiques et les espèces possibles impliquant les ML, et pour prédire le sort des ML dans les procédés d'incinération de déchets et de combustion de charbon (Frandsen *et al.*, 1994 ; Durlak *et al.*, 1997 ; Owens *et al.*, 1994 ; Yan *et al.*, 1999).

Méthode de calcul d'équilibre

Un déchet en combustion constitue un système multiphasique à plusieurs composants. Afin d'identifier les espèces dominantes pour chaque élément, la méthode de minimisation de l'énergie libre totale de Gibbs a été utilisée pour calculer l'équilibre thermodynamique. La méthode des potentiels d'éléments chimiques combinée aux contraintes de population d'atomes a été appliquée à l'aide du logiciel GEMINI (Cheynet, 1988).

Définition du système et conditions de calcul

Le système a été défini pour représenter le déchet en combustion dans une atmosphère de composition identique à celle mesurée dans un incinérateur industriel. La composition du déchet (35 % d'humidité, 24,7 % de cendres, 40 % matières carbonées et volatiles) a été choisie en fonction des analyses de l'Ademe (1998), dans laquelle les éléments majeurs C, H, O, N, S, Cl constituent la masse de la matrice en combustion (Tableau 1). La fraction minérale, ainsi que les éléments traces et mineurs ont aussi été considérés (Tableaux 2 et 3). L'ensemble exhaustif d'éléments ainsi obtenu constituait le système très complexe représentant le déchet en combustion. Les calculs d'équilibre ont été effectués dans le domaine 300-2 000 °K pour une pression totale de 1 atm. Au total, 29 éléments étaient considérés dans les calculs, d'où 1992 espèces chimiques ont été obtenues dans la base de données. Nous avons considéré un débit d'air variable afin de simuler les conditions oxydantes et réductrices pouvant exister dans le four (température moyenne 1 200 °K), et nous avons aussi étudié l'influence de la teneur en chlore.

Tableau 1. Composition chimique de la fraction minérale du déchet (Ademe, 1998)

ELEMENT	% MASSIQUE
Carbone C	35
Hydrogène H	5
Oxygène O	19.25
Azote N	0.76
Chlore Cl	1.7
Soufre S	0.29

Tableau 2. Analyse élémentaire de la fraction organique du déchet (Pfrang-Stotz G., and Schneider J., 1995)

Composé	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
Teneur (% massique)	49.2	12.7	15.1	8.8	2.6	4.2	1.04	0.88	0.17	1.04

Tableau 3. Concentration en éléments traces (mg/g matière sèche) dans le déchet ménager solide (Ademe, 1998)

Elément	F	As	B	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
Concentration	58	5	14	4	113	183	1048	412	3	1	48	795	0.02	1000

Caractérisation des résidus

Nous avons caractérisé les résidus (mâchefers, cendres sous chaudière et REFIOM) provenant d'une UIOM d'une capacité de 28 t/h et brûlant du tout venant (« *mass burning* »), afin de connaître les tendances de spéciation chimique des ML dans ces résidus. Dans un premier temps, nous avons étudié le piégeage chimique et la mobilité des ML dans les cendres par des séquences d'extraction chimique. Puis nous avons étudié la morphologie des cendres, effectué des cartographies des ML et examiné leur environnement chimique par micro-analyse X. Nous avons travaillé sur des échantillons représentatifs de 20-30 g, obtenus par méthode classique de réduction de volume des échantillons prélevés dans l'UIOM. Les résultats présentés concernent également les boues de dragage.

Techniques de caractérisation

Cas des recherches sur la vaporisation des métaux

Les extractions chimiques séquentielles, basées sur les méthodes de Kirby et Rimstidt (1993) et Tessier *et al.* (1979), ont été effectuées sur des échantillons de 1 g de cendres séchées.

Pour chaque étape, nous avons utilisé un réactif spécifique pour extraire les différentes phases dans lesquelles les métaux sont fixés. Après séparation de la phase extraite et du solide, la teneur métallique est déterminée par spectrométrie ICP. Cette méthode donne une vue instantanée des métaux lourds piégés dans les différentes phases organiques et minérales. Elle simule les différentes conditions environnementales que les cendres d'UIOM peuvent rencontrer, donnant ainsi des tendances de mobilité des ML. On peut de plus obtenir ainsi leur spéciation.

Nous avons examiné à la microsonde « CAMECA », travaillant en mode de balayage de dispersion de longueurs d'ondes (*wavelength dispersive scanning, WDS*), des sections polies de particules de cendres noyées dans une résine époxy. L'observation de la morphologie des cendres s'est faite en microscopie électronique à balayage. Nous avons cartographié la distribution des ML dans les résidus, et nous avons mis en évidence les associations possibles entre les majeurs et les ML. L'étude a été centrée sur trois métaux représentatifs, Cr, Pb et Zn, à la concentration suffisante pour permettre leur détection. Les résultats des analyses sont donnés en détail dans le mémoire de thèse de Gagnepain (1998).

Cas des recherches sur la stabilisation des métaux et la valorisation de déchets

Compte tenu de l'hétérogénéité de certains résidus que nous traitons (cendres volantes d'incinération et boues de dragage), plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. Il s'agit essentiellement des caractérisations chimique, physique et thermique.

Caractérisation physique

Les résidus bruts et traités sont analysés par granulométrie laser (Mastersizer 2000-Hydro 2000, Malvern) pour déterminer la distribution granulométrique, par la méthode BET pour la détermination de la surface spécifique et de la porosité (BET ASAP 2010 V4.00, Micromeritics) de même que la densité à l'aide du pycnomètre à hélium (Accupyc 1330, Micromeritics). Des essais réalisés au MEB Environnemental (XL30 ESEM, Philips) permettent également d'obtenir des informations sur l'aspect général du sédiment.

Cette caractérisation apporte des renseignements indispensables sur les propriétés et l'aspect général du sédiment (hétérogénéité). Cette caractérisation en deux étapes permet par ailleurs d'évaluer l'effet du traitement sur les résidus (Bournonville, 2002 ; Bailliez 2003 ; Kribi, 2005). Les résultats obtenus montrent que les cendres présentent des granulométries (d_{50}) variant entre 23 et 43 microns, une densité moyenne de $2\ 600\ \text{kg/m}^3$, des surfaces spécifiques de l'ordre de $11\ \text{à}\ 16\ \text{m}^2/\text{g}$ (Bournonville, 2002). Ces résultats ont été obtenus sur un échantillon représentatif de 10 cendres volantes venant de différentes usines en Europe. Les boues de dragage présentent des granulométries de l'ordre de 19 microns, une densité de l'ordre de $1\ 300\ \text{kg/m}^3$ plus faible que celle des cendres volantes, des surfaces spécifiques moyennes de l'ordre de $4\ \text{m}^2/\text{g}$ (Kribi, 2005). Ces sédiments montrent une structure limoneuse. Les résultats présentés concernent 5 boues de dragage provenant de diverses origines en Europe.

Caractérisation chimique

La caractérisation chimique a pour objectif de déterminer la composition en espèces chimiques et leur spéciation pour mieux adapter le traitement. La composition en éléments chimiques est déterminée par l'ICP-AES (spectromètre d'émission atomique plasma à couplage inductif, ULTIMA 2, Jobin-Yvon), la diffraction des rayons X (Siemens D5000) pour identifier les espèces chimiques cristallisées, la microsonde électronique (SX 50 CAMECA) pour déterminer les associations minéralogiques des éléments contenus dans les résidus. Des tests de lixiviation (extraction liquide-solide) en utilisant la norme européenne NF EN 12457-2 et l'extraction séquentielle dans le cas des boues de dragage suivant la méthode décrite par Teissier (1979).

Cette dernière méthode permet de séparer le résidu en 5 fractions distinctes (éléments échangeables F1, éléments liés aux carbonates F2, éléments liés aux oxydes de fer et de manganèse F3, éléments liés à la matière organique et aux sulfures F4, fraction résiduelles F5). D'autres caractérisations sont également réalisées. Elles visent à déterminer l'humidité des résidus (NF X31-102), le pH (NF X31-103), le carbone total et organique (NF X31-409) de même que le pouvoir tampon et la capacité d'échange cationique qui représente la quantité maximale d'ions susceptibles d'être échangés sur un solide en présence d'un excès d'ions en solution (NF X31-130). Les résultats principaux obtenus sur dix cendres volantes et cinq boues de dragage européennes montrent que les ML prépondérants (teneurs comprises entre 200 et $28\ 500\ \text{mg/kg}$) dans les cendres volantes sont le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb et le zinc pour les cendres volantes d'incinération. Pour les boues de dragage, les métaux prépondérants sont les suivants : chrome, cuivre, plomb et zinc.

Les caractérisations effectuées montrent la présence d'oxydes et de silicoaluminates dans les cendres volantes, alors que les boues de dragage renferment mica, feldspath, pyroxène, plagioclase et amphibole. La composition en carbone total varie de 1 % à 5 % massique pour les cendres volantes, alors qu'elle varie de 4 % à 18 % pour les boues de dragage.

Caractérisation thermique

Le processus de stabilisation comporte une étape de traitement chimique suivie d'une calcination qui permet la cristallisation et le frittage des phosphates formés. Cette étape de calcination permet en outre de contrôler des propriétés physiques des résidus de traitement. La caractérisation thermique se fait par ATG-DSC (TG-DSC III SETARAM) et ATG-ATD (STA 409 NETZSCH) pour l'analyse des transformations lors du traitement thermique et par le dilatomètre TMA (SETSYS 16/18 SETARAM), pour l'étude du frittage des résidus solides.

Etude expérimentale

Etude de la vaporisation des métaux

L'étude expérimentale de la vaporisation des ML a été effectuée en lit fluidisé de laboratoire à haute température et à pression atmosphérique permettant un meilleur contrôle de la température et des transferts de masse. Le montage expérimental, schématisé dans la Figure 1, a été décrit en détail précédemment (Abanades *et al.*, 2002b). Cette étude expérimentale était destinée à évaluer l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de vaporisation des métaux, et à comprendre les phénomènes physico-chimiques qui contrôlent le largage des ML dans la zone de combustion à l'intérieur des incinérateurs de déchets. Les paramètres considérés étaient la température, la durée du chauffage, la matrice du déchet modèle, la spéciation métallique initiale et la composition du gaz (N₂, air, air + HCl, mélange gazeux simulant l'atmosphère des incinérateurs). La vaporisation était mesurée par analyse d'échantillons solides (matrice minérale) et par analyse en ligne des gaz de sortie, après avoir adapté la technique de spectrométrie ICP à l'analyse de gaz (Abanades *et al.*, 2003a).

Nous avons considéré dans cette étude 3 métaux (Cd, Pb, Zn) parmi les plus dangereux. Le dopage métallique des déchets modèles s'est fait par imprégnation dans des solutions de sel du métal concerné. Nous avons considéré deux types de matrices : d'abord une matrice minérale (particules d'alumine poreuse) qui permet de prélever des échantillons solides de la charge au cours du temps, et de mesurer leur épuisement en métal, puis un « déchet artificiel plus réaliste » (DAR) fait à partir de déchets ménagers réels (Pierotti, 1999). Après imprégnation, les concentrations métalliques dans les déchets modèles étaient du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les déchets réels (Tableau 4), sauf pour Cd pour lequel elle était environ 500 fois plus grande, afin de lever les problèmes de limite de détection de l'ICP.

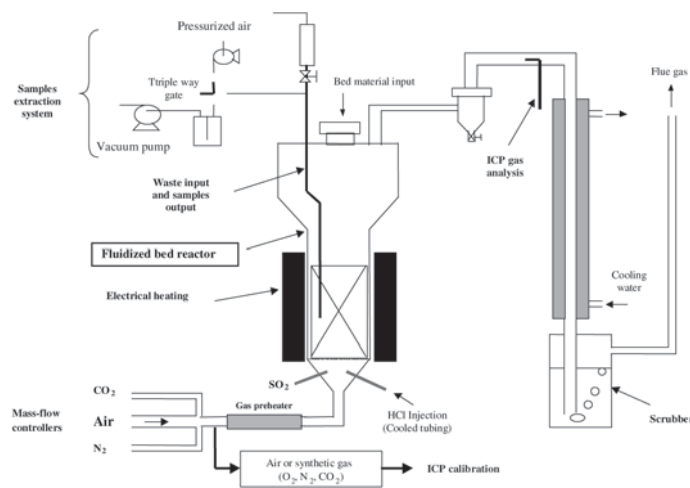
Tableau 4. Concentration métallique de déchets ménagers et des déchets modèles dopés

	Concentration (mg/kg)		
	Cd	Pb	Zn
Déchet ménager typique (Chandler <i>et al.</i> , 1997)	5-15	400-1000	500-2000
Matrice d'alumine imprégnée	700-5000	2500-5500	5000
Matrice DAR imprégnée	4000	3000	3000

Les expériences ont mis en évidence que la vaporisation métallique est très élevée initialement, puis elle se stabilise. Dans le cas de la matrice minérale, les résultats ont montré l'ordre décroissant de volatilité Cd > Pb > Zn, alors que dans les incinérateurs industriels Zn se volatilise légèrement plus que Pb. La présence de HCl(g) est une condition nécessaire pour que la vaporisation des 3 ML se produise (formation de chlorures métalliques volatils). En l'absence de HCl, les ML sont stabilisés dans la matrice minérale sous forme d'oxydes. La matrice et la température (en particulier dans le cas de l'alumine poreuse) ont une très grande influence sur la vaporisation des ML, alors que la concentration en HCl et la

spéciation initiale du ML en ont très peu. La composition gazeuse et la concentration métallique initiale sont des paramètres importants. L'influence de la matrice a clairement mis en évidence les limitations par les transferts de masse lors de la vaporisation du métal à partir d'une matrice minérale.

Figure 1. Montage expérimental (incinérateur de laboratoire à lit fluidisé)



Etude de la stabilisation des métaux et de la valorisation des déchets

De manière générale, la méthodologie de stabilisation employée repose sur un procédé combinant deux étapes (Bailliez *et al.*, 2006 ; Bourmonville *et al.*, 2004 ; Depelseinaire et Nzihou, 2004). La première étape consiste en une réaction solide-liquide de mise en contact du déchet solide avec un phosphate soluble dans un réacteur agité. La transformation chimique qui en résulte permet d'obtenir un composé nouveau dans lequel les métaux lourds sont piégés. La deuxième étape est la calcination (four à lit fixe, four à lit fluidisé) de ces résidus phosphatés qui a pour objectif de rendre effective la stabilisation des métaux lourds, de permettre la décomposition des matières organiques éventuellement présentes et des transformations texturales (surface spécifique, porosité, densité...), connues sous le terme de frittage thermique. Ces transformations texturales peuvent permettre d'obtenir un produit final aux propriétés d'usage contrôlées intéressant pour la valorisation matière.

Résultats et discussion

Vaporisation des métaux

Spéciation des métaux

La combinaison des résultats des deux méthodes utilisées (extraction séquentielle et microanalyse) a montré que les formes chimiques les plus probables pour le plomb sont le métal pur, ses oxyde, sulfate et carbonate ainsi que des silicates complexes, quel que soit le résidu.

De plus, le chlorure de plomb a été mis en évidence dans les cendres sous économiseur et sous filtre. Pour Zn, les espèces possibles sont le métal pur, ses oxyde, sulfate et carbonate, des silicates et aluminates, ainsi que le chromate de zinc. Pour Cr, les espèces possibles sont moins nombreuses : le métal pur, son oxyde, le chromate de fer et le chromate de zinc (dans les mâchefers et les cendres sous filtre), le chromate de magnésium (dans les cendres sous chaudière).

La comparaison entre les résultats de la caractérisation et les prévisions de la thermodynamique montre que :

1- Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prévisions pour Cr et Zn. La caractérisation des résidus a montré la présence de $ZnCl_2$ (formé par volatilisation) et d'oxydes binaires stables tels que $ZnAl_2O_4$, Zn_2SiO_4 , $FeCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ et $CoCr_2O_4$, comme calculé.

2- Pb et Zn peuvent être sous la forme de leurs carbonates et sulfates (résultat des extractions chimiques séquentielles), alors que la thermodynamique prévoit leur existence à basse température mais jamais à la température de l'incinération.

3- Le calcul thermodynamique ne prévoit pas correctement le comportement de Pb. L'existence de nodules riches en Pb dans les résidus et l'association fréquente de Pb avec S peuvent être expliquées par la formation de $Pb(g)$ et $PbS(g)$, puis leur condensation sous forme de gouttelettes. Mais la formation de silicate de plomb dans certaines zones de composition ségréguée (absence de chlore par exemple) est possible quand le transfert de masse est faible, ce qui peut expliquer la stabilisation du plomb dans les mâchefers.

Modélisation de la vaporisation des ML

Nous avons développé un modèle, à l'échelle de la particule, permettant de prédire la vitesse de vaporisation métallique à partir d'une matrice minérale (Abanades *et al.*, 2001). Les résultats de ce modèle de grain ont été utilisés en entrée dans le modèle global de lit fluidisé bouillonnant, basé sur le modèle de Kunii et Levenspiel, 1991. Ce modèle direct global calcule la concentration du métal dans le gaz de sortie $C_o(t)$ à partir de sa vitesse de vaporisation (r) obtenue par mesure de l'épuisement en métal dans les particules solides ($r = dq/dt$). Notre objectif est à l'inverse de prédire la vitesse de vaporisation du métal dans le solide à partir de la seule mesure de la concentration en métal dans le gaz de sortie.

La procédure est la suivante :

1- Développement du modèle direct de lit fluidisé pour le système réactif ;

2 - Développement du modèle inverse permettant pour tout type de matrice le calcul de la vitesse de vaporisation du métal (r) à partir du profil de concentration dans le gaz de sortie (C_o) ;

3- Ecriture du modèle inverse sous forme adimensionnelle ;

4 - Validation du modèle inverse avec les résultats obtenus avec la matrice minérale ; dans le cas d'une matrice minérale, la vitesse de vaporisation métallique ($r = dq/dt$) peut être déterminée expérimentalement en analysant des échantillons solides extraits du lit fluidisé. La méthode est validée en comparant la vitesse mesurée avec celle prévue par le modèle inverse à partir du profil normé d'intensité (I/I_{max}) ;

5 - Application de la méthode au déchet artificiel plus réaliste (DAR) dopé en ML pour calculer la vitesse de vaporisation à partir des concentrations mesurées dans le gaz de sortie.

Modèle direct

Le modèle direct est basé sur une version modifiée du modèle de Kunii et Levenspiel (1991). Il est développé pour des lits de particules de type B selon la classification de Geldart (nuages très épais). Le modèle simule les flux de matière dans deux phases (bulles et émulsion + nuage) et les transferts de masse entre ces deux phases.

Cette approche macroscopique utilise seulement le flux global de génération d'espèces métalliques à la surface externe des particules. Le modèle direct calcule la concentration en ML dans la phase bulle et dans la phase émulsion en fonction de la hauteur dans le lit, dont on déduit la concentration dans le gaz de sortie (C_o).

Modèle inverse

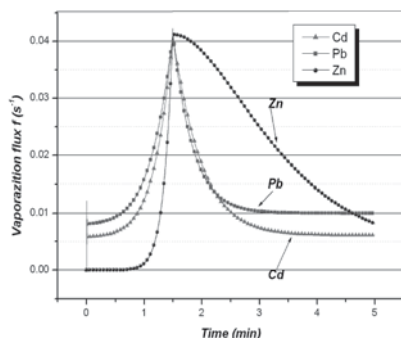
Le modèle inverse prédit la vitesse de vaporisation du métal à partir de sa concentration dans le gaz de sortie, quelle que soit la matrice. A une longueur d'onde choisie parmi les caractéristiques du métal, l'analyse en ligne donne le profil temporel d'intensité d'émission. Il peut être normé (I/I_{max}). Il est alors identique au profil de concentration normé ($C_o^* = C_o/C_{o,max}$) car l'intensité d'émission est proportionnelle à la concentration. Ainsi, le flux de vaporisation f (s^{-1}) est relié à la vitesse de vaporisation r ($mg \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$). Le modèle a été développé d'abord en régime permanent (Abanades *et al.*, 2003b), puis en conditions transitoires (Abanades *et al.*, 2005).

Résultats

Dans le cas de particules d'alumine chargées en Cd, le profil expérimental de vitesse de vaporisation du métal $r(t)$ a été obtenu par l'analyse d'échantillons solides extraits du lit fluidisé à intervalles de temps réguliers. Les résultats du modèle sont en bon accord avec les expériences : $CdCl_2$ se vaporise très rapidement dans les premiers instants, puis de plus en plus lentement à cause de la formation de l'oxyde binaire $CdO-Al_2O_3$ (taux de vaporisation final de Cd \approx 55 %). Nous avons mesuré l'évolution de l'intensité nette d'émission pour une longueur d'onde caractéristique de Cd, dont nous avons déduit l'intensité normée I/I_{max} . L'intensité, et donc la concentration métallique dans le gaz de sortie, présente un pic dès les premiers instants après l'injection de la charge réactive, avec un retard de 3-4 minutes dû à la fois à la technique de mesure par ICP et à la distance entre l'appareil d'analyse et le réacteur. Puis elle décroît jusqu'à devenir indétectable. Le bon accord avec les résultats expérimentaux a permis de valider la méthode : la vitesse de vaporisation du ML a pu être estimée à partir de la mesure de sa concentration dans le gaz de sortie, en appliquant le modèle inverse.

Dans le cas du déchet artificiel plus réaliste (DAR), fabriqué à partir de déchet ménager réel et donc contenant une fraction organique, le profil de concentration en métal dans le gaz de sortie était la seule information disponible. Les expériences ont été réalisées avec des déchets modèles dopés en Cd, Pb ou Zn. Pour les trois métaux, le flux de vaporisation transitoire a pu être calculé en appliquant le modèle inverse (Figure 2).

Figure 2 : Résultats du modèle inverse : flux transitoires de vaporisation de Cd, Pb, Zn à partir d'un déchet DAR



Stabilisation des métaux et valorisation des déchets

Cinétique des processus

Une approche globale basée sur la croissance des solides néoformés par la réaction de phosphatation a été développée en se basant sur les théories de la diffusion (Nyvlt, 1978). Le suivi de la phosphatation des éléments majeurs des cendres volantes (Bourmonville, 2002) a montré que la réaction est de type dissolution-précipitation. L'équation cinétique (modèle) s'écrit de la manière suivante :

$$-\frac{d[PO_4]}{dt} = kS_p m ([PO_4] - [PO_4]_f)^2$$

avec k , la constante de vitesse de réaction

S_p , la surface spécifique des particules de cendres volantes (m^2/g)

m , la masse de cendres volantes (g)

$[PO_4]$, la concentration de phosphate en solution (mol/l)

$[PO_4]_f$, la concentration finale de phosphate en solution (mol/l)

Une bonne adéquation a été observée entre les résultats expérimentaux et le modèle cinétique. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cadre de la cinétique de phosphatation des boues de dragage (Kribi, 2005). Ainsi, il a été mis en évidence que l'utilisation de l'acide phosphorique permet la solubilisation des métaux lourds tels que le Zn, le Pb et le Cu et des éléments tels que le Ca. Cette solubilisation est suivie d'une précipitation de ces éléments ainsi que de celle du phosphate injecté. Il apparaît que le Ca et le P co-précipitent en formant des phosphates dicalciques et, en fonction du pH du milieu, du tricalcique et de l'hydroxyapatite. Les phosphates de calcium précipités aussi bien dans les cendres volantes que dans les boues de dragage peuvent conduire à la stabilisation des métaux lourds par co-précipitation comme décrit précédemment et par échange d'ions. La phosphatation de ce fait favorise l'incorporation des ML dans les matrices les plus stables formées.

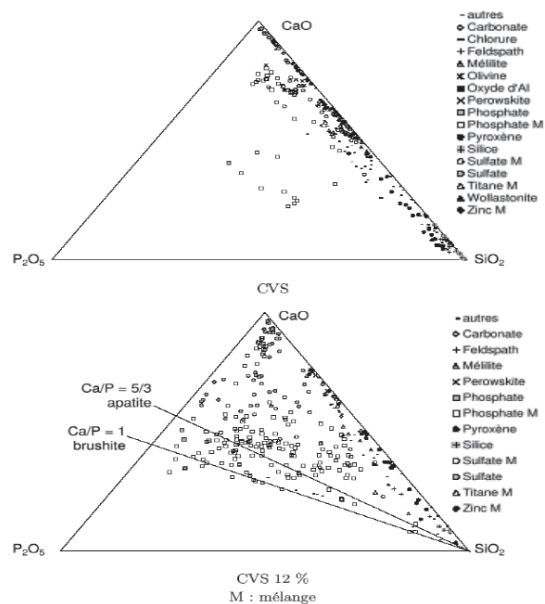
Conséquences de la phosphatation sur les phases chimiques

L'analyse des associations minérales se fait par microcartographie et microsonde. Ces recherches s'effectuent en collaboration avec le BRGM à Orléans et le PROMES-CNRS à Odeillo.

La représentation adoptée sous forme de diagramme triangulaire (Figure 3) permet de visualiser les associations minéralogiques et l'évolution de la composition des particules avec la phosphatation. Ce diagramme permet de voir si les associations minéralogiques mises en évidence sont bien regroupées autour des compositions théoriques connues (Piantone, 2003). Le choix des constituants de base du diagramme est dicté par la composition des résidus considérés et des données disponibles dans les bases de données pour faciliter l'exploitation des résultats.

Ainsi, c'est le ternaire $CaO-P_2O_5-SiO_2$ qui a été choisi pour cette étude. A partir de ces diagrammes, il est possible de déterminer les types de phosphates formés par la réaction à travers le rapport Ca/P caractéristique de ces phosphates. Les résultats obtenus en microsonde sur un échantillonnage sélectif sont cohérents. Cependant, le nombre de points d'étude pourrait être augmenté. Ces résultats obtenus aussi bien sur les cendres volantes que sur les boues de dragage montrent que la phosphatation conduit à la formation d'une matrice phosphatée complexe dont certains éléments forment des phosphates de type apatitique, les moins solubles et donc les plus stables ($\left(\frac{Ca}{P} \geq 1,67\right)$).

Figure 3: Diagramme triangulaire [voir PDF] des cendres volantes (CVI) phosphatés



Evaluation de la stabilité des produits de la réaction par extraction séquentielle

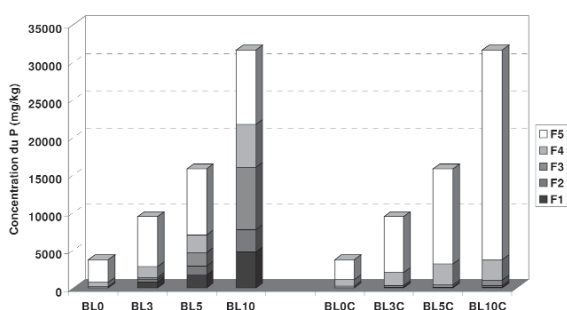
L'évaluation de la stabilité des ML après phosphatation se fait entre autres à l'aide de tests de lixiviation. Nous avons choisi de ne présenter ici que les résultats obtenus sur la lixiviation des métaux lourds dans les boues de dragage par le test d'extraction de Teissier. L'extraction est basée sur l'utilisation d'une série de réactifs choisis pour solubiliser successivement les différentes fractions minéralogiques, qui sont notées de F1 à F5. La solubilisation de ces fractions conduit à la libération par différents mécanismes (échange d'ion, adsorption, co-précipitation, complexation) des métaux qui leur sont liés.

Cette méthode a été appliquée dans le cas des boues de dragage traitées (3 %, 5 % et 10 % d'acide phosphorique), séchées et calcinées à 700 °C pendant 3 h pour améliorer la stabilité des espèces piégés.

Ainsi, les concentrations des éléments As, Al, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, P, Pb et Zn dans les lixiviats sont analysées. Deux exemples de distributions des espèces sont données dans les 5 fractions extraites. Il s'agit de la distribution du phosphore (Figure 4) et du cuivre (Figure 5).

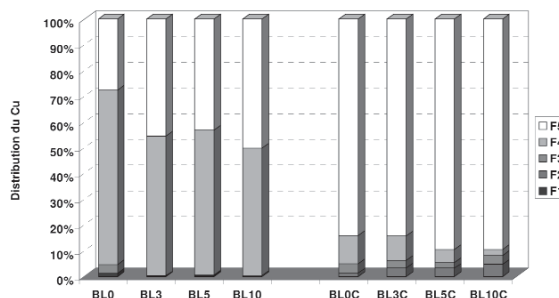
Le traitement a permis de réduire la concentration du Ca, Pb, Cu, Zn et Cr des premières fractions extraites au profit de la fraction résiduelle, ce qui peut être attribué à la formation de phosphates de calcium et de phosphates métalliques stables. En effet, nous avons constaté que l'essentiel du phosphore qui a été injecté se trouve également dans la fraction résiduelle. Cependant, il paraît clair que dans le cas de ces éléments (Ca, Pb, Cu et Cr), leur stabilisation est due aux effets combinés de la phosphatation et de la calcination. Pour la détermination de la mobilité des ML et de leur impact sur l'environnement, l'analyse de la totalité des ML présents dans les sédiments n'est pas suffisante. Seule la forme chimique sous laquelle se trouvent les métaux peut déterminer leur mobilité et leur biodisponibilité, et donc leur impact environnemental (Hickey *et al.*, 1984 ; Wallman *et al.*, 1993).

Figure 4 : Distribution du P dans les sédiments de Lille traités et non traités (BLO : boue de Lille brute ; BLC : boue de Lille calcinée. Les chiffres affectés représentent les pourcentages d'acide phosphorique utilisés lors de la phosphatation.)



Après calcination, nous pouvons constater que la majorité du P qui a été injecté se trouve sous forme résiduelle (F5), et une faible partie sous forme dite « oxydable » (F4). Ces résultats signifient d'une part que la phosphatation seule conduit à la formation de phosphates stables, d'autre part que la calcination permet de transformer la majorité du P qui était sous forme non résiduelle en formes plus stables qui ne se solubilisent pas ni à pH 2 ni sous des conditions redox très élevées.

Figure 5: Distribution du Cu dans les sédiments de Lille traités et non traités (BLO : boue de Lille brute ; BLC : boue de Lille calcinée. Les chiffres affectés représentent les pourcentages d'acide phosphorique utilisés lors de la phosphatation.)



Après calcination, la concentration de cuivre présent dans le sédiment brut augmente dans la fraction résiduelle F5. En effet, le taux de Cu dans F5 passe de 27,6 % dans BLO à 84 % dans BLOC. Cette augmentation de la fraction résiduelle est essentiellement liée à la libération du Cu lié à la matrice organique (F4) (Pempkowiak *et al.*, 1999 ; Steadexter *et al.*, 2004 ; Lee *et al.*, 2005) lors de la calcination et à sa transformation en Cu plus stable. Après la phosphatation, cette tendance s'accroît. Le cuivre présent dans F5 passe de 84 % dans BLOC à 89,5 % dans BL10C.

Parmi les phosphates de cuivre qui ont pu se former lors de la phosphatation, on peut citer : $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (-Log K_{sp} = 51,62), $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ (-Log K_{sp} = 36,85) et des phosphates mixtes. L'extraction séquentielle représente donc l'outil qui nous permet d'estimer la distribution des ML dans l'équivalent de différentes fractions géochimiques plus ou moins stables d'un sédiment. Cette étude est faite en gardant à l'esprit les limites de cette méthode, à savoir : le manque de sélectivité des réactifs ainsi que les problèmes liés à la ré-adsorption et à la redistribution des métaux au cours de l'extraction.

L'application de cette méthode sur les deux sédiments permet de dégager les conclusions suivantes. Les éléments majeurs se trouvent essentiellement dans la fraction résiduaire, excepté le Ca qui se trouve sous forme de carbonates et inclus dans les silicates d'aluminium.

En considérant la proportion de métaux lourds contenus dans la fraction résiduaire, par définition la plus stable, nous pouvons établir que la mobilité des métaux lourds dans la boue de Lille augmente dans l'ordre suivant $\text{As} < \text{Pb} < \text{Cd} < \text{Co} < \text{Cr} < \text{Cu} < \text{Zn}$. Une tendance similaire a été observée sur deux autres boues de dragage d'autres origines. Nous pouvons constater qu'il n'existe pas de règle générale qui définit l'ordre de mobilité des métaux dans les sédiments. Plusieurs paramètres influencent cet ordre : la composition du sédiment (argile, matière organique, carbonate...), la nature de la pollution, la source de la pollution (activité anthropogénique ou naturelle), l'état d'oxydation du sédiment, le pH du milieu, la taille des grains...

Conclusion

Le devenir des métaux lors du traitement thermique de déchets est lié à la nature du métal, de la matrice, à la température et à la composition des gaz de combustion. Une partie des métaux volatils subit toujours une vaporisation et doit être captée avant émission dans l'atmosphère pour respecter la qualité de l'air lors de l'incinération. La maîtrise de l'émission de ces métaux passe par une meilleure connaissance de leur cinétique de vaporisation. Le couplage de la mesure en ligne des métaux vaporisés dans les fumées avec une méthode inverse est la seule technique capable de donner ce type d'information. En empêchant le largage des métaux dans l'atmosphère, une partie importante de ces derniers, voire la totalité, est conservée dans les cendres qui restent dangereuses, en particulier les fractions fines, si elles ne sont pas stabilisées. En effet, les lois de la conservation de la matière font que les ML présents à l'origine dans les déchets se retrouvent dans les résidus, et posent alors de nouveaux défis. Aux hautes températures (cas de la vitrification), les ML résiduels non vaporisés sont piégés dans une matrice densifiée présentant peu de biodisponibilité. En contrepartie, le traitement des gaz doit être performant, ce qui génère des résidus d'épuration qui condensent les ML. Un traitement chimique par phosphatation, suivi d'un traitement thermique de la totalité des phases solides résiduelles (incluant les cendres volantes) permet la fixation des ML sous une forme stable et la génération des solides à propriétés variables (surface spécifique, densité, porosité, propriétés mécaniques...).

La majorité des métaux devient ainsi non lixiviable, ce qui permet d'envisager leur valorisation, grâce à leur recyclage dans divers matériaux avec peu d'impact environnemental. Le traitement thermique devient alors une solution digne d'intérêt pour l'élimination de déchets sans production de sous-déchets. La valorisation énergétique de la matière organique combustible peut s'accompagner d'une valorisation matière de la fraction minérale stabilisée ayant des propriétés intéressantes pour des utilisations comme matières premières secondaires (MPS). Les nouvelles perspectives ouvertes justifient pleinement la poursuite des recherches dans ces domaines.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Ademe et le Groupe SOLVAY (HSE) pour leur soutien financier à ces travaux. Les auteurs remercient également le Groupe SOLVAY (HSE) pour le soutien technique à ces recherches.

Références

- Abanades S., G. Flamant, and D. Gauthier, "Modelling of heavy metal vaporization from a mineral matrix", *Journal Hazard. Materials*, Vol. 88(1), pp. 75-94, (2001).
- Abanades S., G. Flamant, B. Gagnepain and D. Gauthier, "Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration", *Waste Management & Research*, Vol. 20, pp. 55-68, (2002).

Abanades S., G. Flamant, and D. Gauthier, "Kinetics of heavy metal vaporization from model wastes in fluidized bed", *Environmental Sci. and Tech.*, Vol. 36(17), pp. 3879-3884, (2002).

Abanades S., D. Gauthier, G. Flamant, and C. Trassy "On-line analysis of heavy metal in fumes from a fluid bed waste incinerator", *Combustion Sci. and Tech.*, 175(4), pp. 759-774, (2003).

Abanades S., G. Flamant, and D. Gauthier, "The kinetics of vaporization of a heavy metal from a fluidized waste by an inverse method", *Combustion and Flame*, 134(4), pp. 315-326, (2003).

Abanades S., G. Flamant, and D. Gauthier, Tomas S., Huang L., "Development of an Inverse Method to Identify the Kinetics of Vaporization of Heavy Metal During Waste Incineration in Fluidized Bed", *Journal Hazard. Materials*, Vol 124/1-3 pp. 19-26 (2005).

Ademe, La Composition des Ordures Ménagères en France, Données et Références (1998).

Bailliez S., Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : Processus cinétiques et transfert thermique. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, (2003).

Bailliez S., Nzihou A., Bèche E., Flamant G., Removal of Lead (Pb) by Hydroxyapatite Sorbents, *Trans IChemE Part B: Process Safety and Environmental Protection*, 82(B2), 1-6, (2004).

Bailliez S., Nzihou A., The Kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent. *Chem. Eng. J.*, 98, 141-152, (2004).

Bailliez S., Nzihou A., Champion E., Sharrock P., Bernache -Assolant D., Equilibria and Kinetic Processes during the Removal of Lead Ions by Hydroxyapatites, *Journal of Hazardous Materials* in press (2006).

Bourmonville B., Stabilisation des métaux lourds dans les cendres volantes d'incinération. Comportement rhéologique, cinétique de phosphatation et évaluation du procédé. Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan, (2002).

Bourmonville B., Nzihou A., Sharrock P., Piantone P., Mineral species formed by treating fly ash with phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, B1 16, 65-74, (2004).

Bourmonville B., Nzihou A., Sharrock P., Depelsenaire G., Stabilisation of mineral by reaction with phosphoric acid: Evolution of model compounds. *Trans IChemE Part B Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 84(B2): 117-124, (2006).

Brunner P.H., Monch H., The flux of metals through municipal solid waste incinerators, *Waste Management & Research*, 4, pp. 105-119, (1986).

Chandler A.J., Eighmy T.T., Hartlén J., Hjelmar O., Kosson D.S., Sawell S.E., van der Sloot H.A., Vehlow J., Municipal solid waste incinerator residues, *The International Ash Working Group (IAWG)*, Elsevier Science, Amsterdam, (1997).

Cheyne B., Complex chemical equilibria calculation with the THERMODATA system, *Computer Software in Chemical and Extractive Metallurgy*, Proc. Metal. Soc. of CIM, Pergamon Press, 11, pp. 31-44, (1998).

Crannell B. S., Eighmy T.T., Krzanowski J. E., Eudsen Jr J. D. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management*, vol. 20, pp. 135-148, (2000).

Depelsenaire G., Nzihou A., Procédé de traitement des boues par phosphatation/ Sludge treatment method, SOLVAY, FR2845983 & WO2004035490, (2004).

Durlak S.K., Biswas P., & Shi J., Equilibrium analysis of the affect of temperature, moisture and sodium content on heavy metal emissions from municipal solid waste incinerators, *Journal of Hazardous Materials*, 56, pp. 1-20, (1997).

- Frandsen F., Dam-Johansen K., Rasmussen P., Trace elements from combustion and gasification of coal - an equilibrium approach, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 20, pp. 115-138, (1994).
- Elliott J.C. in *Studies in inorganic chemistry: Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Elsevier Ed. Amsterdam, 389 p. (*Studies in inorganic chemistry*, vol.18), (1994).
- Gagnepain B., Spéciation des métaux lourds dans les résidus solides d'usines d'incinération d'ordures ménagères et contribution à l'interprétation des processus de vaporisation, Thèse de doctorat en Sciences de l'Ingénieur, N° 295D, Université de Perpignan, (1998).
- Hickey M. G., Kittrick J. A. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J Environ Qual*, vol. 13, pp. 372-380, (1984).
- Kirby C.S. & Rimstidt J.D., Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash, *Environ. Sci. Technol*, 27, pp. 652-660, (1993).
- Kribi S., Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, (2005).
- Kunii D., Levenspiel O., *Fluidization Engineering*, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann Ed., Boston, (1991).
- Laperche V., Traina S. J., Gaddam P., Logan T. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environ. Sci. Technol*, vol. 30, pp. 3321-3326, (1996).
- Lee P.K., Yu Y.H., Yun S.T., Mayer B. Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. *Chemosphere*, vol. 60, Issue 5, pp. 672-689, (2005).
- Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S. J. Lead immobilization from aqueous solution and contaminated soils using phosphate rocks. *Environ. Sci. Technol*, vol. 29, pp. 1118-1128, (1995).
- Mavropoulos E., Rocha N. C. C., Moreira J. C., Rossi A. M. Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. *Materials Characterization*, vol. 53, pp. 71-78, (2004).
- McGowen S. L., Basta N. T., Brown G. O. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, vol. 30, pp. 493-500, (2001).
- Nyvit J., *Industrial crystallization: the present state-of-the-art*, Ed. Verlag Chemie, Weinheim, (1978).
- Nzihou A., Sharrock P., Calcium phosphate stabilisation of fly ash with chloride extraction, *Waste Management*, 22,2, pp. 235-239, (2002).
- Pempkowiak J., Sikora A., Biernacka E. Speciation of heavy metals in marine sediment vs their bioaccumulation by mussels. *Chemosphere*, vol. 39, pp. 313-321, (1999).
- Pierotti G., TIRU Paris, communication personnelle, (1999).
- Piantone P., Bodenan F., Derie R., Depelsenaire G. Monitoring the stabilization of municipal solid waste incineration fly ash by phosphatation: mineralogical and balance approach. *Waste Management*, vol. 23, pp. 225-243, (2003).
- Pfrang-Stotz G., & Schneider J., Comparative studies of waste incineration bottom ashes from various grate and firing systems, conducted with respect to mineralogical and geochemical methods of examination, *Waste Management & Research*, 13, pp. 273-292, (1995).
- Stead-dexter K., Ward N. I. Mobility of heavy metals within freshwater sediments affected by motorway stormwater. *Science of the Total Environment*, vol. 334-335, pp. 271-277, (2004).
- Tessier A., Campbell P.G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem*, vol. 51, pp. 844-851, (1979).
- Verwilghen C., Nzihou A., Sharrock P., Flamant G., Gauthier D., Heavy metal removal from gas phase with hydroxylapatite sorbent. 5th World Congress on Particle Technology (WCPT5), 23-27 avril 2006, Orlando (USA).
- Wallman W., Kersten M., Gruber J., Forstner U. Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extractions. *Int Environ Anal Chem*, vol. 51, pp. 187-200, (1993).
- Yan R., Gauthier D., Flamant G., Partitioning of Trace Elements in the Flue Gas from Coal Combustion, *Combustion & Flame*, 125, pp. 942-954, (2001).