

# FRACTIONS FINES ET ULTRA-FINES DE MÂCHEFERS D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES : CARACTÉRISATION, LIXIVIATION ET ANALYSES DE SURFACES

Shaddad Attili, Patrick Baillif et Jean-Claude Touray

École supérieure de l'énergie et des matériaux, Université d'Orléans, UMR du CNRS n° 6530

Cette note rapporte d'abord les résultats d'une caractérisation physico-chimique (analyse chimique globale, données DRX, MEB, BET) des fractions fines (<4 ou 5 mm) obtenues par tamisage de 2 mâchefers non broyés, l'un (C) du type valorisable et l'autre (R) du type intermédiaire. Chacune des fractions granulométriques (sauf la plus fine) a permis, après traitement aux ultrasons dans l'éthanol, de séparer la fraction < 100 µm, définie comme « fraction ultra-fine ». Ces particules, dont 80 % en volumes sont < 70 µm ont un fort potentiel polluant. Avec la fraction tamisée la plus fine, elles représentent seulement 16 % en poids du mâchefer R et libèrent plus de la moitié des métaux lors des lixiviations. Nous interprétons ces fractions ultra-fines comme des retombées de cendres volantes. La mise en évidence par XPS d'un mince film de Sn d'épaisseur plurinométrique sur ces particules est un argument supplémentaire pour cette hypothèse. Les conséquences pratiques de cette conclusion sont finalement soulignées.

This note presents the results of the physico-chemical characterization (global chemical analysis, DRX, SEM, BET) of the fine fractions (< 4 or 5mm), obtained by sieving two raw samples of bottom ash. The first one (C) is classified as V-type (reusable as backfill material) whereas the second one (R) belongs to the M-type (intermediate). Each fraction (except the finest ones) allowed, after ultrasonic treatment in ethanol, to separate the fraction < 100µm, defined as the « ultra-fine fraction ». These particles, 80 % (on volume basis) of which are < 70µm, have a high contamination potential. Combined with the finest sieved fraction, they represent only 16% of the R bottom ash weight (0-4mm), but release more than half the heavy metals during leaching. We interpret these ultra-fine fractions as deposited fly ash. The presence of a thin (a few nanometres) coating of Sn on these particles, as shown by XPS analyses, is further evidence for this hypothesis. Finally, the practical implications of this conclusion are emphasized.

## INTRODUCTION

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) sont une importante catégorie de déchets qui renferment des teneurs parfois notables en métaux lourds tel que Zn, Cu, Pb et plus accessoirement Cr, As, Sn, Cd et Hg<sup>[2,6]</sup>. Ces déchets sont susceptibles d'être valorisés en techniques routières. A cet égard, et selon le « potentiel polluant » mis en évidence, la circulaire du 9 mai 1994<sup>[7]</sup> conduit à distinguer les catégories V (directement utilisable), M (utilisable après maturation) et S (à déposer en centre de stockage).

Le traitement des mâchefers avant valorisation apparaît aujourd'hui comme une « technique maîtrisée », ce que suggèrent les essais grandeur nature réalisés sur chaussées pilotes<sup>[9,11]</sup>. Ce traitement débute avant (par réduction des métaux lourds à la source grâce à la collecte sélective) et pendant l'incinération (par optimisation du taux de combustion). Il se poursuit par maturation lente sur plate-forme de stockage. Cette maturation s'opère à l'air libre, ce qui permet en particulier certaines oxydations et la carbonatation progressive des eaux interstitielles. Ce dernier processus amène notamment une chute du pH et une précipitation du plomb sous forme carbonatée (PbCO<sub>3</sub> ou calcite plombifère)<sup>[4]</sup>. L'élimination des imbrûlés peut être réalisée par tri aéroulrique. D'autre part, le concassage et le criblage des mâchefers peuvent être effectués jusqu'à une granulométrie appropriée pour le BTP.

L'hétérogénéité granulométrique, minéralogique et chimique des mâchefers est importante<sup>[8,10]</sup>. Elle pose le problème de l'influence de l'échantillonnage de ces matériaux sur la détermination de leur potentiel polluant, telle qu'elle est exprimée par les résultats de la lixiviation normalisée X31-210<sup>[1,9,11]</sup>. De même l'hétérogénéité de distribution des métaux lourds dans les différentes fractions granulométriques est une caractéristique significative des mâchefers : ainsi, il a été montré<sup>[2]</sup> que la fraction 0-4 mm concentrait de 30 à 70 % du potentiel polluant de différents mâchefers, ce qui a conduit les auteurs à proposer l'élimination de la fraction fine avant maturation.

Les travaux rapportés dans cette note visent à expliquer

l'enrichissement en métaux lourds de ces fractions fines. Ils mettent en évidence, avant tout broyage, la présence de fractions « ultra-fines », séparables par sonication et l'existence d'enrichissements superficiels en certains métaux lourds de ces fractions à fort potentiel polluant. Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une contamination des mâchefers (« bottom ashes ») par des cendres volantes (« fly ashes »). Les conséquences pratiques de cette conclusion sur l'interprétation des tests de lixiviation et la valorisation des mâchefers sont présentées.

## LES MATÉRIAUX ÉTUDIÉS

### Origine des mâchefers étudiés

Deux types de mâchefer provenant de l'incinération d'ordures ménagères ont été sélectionnés. Une première usine située dans la région Centre et équipée d'un four à grille a fourni un mâchefer (nommé C) de catégorie valorisable selon la norme française de lixiviation X31-210. Une seconde unité de traitement équipée d'un four à rouleaux et située en région Rhône-Alpes a fourni un mâchefer (nommé R) de catégorie intermédiaire selon la même norme.

### Séparation des fractions granulométriques, analyse chimique, BET

Seules les fractions < 5 mm pour le mâchefer C (0-20 mm) et < 4 mm pour le mâchefer R (0-20 mm) ont été retenues. Le mâchefer C a été ensuite séparé en 7 fractions granulométriques (C1 à C7) par tamisage à sec allant de 5 mm à < 35 µm. Le mâchefer R a été également séparé par tamisage à sec pour donner 6 fractions granulométriques allant de 4 mm à < 100 µm. Les fractions respectivement supérieures à 4 et 5 mm n'ont pas été étudiées.

Les classes granulométriques, le pourcentage de chaque fraction et les surfaces spécifiques mesurées selon la méthode BET sont indiqués dans le tableau 1 pour les deux mâchefers C et R.

Les analyses chimiques des éléments majeurs des différentes

**Tableau 2 : Analyse chimique des éléments majeurs pour les différentes classes granulométriques du mâchefer C**

Oxydes	Brut	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
SiO <sub>2</sub>	45,94	53,21	47,61	45,4	46,25	45,98	28,96	18,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,07	7,95	9,65	10,62	11,31	11,44	12,25	10,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,04	10,34	9,75	8,31	7,07	6,83	3,16	1,86
MnO	0,09	0,08	0,1	0,11	0,1	0,1	0,18	0,22
MgO	2,13	2,51	2,79	2,5	2,31	1,97	2,26	2,34
CaO	15,36	13,29	15,4	16,05	16,68	15,62	26,47	36,56
Na <sub>2</sub> O	3,89	5,97	4,54	3,52	2,87	2,45	1,84	1,25
K <sub>2</sub> O	1,36	1,21	1,49	1,64	1,76	1,86	1,32	0,85
TiO <sub>2</sub>	0,92	0,46	0,61	0,69	0,72	0,71	0,92	0,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,18	0,88	1,25	1,28	1,28	1,29	1,4	1,27
Perte au feu	9,14	2,69	6,08	9,18	9,18	10,94	20,48	25,35
Total	99,13	98,59	99,27	99,3	99,59	99,19	99,24	99,32

**Tableau 3 : Analyse chimique des éléments majeurs pour les différentes classes granulométriques du mâchefer R**

Oxydes	Brut	R1	R2	R3	R4	R5	R6
SiO <sub>2</sub>	40,4	49,48	42,69	39,45	37,81	33,26	25,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,98	8,79	11,11	12,02	12,07	13,17	12,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,22	9,67	12,38	13,12	9,42	5,67	2,71
MnO	0,1	0,07	0,09	0,1	0,09	0,12	0,19
MgO	3,4	3,78	4,34	3,36	2,48	2,58	2,54
CaO	17,99	15,05	14,62	16,24	18,19	21,91	27,74
Na <sub>2</sub> O	3,64	5,53	3,91	3,15	2,34	2,13	1,66
K <sub>2</sub> O	1,16	1,12	1,21	1,28	1,22	1,27	0,95
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,61	0,72	0,91	0,94	1,04	0,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,58	1,27	1,61	1,72	1,96	2,08	1,48
Perte au feu	9,8	3,97	5,97	7,85	12,44	16,71	22,74
Total	99,07	99,34	98,65	99,2	98,96	99,93	98,65

fractions granulométriques des mâchefers C et R, sont données dans les tableaux 2 et 3. Les teneurs des métaux en traces (Cu, Pb, Sn, Zn) sont illustrées par les figures 1 et 2. Les deux mâchefers ont une composition analogue si l'on se réfère aux éléments majeurs. L'augmentation de la perte au feu et du calcium compensée par une baisse de la silice dans les fractions fines indique un enrichissement en phases carbonatées et sulfatées et une diminution des phases silicatées. Les concentrations en Cu, Pb, Sn et Zn sont sensiblement

**Tableau 1 : Classe granulométrique, pourcentage pondéral et surface spécifique des différentes fractions granulométriques des deux mâchefers R et C**

	Mâchefer R		% pondéral	BET m <sup>2</sup> /g	Mâchefer C		% pondéral	BET m <sup>2</sup> /g
1	R1	4-2 mm	31,4	3,28	C1	5-2 mm	39,54	4,94
2	R2	2-1 mm	20,4	3,91	C2	2-1,25 mm	12,93	4,18
3	R3	1-0,5 mm	12,5	2,92	C3	1,25-0,80 mm	9,89	4,24
4	R4	0,5-0,25 mm	11,3	3,15	C4	0,8-0,63 mm	4,56	4,27
5	R5	0,25-0,100 mm	9,8	3,83	C5	0,63-0,25 mm	13,69	3,95
6	R6	< 0,100 mm	14,6	5,75	C6	0,25-0,035 mm	17,11	9,25
					C6a	0,250-0,100 mm		11,01
					C6b	0,100-0,035 mm		6,1
7					C7	< 0,035 mm	2,28	12,37

## Mâchefers d'incinération d'OM

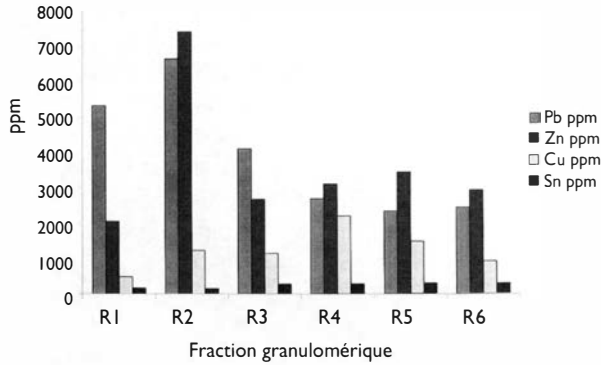


Figure 1 : Analyse chimique de métaux en traces du mâchefer R

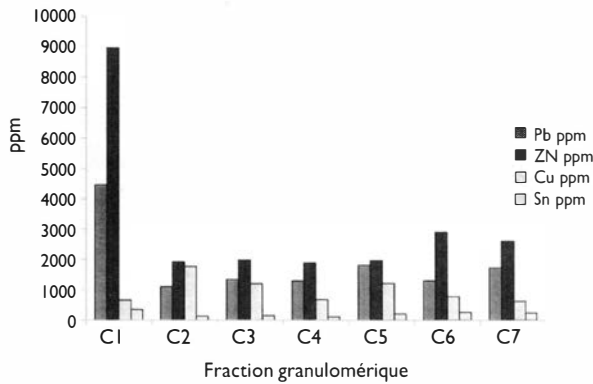


Figure 2 : Analyse chimique de métaux en traces du mâchefer C

plus élevées dans le mâchefer R. Dans les deux mâchefers, les métaux en traces (Pb, Sn et Zn), se concentrent dans les fractions grossières.

### Séparations des fractions ultra-fines

Les faibles variations de surface spécifique d'une fraction granulométrique à la suivante traduisent une structure des grains qui ne peut se résoudre à de simples éléments massifs. On peut supposer la présence de particules ultra-fines collées en surfaces de « noyaux » irréguliers présentant certainement une forte porosité. D'ailleurs, un traitement des différentes fractions granulométriques  $X_i$  effectué dans l'éthanol au sein d'une cuve à ultrasons (25 °C, 47 KHz, 60 min.) permet de récupérer par tamisage des particules ultra-fines (dénommés  $UX_i$ ) inférieures à 100  $\mu\text{m}$ . Cette opération peut se traduire symboliquement par :

$$X_i \longrightarrow X'_i + UX_i$$

Tableau 4 : Pourcentage d'ultra-fines récupérées par tamisages à 100  $\mu\text{m}$  après sonication

Fraction	UR <sub>1</sub>	UR <sub>2</sub>	UR <sub>3</sub>	UR <sub>4</sub>	UR <sub>5</sub>	UR <sub>6</sub>	
%UR <sub>i</sub> (mâchefer R)	0,2	0,45	1,2	5,2	10,3	100	
Fraction	UC <sub>1</sub>	UC <sub>2</sub>	UC <sub>3</sub>	UC <sub>4</sub>	UC <sub>5</sub>	UC <sub>6a</sub>	UC <sub>6b</sub> + UC <sub>7</sub>
%UC <sub>i</sub> (mâchefer C)	0,44	0,6	1,7	6,4	8,3	7,5	100

Dans chaque fraction, le pourcentage d'ultra-fines ainsi obtenus est indiqué dans le tableau 4.

Un bilan, basé sur les tableaux 1 et 4 montre que les fractions ultra-fines (moins de 100  $\mu\text{m}$ ) extraites des fractions étudiées, représentent respectivement 16,2 % et 11,1 % de la masse de l'ensemble (R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> et C<sub>1</sub> à C<sub>7</sub>).

Les spectres de tailles des particules ultra-fines ont été déterminés sur certains lots par granulométrie laser (appareil Coulter LS 130). On constate que la granularité des ultra-fines UR<sub>5</sub> (particules < 100  $\mu\text{m}$ ) extraites du lot R5. est analogue à celle du lot UR<sub>6</sub> qui correspond aux particules < 100  $\mu\text{m}$  extraite par tamisage de l'échantillon global.

### CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE

La minéralogie des différentes fractions granulométriques a été étudiée par diffraction des rayons X (Philips PW 1732/10 couplé à un système d'acquisition Daco-MP et un système d'exploitation Siemens entièrement géré par le logiciel Diffract-AT ainsi que par microscopie électronique à balayage et microanalyse ponctuelle (EDS) à l'aide d'un appareil du type JEOL 6400 Winsem.

Les observations par DRX ont été réalisées directement sur des échantillons broyés, tandis que l'analyse MEB a été effectuée sur des grains fixés sur support adhésif et métallisés au carbone. Pour faciliter l'identification des phases, différents lots séparés par densité et propriétés magnétiques ont été réalisés. Les analyses ont confirmé la grande complexité minéralogique des mâchefers qui contiennent outre une grande quantité de verre à composition variable, des phases cristallisées dont les principales sont : Quartz, Calcite, Portlandite, Anhydrite, Gypse, Gehlenite, Magnetite. Ces espèces sont présentes dans les deux mâchefers avec des

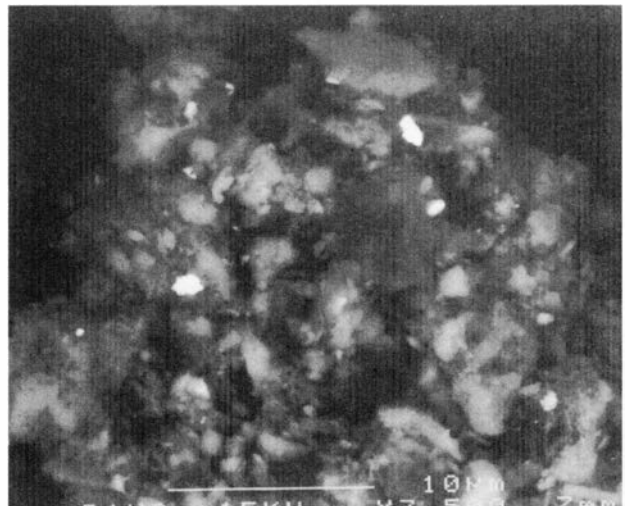
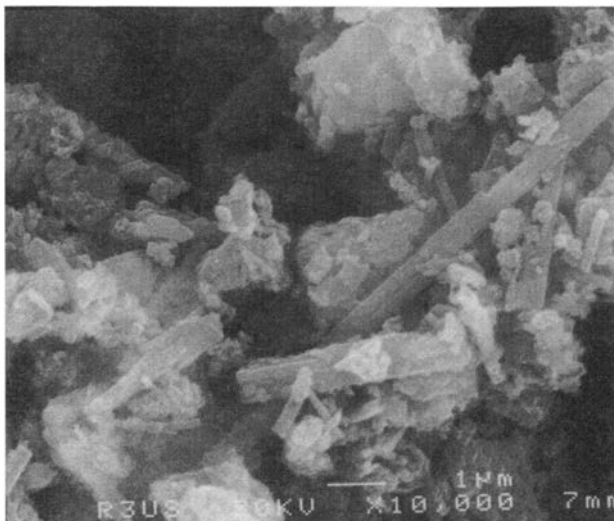


Photo 1 : Image MEB en électrons rétrodiffusés des agrégats de particules fines; les points brillants qui ont des dimensions de l'ordre de quelques micromètres sont des métaux lourds sous différentes formes : silicates, carbonates, chlorures, sulfates ou alliages



**Photo 2 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de baguettes d'ettringite dans la fraction ultra-fine**

proportions qui varient dans les différentes classes granulométriques. De très nombreuses phases mineures sont présentes mais n'ont pas toutes été identifiées avec certitude : ettringite, silicates de calcium et d'aluminium, chlorures, sulfates et carbonates de métaux lourds; le plomb métallique,  $PbSiO_3$  et un alliage de Zn-Cu ont été identifiés dans les fractions denses. L'analyse par DRX montre que les fractions ultra-fines ont qualitativement la même minéralogie que  $R_6$ . Les observations au MEB révèlent que la plupart des particules sont polygranulaires avec un caractère d'agrégat bien souligné (photo 1). Des baguettes plus ou moins fines d'ettringite sont nettement visibles parmi d'autres phases non identifiées (photo 2). Les images en électrons rétrodiffusés mettent en évidence des granules riches en métaux lourds de taille micrométrique répartis de manière aléatoire dans les particules. Des analyses ponctuelles de ces granules indiquent des compositions variées avec par exemple présence de Pb associé ou non à Sn et Cl.

## ESSAIS DE LIXIVIATION SUR LES DIFFÉRENTES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES

### Méthodologie

La lixiviation selon la norme française X31-210 (1x24h) a été effectuée sur les différentes fractions granulométriques ( $X_i$ ) des deux mâchefers ainsi que sur les mêmes fractions après sonication ( $X'_i$ ). Cette opération a été renouvelée 2 fois. Les ultra-fines  $UX_i$  ont été lixiviées (1x24h) en gardant le rapport solide/liquide de la norme X31-210.

Le pH a été mesuré après chaque essai, les lixiviats recueillis après filtration à  $0,45 \mu m$  ont été analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) (Hitachi Z-8100 à effet Zeeman équipé d'un four) pour les cations (Pb, Zn, Cu, Al, Si, Ca) et par électrophorèse capillaire (Water Quanta 4000)

pour les anions ( $Cl^-$  et  $SO_4^{2-}$ ). Cette liste d'éléments, qui n'inclut pas la totalité des éléments à doser dans l'analyse selon la norme, en comporte d'autres dont le suivi apporte une information sur le mécanisme de lixiviation.

### Analyse de surface (XPS) des particules ultra fines

Les quantités de particules ultra-fines séparées n'étant pas suffisantes pour réaliser des essais de type lixiviation normalisée, une autre approche a été mise en œuvre.

La surface des ultra-fines a été analysée, avant et après une lixiviation de 24 heures, réalisée en conservant le rapport de 10 de la norme X31-210, par spectrométrie de photo électrons (XPS). Cette méthode permet une profondeur d'investigation très faible de l'ordre de quelques nm. Les informations recueillies, qui renseignent sur le mécanisme de dissolution et l'existence éventuelle de couches superficielles ultra minces, sont de 3 types : qualitatives (présence d'éléments en surface, sauf H et He), chimiques (l'énergie de liaison des électrons est sensible à l'environnement atomique proche) et quantitatives relatives. En effet, dans le cas d'un matériau homogène, le nombre d'atomes A analysés ( $N_A$ ) peut être relié à l'aire du pic de photoélectron ( $I_A$ ) par une relation simple :

$$N_A = C K_A I_A$$

C est un paramètre dépendant à la fois des conditions expérimentales et de l'échantillon.

$K_A$  facteur de sensibilité, varie fortement selon le pic de photoélectron considéré. Le paramètre C n'étant pas connu, seuls sont utilisés des rapports atomiques ramenés à un élément servant de référence :

$$N_A/N_B = (K_A/K_B) * (I_A/I_B).$$

Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et l'étain sont détectables à faible concentration, de l'ordre de quelques % atomiques, alors que d'autres métaux comme le cuivre et le zinc sont moins sensibles.

L'appareil utilisé est du type AEI ES 200 B équipé d'une anode Mg. Des spectres étendus ont été enregistrés entre 750 et 1250 eV pour déterminer les principaux éléments présents en surface des grains. Pour l'analyse quantitative, les raies  $C_{1s}$ ,  $Si_{2p}$ ,  $Ca_{2p}$ ,  $S_{2p}$ ,  $Cl_{2p}$ ,  $O_{1s}$ ,  $Pb_{4f}$  et  $Sn_{3d}$  ont été enregistrées de manière précise. Les concentrations atomiques obtenues après correction par les facteurs de sensibilité ont été normalisées au silicium. Le choix de cet élément se justifie, par rapport au calcium plus abondant, par le fait qu'il est moins sensible aux phénomènes de dissolution-précipitation.

## RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

### Analyse des lixiviats

Les résultats de la lixiviation des différentes fractions granulométriques  $X_i$  sont reportés dans les tableaux 5 et 6. Chaque nombre correspond à la somme des trois lixiviats. Ont été dosés les éléments majeurs (Ca, Si, Al), les anions solubles ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ) et trois métaux en traces : Pb, Zn et Cu.

**Tableau 5 : Quantités extraites du mâchefer R après trois lixiviations de 24 heures**

	pH (moyenne)	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Ca <sup>+2</sup> mg/g	Al mg/g	Cl <sup>-</sup> mg/g	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mg/g	Si mg/g
R <sub>1</sub>	10,87	8,3	0,38	9,2	2,1	1,9	2,1	2,1	0,02
R <sub>2</sub>	10,94	7,5	0,64	15,4	5,1	2,9	3,1	3,1	0,01
R <sub>3</sub>	11,5	11,5	0,8	19,8	5,2	2,1	4,1	2,6	0,02
R <sub>4</sub>	11,72	17,6	1,2	23,5	6,6	0,8	5,0	2,7	0,06
R <sub>5</sub>	11,8	34,7	1,2	39,4	7,8	0,4	7,5	3,1	0,06
R <sub>6</sub>	11,85	52,7	8,4	73,6	20,3	0,03	10,1	2,8	0,06

**Tableau 6 Quantités extraites du Mâchefer C après trois lixiviations de 24 heures**

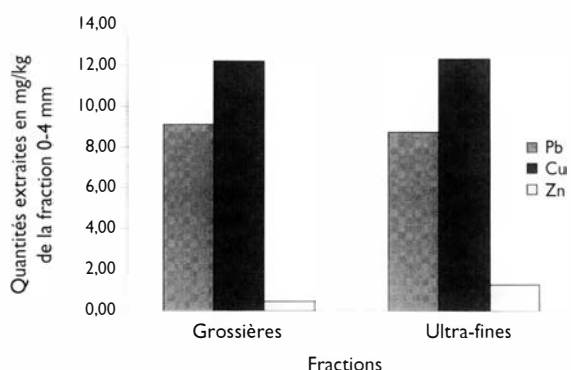
	pH (moyenne)	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Cu mg/kg	Ca mg/g	Al mg/g	Cl <sup>-</sup> mg/g	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mg/g	Si mg/g
C <sub>1</sub>	10,45	1,7	0,5	0,3	2,6	2,1	1,1	1,4	0,02
C <sub>2</sub>	10,96	2,9	0,7	0,3	3,3	3,3	2,3	1,8	0,02
C <sub>3</sub>	11,45	1,5	0,8	1,2	5,2	2,7	3,2	2,2	0,02
C <sub>4</sub>	11,49	1,9	1,1	2,1	6,1	2,7	3,5	2,2	0,03
C <sub>5</sub>	11,19	1,2	0,8	1,8	4,4	2,0	3,3	2,6	0,03
C <sub>6</sub>	11,53	2,4	1,2	4,1	8,1	0,7	6,3	1,8	0,05

Par ailleurs, le pH a été mesuré. Bien que ces résultats soient incomplets pour une modélisation de la spéciation des espèces dissoutes (il manque en particulier les alcalins et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), ils permettent certaines comparaisons. Ainsi, les quantités extraites (sauf Al qui décroît et SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> qui reste sensiblement constant) augmentent nettement avec la finesse des grains pour le mâchefer R.

Par contre, cette régularité n'apparaît pas pour le mâchefer C, pour lequel d'autre part, les quantités extraites de métaux lourds sont nettement inférieures.

**Tableau 7 : Comparaison de quantités extraites de métaux lourds des fractions R4 et R5 avant et après la séparation d'ultra-fines, mâchefer R après trois lixiviations de 24 heures (mg/kg)**

	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn	Cu	
R <sub>4</sub>	17,6	1,2	23,5	R <sub>5</sub>	34,7	1,2	39,4
R' <sub>4</sub>	13,5	0,7	19,8	R' <sub>5</sub>	25,5	1	31,3



**Figure 3 : Quantités extraites de métaux lourds de la fraction ultra fine et des fractions grossières (R'<sub>1</sub>-R'<sub>5</sub>) par rapport à leurs pourcentages pondéraux dans la fraction fine (0-4 mm) du mâchefer R**

D'autre part, des essais de lixiviations effectués sur les fractions R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> (pourcentages d'ultra-fines élevés) permettent de comparer les résultats obtenus (pour les métaux lourds) avant et après séparation des ultra-fines. Ces résultats sont donnés au tableau 7.

Enfin, si l'on considère la fraction 0-4 mm du mâchefer R, la quantité de métaux extraite des grossières débarrassées des ultra-fines est du même ordre de grandeur que celle relarguée par les ultrafines elles-mêmes. En général, Les quantités extraites de métaux lourds de ces fractions R<sub>i</sub> « nettoyées aux ultra-sons » sont inférieures à celles des fractions R<sub>i</sub>. Ce résultat montre que les particules ultra-fines ont un pouvoir polluant significatif, compte tenu du faible pourcentage pondéral qu'elles représentent. La figure 3 montre les quantités extraites exprimées en mg/kg pour l'ensemble des fractions grossières (R'<sub>1-5</sub>) et ultra-fines (UR<sub>i</sub>) pondérées à leurs pourcentages dans la fraction 0-4 mm. On note que, les particules ultra-fines, qui ne représentent que 16,2 % de la masse totale de la fraction 0-4 mm, relarguent la moitié de Pb, Zn et de Cu extraits de la fraction 0-4 mm.

### Caractérisation des particules ultra-fines avant et après lixiviation

#### Analyse XPS des ultra-fines avant lixiviation

Les spectres XPS étendus (figure 4) montrent la présence, en plus des éléments majeurs (Ca, Si et Al) de plomb et d'étain ainsi que de chlore (Cl<sup>-</sup>), de soufre (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) et de carbone (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>). Les concentrations atomiques normalisées au silicium, mesurées par XPS en surface des grains sont indi-

**Tableau 8 : Analyses XPS normalisées à Si des fractions ultra-fines extraites du mâchefer R avant lixiviation (rapports atomiques)**

Ultra fines	Pb/Si	Sn/Si	S/Si	Cl/Si	Al/Si	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> /Si	Ca/Si
UR <sub>1</sub>	0,41	0,16	0,61	0,35	1,20	3,36	3,82
UR <sub>2</sub>	0,15	0,20	0,56	0,30	1,20	3,37	5,10
UR <sub>3</sub>	0,08	0,07	0,41	0,24	1,19	2,62	4,10
UR <sub>4</sub>	0,07	0,03	0,51	0,27	1,18	3,67	5,65
UR <sub>5</sub>	0,07	0,04	0,52	0,35	1,31	3,32	4,67
UR <sub>6</sub>	0,05	0,02	0,46	0,29	1,13	2,81	4,61
R Brut broyé	0,01	0,00	0,16	0,05	0,37	0,70	1,1

**Tableau 9 : Analyses XPS normalisées à Si, des fractions ultra-fines extraites du mâchefer C avant lixiviation (rapports atomiques)**

Ultra-fines	Pb/Si	Sn/Si	S/Si	Cl/Si	Al/Si	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> /Si	Ca/Si
UC <sub>1</sub>	0,06	0,24	0,31	0,24	1,04	1,57	2,71
UC <sub>2</sub>	0,03	0,03	0,36	0,41	1,28	1,54	2,70
UC <sub>3</sub>	0,04	0,01	0,27	0,38	1,32	1,66	2,68
UC <sub>4</sub>	0,04	0,05	0,31	0,19	1,29	1,72	3,02
UC <sub>5</sub>	0,08	0,03	0,76	0,36	1,52	3,37	5,81
C Brut broyé	0,01	0,00	0,10	0,04	0,43	0,51	1,01

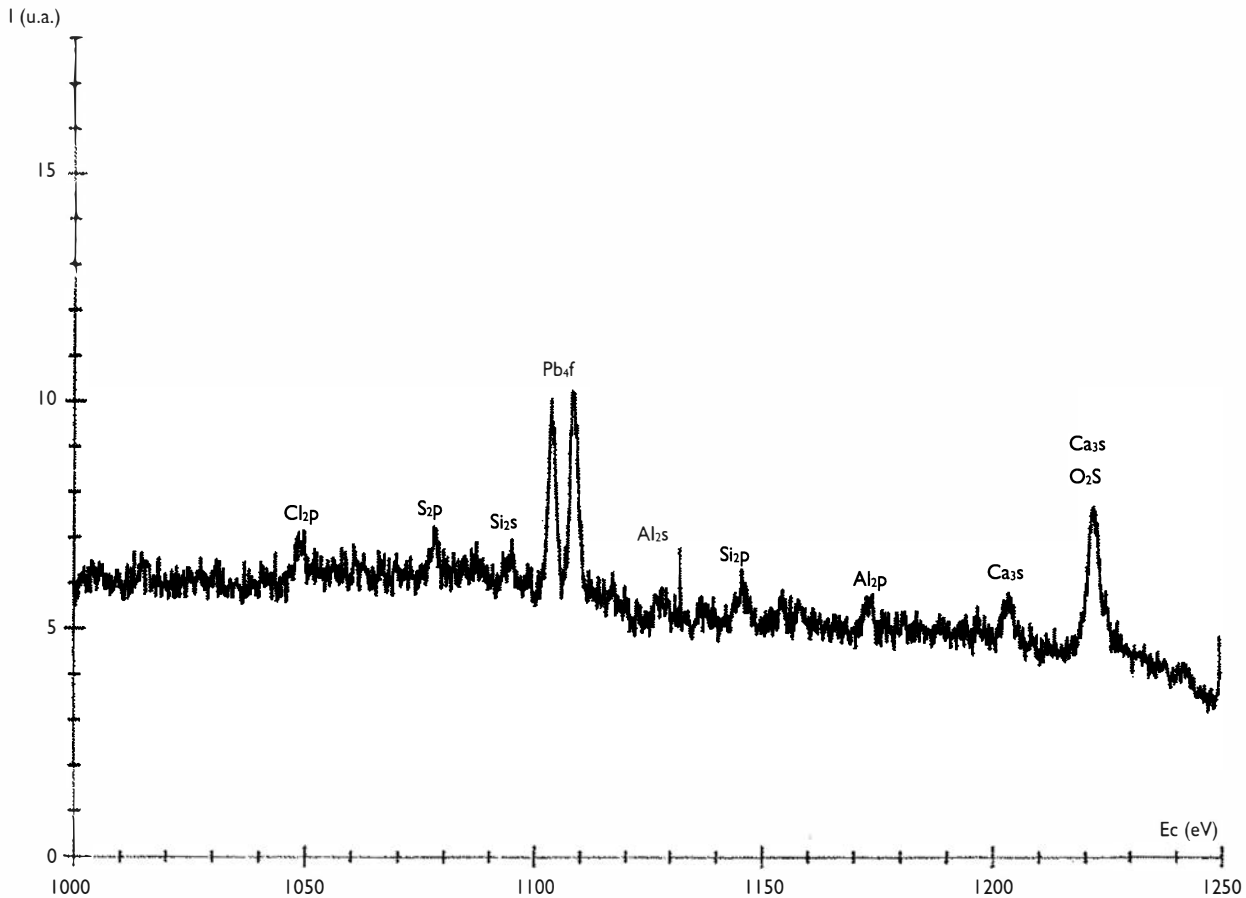


Figure 4 : Spectre XPS de la fraction UR<sub>1</sub>

quées dans les tableaux 8 et 9.

La surface des particules ultra-fines récupérées à partir des fractions les plus grossières du mâchefer R est particulièrement enrichie en Pb (UR<sub>1</sub>, UR<sub>2</sub>) et en Sn (UR<sub>1</sub>, UR<sub>2</sub>, UR<sub>3</sub>). Un enrichissement en Sn est également bien visible sur les ultra-fines fixées sur UC<sub>1</sub>.

#### Morphologie et analyse XPS après lixiviation

La morphologie des particules altérées 24 heures dans H<sub>2</sub>O diffère légèrement de celle observée avant lixiviation. Les particules sont en général sous forme d'agglomérats de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  (photo 3). On retrouve la présence de baguettes d'ettringite (photo 4) et de petites particules

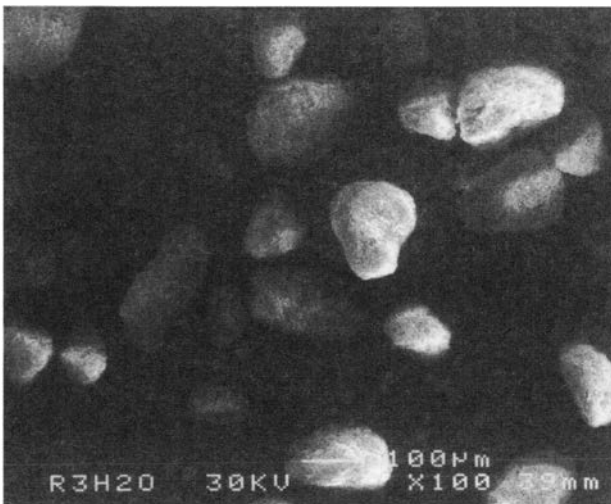


Photo 3 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'agglomérats dans la fraction ultra-fine (après lixiviation)

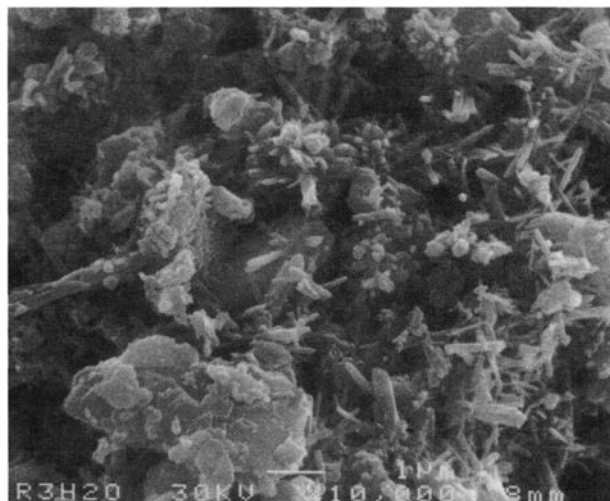


Photo 4 : Image MEB en électrons rétrodiffusés de baguettes d'ettringite dans la fraction ultra-fine (après lixiviation)

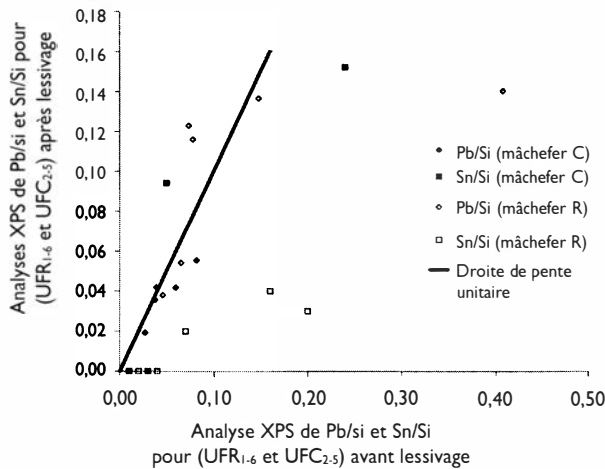


**Tableau 10 : Analyses XPS, normalisées à Si. Ultra-fines du mâchefer R après lixiviation de 24 heures**

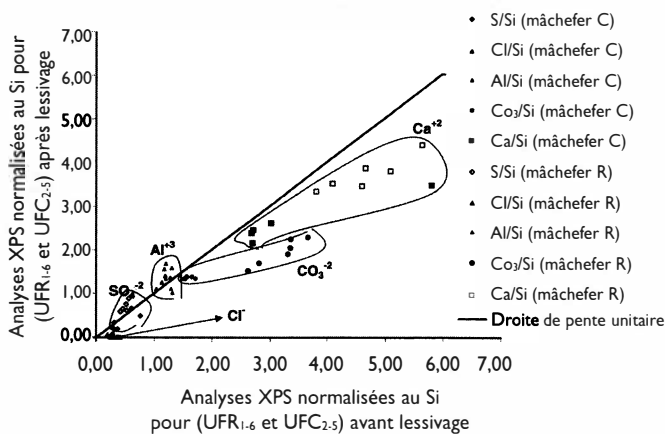
	Pb/Si	Sn/Si	S/Si	Cl/Si	Al/Si	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Si	Ca/Si
UR <sub>1</sub>	0,14	0,04	0,65	0,00	1,34	2,03	3,33
UR <sub>2</sub>	0,14	0,03	0,88	0,00	1,67	2,23	3,79
UR <sub>3</sub>	0,12	0,02	0,58	0,00	1,39	1,51	3,51
UR <sub>4</sub>	0,12	0,00	0,75	0,00	1,55	2,28	4,39
UR <sub>5</sub>	0,05	0,00	0,60	0,00	1,58	1,89	3,86
UR <sub>6</sub>	0,04	0,00	0,64	0,00	1,24	1,69	3,45

**Tableau 11 : Analyses XPS, normalisées à Si. Ultra-fines du Mâchefer C après lixiviation de 24 heures**

Fines	Pb/Si	Sn/Si	S/Si	Cl/Si	Al/Si	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /Si	Ca/Si
UC <sub>1</sub>	0,04	0,09	0,18	0,00	1,10	1,37	2,45
UC <sub>2</sub>	0,02	0,00	0,18	0,00	1,36	1,33	2,15
UC <sub>3</sub>	0,04	0,00	0,06	0,00	1,01	1,38	2,38
UC <sub>4</sub>	0,04	0,06	0,33	0,05	1,10	1,33	2,61
UC <sub>5</sub>	0,06	0,00	0,48	0,00	1,33	1,94	3,46



**Figure 5 : Comparaison des analyses XPS de Pb et Sn des fractions ultra-fines avant et après lixiviation, mâchefers R et C (normalisation à Si)**



**Figure 6 : Comparaison des analyses XPS de S, Al, Ca et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> des fractions ultra fines avant et après lixiviation, mâchefers R et C (normalisation à Si)**

riches en métaux lourds. L'analyse globale par EDS révèle la forte diminution du chlorure après lixiviation.

Les spectres XPS larges montrent clairement la disparition du pic du chlore ainsi que la diminution importante des pics d'étain. Les concentrations atomiques normalisées au silicium observées en surface des particules sont regroupées dans les tableaux 10 et 11 et les figures 5 et 6.

Ce type de figure permet, aux erreurs analytiques près, de comparer les compositions de surface normalisées au silicium (M/Si) et mesurées par XPS avant et après lessivage.

Un regroupement des points expérimentaux autour de la droite de pente unité signifie que le lessivage n'a pas modifié significativement le rapport M/Si. C'est le cas pour Pb. La partie du plan de figure localisée sous la droite de pente unitaire correspond à une décroissance du rapport M/Si sous l'effet du lessivage. C'est le cas de Sn. L'interprétation des données XPS pour ces deux métaux n'est pas entièrement univoque. Les résultats sont compatibles avec l'hypothèse d'une localisation significative de Pb sous forme granulaire, tandis que Sn peut former un mince film en surface des particules silicatées.

Pour les éléments majeurs, la comparaison des résultats avant et après lixiviation montre :

- De faibles variations, autour de la droite de pente unitaire, du rapport Al/Si. Le fait souligne la faible mobilité de ces deux éléments. On note une différence systématique entre les deux mâchefers. Des conclusions semblables peuvent être déduites pour le sulfate, probablement localisé pour l'essentiel dans l'ettringite.
- Une distribution sous la droite de pente unitaire des points représentatifs des rapports Ca/Si et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/Si, marquant une solubilisation relative des phases calciques et des carbonates.

Si l'interprétation relative à la formation d'un film riche en Sn est correcte, elle implique que les particules ultra-fines aient subi un refroidissement suffisant, en présence de gaz de combustion, ce qui est un argument fort pour les considérer comme des retombées de cendres volantes.

## CONCLUSION

On a exposé, dans cette note, des résultats obtenus sur les fractions fines (respectivement < 5 mm et 4 mm) de deux mâchefers non broyés, l'un directement valorisable (échantillon C) l'autre de type intermédiaire (mâchefer R).

Les études ont porté sur différentes fractions granulométriques séparées par tamisage. Ces fractions ont d'abord été caractérisées par analyse chimique, méthodes BET et DRX. On a d'autre part séparé dans chaque fraction les « ultra-fines » (< 100 µm) par traitement aux ultrasons dans l'éthanol suivi d'un nouveau tamisage. Ce fait montre d'abord le caractère d'agrégat des particules tamisées, confirmé par l'étude MEB-EDS.

On présente ensuite les résultats de lixiviations du

type X31-210 effectuées sur les différentes fractions tamisées, débarrassées ou non de leurs ultra-fines. La comparaison met nettement en évidence le potentiel polluant significatif des fractions < 100  $\mu\text{m}$ , bien que celles-ci ne représentent, en poids, qu'environ 16,2 % des fractions < 4 mm du mâchefer R et 11,1 % des fractions < 5 mm du mâchefer C. Elles sont la source de la moitié des métaux lourds (Pb, Zn, Cu) relargués par la fraction < 4 mm lors d'essais de lixiviation normalisés.

Les fractions ultra-fines ont été caractérisées par différentes méthodes (DRX, MEB-EDS, lixiviation, XPS). La mise en évidence par XPS d'une forte diminution du rapport Sn/Si (mesuré sur une épaisseur de quelques nanomètres) avant et après lixiviation des particules ultra-fines, suggère fortement qu'elles aient résidé un certain temps à une température assez basse pour qu'une très faible pellicule d'étain (aisément soluble) se soit déposée en surfaces de ces particules à partir de la phase vapeur (décomposition de  $\text{SnCl}_2$ ?). Ce fait plaide en faveur de l'hypothèse selon laquelle ces ultra-fines seraient des retombées de cendres volantes plutôt que le produit d'une attrition des granulats du mâchefer.

On voit l'importance pratique d'une telle conclusion à deux niveaux : les essais normalisés sont effectués sur la fraction < 4 mm issue d'un matériau broyé, il est donc important que les « ultra-fines originelles » aient été conservées, ce qui n'est pas explicitement prévu par la norme. D'autre part, une façon simple d'améliorer la qualité d'un mâchefer du point de vue de la valorisation consistera à en « souffler » les fractions fines.

#### Shaddad Attili, Patrick Baillif et Jean-Claude Touray

Équipe ressources, environnement et matériaux, composante de l'UMR n° 6530 et de la FR 09 du CNRS - École supérieure de l'énergie et des matériaux (Esem) - Université d'Orléans - 8, rue Léonard de Vinci - 45072 Orléans cedex

#### Remerciements :

Nous remercions B. Boos et C. Pascual (Cylergie) qui nous ont communiqué l'échantillon R et différentes références et Jean-Pierre Ildefonse pour la première lecture de ce manuscrit.

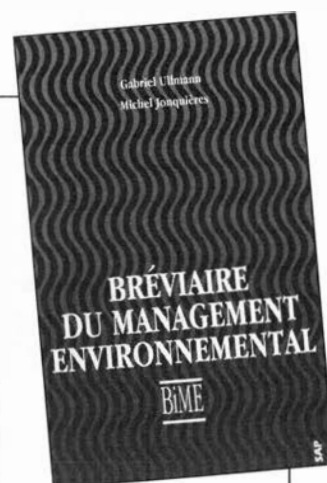
## Bibliographie

1. Afnor, 1992, Norme X31-210, Relative aux essais de lixiviation des déchets solides. 13 p.
2. Amokrane A., Blanchard J.M., Billard H., Chatelet-Snidaro L., Delineau T., Bourdier C. (1998) : *Les devenir des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, Partie I : Caractérisation des mâchefers*. Déchets, Sciences & Techniques, n° 10.
3. Belevi H., Stampfli D.M., Baccini P. (1992) : *Chemical behaviour of municipal solid waste incinerator bottom ash in monofills*. Waste Management & Research, V. 10, p. 153-167.
4. BRGM (1997) : *Stabilité chimique des mâchefers soumis à l'altération météorologique*. Rapport final., Rap. BRGM n° 2498, 173 p., 45 fig., 19 tabl., 16 ph., 2 ann.
5. Kida A, Noma Y. Imada T. (1996) : *Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes*. Waste Management, V.16, No. 5-6, p. 527-536.
6. Klapp T., L. Magee II, J. F. Ahlert, R. C. Kosson D. S. 1988 : *Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incinerator ashes*. Environmental Progress, V 7, n° 1, p. 22-30.
7. Ministère de l'Environnement (1994) : Circulaire du 9 mai sur l'élimination des mâchefers d'incinération de résidus urbains. DPPR/SEI/BPSIED/FC n° 94-IV-1.
8. Paris I. Valentis G. Ferrandi L., Wicker K. (1993) : *Protocole d'échantillonnage sur flux de mâchefer frais d'incinération d'ordures ménagères*. TSM, n° 7-8, p. 375-381.
9. Pascual C., Boos B. (1997) : *Étude de la répétabilité de la réponse à un test de lixiviation sur du mâchefer d'UIOM*. Déchets, Sciences & Techniques, n° 6, p. 26-30.
10. Pineau J., Choffel L. (1997) : *Hétérogénéité et homogénéité, application à l'échantillonnage de mâchefer issu de l'incinération de déchets industriels*. Déchets, Sciences & Techniques, n° 6, p. 21-25.
11. Paris I. Hubscher, V. Leory M. J. F. (1997) : *Étude de comportement de mâchefers de DIS utilisés en technique routière, comparaison avec des mâchefers d'OM*. TSM, p. 27-34.

# BRÉVIAIRE DU MANAGEMENT ENVIRONNEMENTAL

**BIME**

Format 15\*24,  
264 pages - 1999  
268 F TTC Franco



**SAP éditeur**

7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble - Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09 - Email : E. et. T@wanadoo.fr