

# Qualité et devenir des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux

*Etat des lieux et perspectives*



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**QUALITE ET DEVENIR DES MACHEFERS D'INCINERATION  
DE DECHETS NON DANGEREUX**

**ÉTAT DES LIEUX ET PERSPECTIVES**

**RAPPORT FINAL**

octobre 2015

**P. TEGELBECKERS, A. AUBERT, A.J. JOUVENET** – SETEC Environnement

**I. MOULIN, L.T. TRAN, S. ELHAMZAoui** – LERM



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Qualité et devenir des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux. Etat des lieux et perspectives, 2015, 134 p, n°13-0241/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2015

## **RESUME**

Aujourd'hui, plus de 3 millions de tonnes de mâchefers bruts, résidus provenant des Unités d'Incinération de Déchets non Dangereux (UIDND) sont produites chaque année en France.

L'étude fait un état des lieux de la réglementation française et européenne relative à ces mâchefers et notamment des modifications induites par la promulgation de l'arrêté ministériel du 18 novembre 2011 relatif à la valorisation des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND). L'étude répertorie par ailleurs les méthodes et essais relatifs à la caractérisation des MIDND selon les objectifs visés.

L'étude s'intéresse à l'influence de la composition des déchets, du type de four et des paramètres de conduite sur la qualité des MIDND. Un zoom particulier est réalisé sur les éléments antimoine et soufre ainsi que sur la matière organique et les dioxines.

Les pratiques d'élaboration (traitement et maturation) et de valorisation des MIDND en techniques routières sont détaillées en termes technique et financier, en France et en Europe, afin de mettre en évidence les freins, les leviers et les voies d'optimisation.

En s'appuyant sur des expériences locales ainsi que sur les techniques utilisées ailleurs en Europe, ce présent document recense également les principales pistes de valorisation (dans les matériaux cimentaires, les céramiques et pour l'épuration du biogaz) qui pourraient être envisagées dans le futur ainsi que des modes de traitements différents (refroidissement à l'air, carbonatation accélérée et vitrification).

## **MOTS CLES**

Mâchefers – MIDND – Réglementation – Caractérisation – Traitement – Valorisation

## **KEY WORDS**

Bottom ash – regulation – characterization – treatment – recovery – antimony – dioxin

– organic carbon – sulphur – road building – maturation

## SOMMAIRE

SOMMAIRE .....	4
GLOSSAIRE .....	7
INDEX DES FIGURES .....	8
INDEX DES TABLEAUX .....	10
1 PREAMBULE.....	11
1.1 Généralités .....	11
1.2 Contexte économique .....	14
2 ETATS DES LIEUX REGLEMENTAIRES ET PERSPECTIVES.....	15
2.1 Le cadre réglementaire en France.....	15
2.1.1 Arrêté ministériel du 25/01/91 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains : 15	
2.1.2 Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n°94-IV-1 du 09/05/94 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains .....	15
2.1.3 Arrêté ministériel du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux (DASRI) .....	16
2.1.4 Arrêté ministériel du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) .....	16
2.1.5 TGAP et Garantie financière.....	22
2.2 Le cadre réglementaire en Europe .....	24
3 LES MACHEFERS ET LEUR CARACTERISATION .....	28
3.1 Les méthodes de caractérisation .....	28
3.1.1 Echantillonnage [3].....	29
3.1.2 Caractérisation physique.....	30
3.1.3 Caractérisation chimique .....	31
3.1.4 Potentiel polluant.....	32
3.1.5 Caractérisation minéralogique, microstructurale et spéciation des éléments .....	35
3.1.6 Caractérisation technique nécessaire à une utilisation en technique routière .....	35
3.2 Caractéristiques des mâchefers .....	37
3.2.1 Les caractéristiques physiques .....	37
3.2.2 Caractéristiques chimiques .....	39
3.2.3 Caractéristiques minéralogiques.....	40
3.2.4 Réactivité des MIDND.....	41
4 QUALITE DES MACHEFERS.....	43
4.1 Influence de la composition des déchets sur la qualité des mâchefers.....	43
4.1.1 Zone géographique [25] .....	43
4.1.2 La saison [26] .....	44
4.1.3 La collecte sélective.....	44
4.1.4 Conclusion .....	45

4.2	Influence du type d'incinérateur sur la qualité des mâchefers.....	45
4.2.1	Taille de l'incinérateur [27] .....	45
4.2.2	Technologie du four [27] .....	45
4.2.3	Conclusion .....	47
4.3	Influence des paramètres de conduite du four sur la qualité des mâchefers .....	48
4.3.1	Préparation des entrants.....	48
4.3.2	Injection d'air.....	48
4.3.3	Temps de séjour .....	49
4.3.4	Température.....	49
4.3.5	Conclusion .....	49
4.4	Influence du mode d'extraction des mâchefers.....	49
4.4.1	Refroidissement à l'eau .....	50
4.4.2	Refroidissement à l'air (extraction à sec).....	50
4.4.3	Conclusion .....	50
4.5	Paramètres influençant la spéciation de l'antimoine dans les mâchefers.....	50
4.5.1	Spéciation de l'antimoine dans le flux entrant des déchets .....	50
4.5.2	Comportement de l'antimoine au sein du four et conditions favorisant la présence de l'antimoine dans les mâchefers.....	52
4.6	Paramètres influençant les teneurs en dioxines/furanes dans les mâchefers .....	55
4.6.1	Généralités .....	55
4.6.2	Formation des dioxines dans les incinérateurs .....	58
4.6.3	Présence de dioxines en amont de la chaudière.....	62
4.6.4	Flux entrants dans les incinérateurs [38] .....	62
4.7	Paramètres influençant les teneurs en matière organique dans les mâchefers .....	65
4.7.1	Répartition du carbone dans les différents résidus d'incinération.....	65
4.7.2	Effet de la saisonnalité sur la nature du carbone organique les mâchefers .....	66
4.7.3	Biodégradation de la matière organique au cours de la maturation.....	67
4.7.4	Traitement par lavage à l'eau.....	69
4.7.5	Traitements à l'acide .....	71
4.8	Paramètres influençant la spéciation du soufre dans les mâchefers.....	74
4.8.1	Répartition du soufre dans l'incinérateur .....	74
4.8.2	Présence de sulfates dans les éluats .....	75
4.8.3	Teneurs en sulfates après extractions séquentielles .....	76
4.8.4	Sulfato-réduction.....	78
5	ELABORATION DES MIDND ET VALORISATION EN TECHNIQUES ROUTIERES .....	79
5.1	Traitement et maturation .....	79
5.1.1	Maturation classique [21] .....	79
5.1.2	Traitement mécanique .....	80
5.1.3	Traitement et formulation des mâchefers .....	88

5.2	Valorisation en technique routière .....	89
5.2.1	Remblai.....	90
5.2.2	Couche de forme .....	91
5.2.3	Couche d'assise .....	91
5.2.4	Utilisation en Europe.....	91
5.3	Coût de la valorisation en technique routière .....	92
5.3.1	Coût d'évacuation des MIDND en IME.....	92
5.3.2	Coût de la valorisation.....	92
5.4	Synthèse .....	93
6	TRAITEMENT EN VUE D'UNE VALORISATION SPECIFIQUE .....	94
6.1	Refroidissement à l'air.....	94
6.2	Carbonatation accélérée .....	96
6.3	Vitrification.....	98
6.3.1	Principe.....	98
6.3.2	Consommation d'énergie.....	99
6.3.3	Procédés.....	99
6.3.4	Particularité de la vitrification.....	102
6.3.5	Avantages et inconvénients de la vitrification .....	102
6.4	Traitement humide.....	104
7	AUTRES VOIES DE VALORISATION .....	105
7.1	Valorisation dans les matériaux cimentaires .....	105
7.1.1	Valorisation des mâchefers en cimenterie comme matière première .....	105
7.1.2	Valorisation comme constituant secondaire d'un ciment .....	108
7.1.3	Valorisation comme granulat pour béton ou coulis.....	108
7.2	Céramique .....	111
7.2.1	Définition des céramiques.....	111
7.2.2	Procédé de Fabrication.....	112
7.2.3	Etudes.....	113
7.2.4	Synthèse .....	118
7.2.5	Conclusion .....	118
7.3	Biogaz .....	119
7.3.1	Composition du biogaz [92].....	119
7.3.2	Epuraton des biogaz [92].....	120
7.3.3	Potentiel d'épuration du biogaz par les mâchefers .....	121
7.3.4	Aptitude épuratoire physico-chimique .....	121
7.3.5	Applications.....	122
8	CONCLUSION .....	126
	SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	129

## GLOSSAIRE

COV : Composés Organiques Volatils  
CVE : Centres de Valorisation Energétiques des déchets  
CVO : Centres de Valorisation Organiques des déchets  
DAE : Déchet à Activité Economique  
DASRI : Déchets à Activité de Soins à Risque Infectieux  
ES : L'équivalent de sable  
HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques  
ICPE : Installations Classées Protection de l'Environnement  
IME : Installation de Maturation et d'Elaboration  
IPI : L'Indice Portant Immédiat  
ISD : Installation de Stockage de Déchets  
ISDND : Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux  
KEZO : le Zwekverband Kehrichtverwertung Zurcher Oberland  
LA : Los Angeles  
MDE : Micro-Deval en présence d'Eau  
MIDND : Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux  
MIOM : Mâchefer d'Incinération d'Ordures Ménagères  
OM : Ordures Ménagères  
OPM: Optimum Proctor Modifié  
OPN: Optimum Proctor Normal  
PAQ : Plan Assurance Qualité  
PCB : Polychlorobiphényles 7 congénères  
PERI : Plans d'Exposition aux Risques d'Inondation  
PF : La perte au feu  
POS : Plans d'Occupation des Sols  
PSA : Pressure Swing Adsorption  
REFIOM : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères  
SAEFL : Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape  
STEP: STations d'Épuration  
TGAP : Taxe Générale sur les Activités Polluantes  
TSA : Temperature Swing Adsorption  
UIDND : Unité d'Incinération de Déchets Non Dangereux  
UIOM : Usine d'Incinération d'Ordures Ménagères  
UVE : Unité de Valorisation Energétique  
VBS : La valeur de bleu de méthylène d'un sol  
ZAR : Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung

## INDEX DES FIGURES

<i>Figure 1 : composition chimique moyenne des mâchefers élaborés [3]</i>	12
<i>Figure 2 : production de mâchefers et de REFIOM au sein d'une UIDND, [5]</i>	13
<i>Figure 3 : Usage routiers de type 1 [3]</i>	19
<i>Figure 4 : Usages routiers de type 2 [3]</i>	19
<i>Figure 5 : schéma sur la TGAP appliquée sur les mâchefers</i>	23
<i>Figure 6 : schéma de principe de la caractérisation des mâchefers</i>	28
<i>Figure 7 : schéma de préparation d'un échantillon pour analyse de lixiviation [11]</i>	33
<i>Figure 8 : fuseau granulométrique pour une grave de mâchefers classique [3]</i>	38
<i>Figure 9 : Diagramme schématisant l'évolution minéralogique des MIND au cours de la maturation [4]</i>	42
<i>Figure 10 : répartition des déchets en fonction des zones géographiques</i>	43
<i>Figure 11 : différentes conceptions de four et différentes directions des flux de gaz</i>	46
<i>Figure 12 : Différents degrés d'oxydation de l'antimoine</i>	51
<i>Figure 13 : Fractions et teneur en antimoine dans les déchets [29].</i>	52
<i>Figure 14 : Evolution de la pression de vapeur de certains composés de l'antimoine en fonction de la température [29]</i>	53
<i>Figure 15 : Gammes de concentrations de différents flux de masse et répartition de l'antimoine dans les différents résidus de l'incinération [29] [35]</i>	53
<i>Figure 16 : Schéma de l'installation pilote TAMARA de l'Institut technique de Karlsruhe [29]</i>	54
<i>Figure 17 : Concentration en antimoine dans les différents résidus et dans les fumées en mg/kgMS</i>	54
<i>Figure 18 : Répartition de l'antimoine entre les différents résidus et les fumées en %</i>	54
<i>Figure 19 : Schéma des molécules de PCDD, PCDF et PCB</i>	55
<i>Figure 20 : Concentrations et équilibre des PCDD/F dans un ancien incinérateur : (%) pourcentage par rapport à la totalité entrant en amont du système ; (*) concentration en gaz bruts [38]</i>	58
<i>Figure 21 : Concentrations et équilibre des PCDD/F dans un incinérateur moderne : (%) pourcentage par rapport à la totalité entrant en amont du système ; (*) concentration en gaz bruts [38]</i>	58
<i>Figure 22 : Comparaison des teneurs en PCDD/F dans les gaz bruts selon les tests réalisés avec le four à lit fluidisé et avec le four rotatif, sous les mêmes conditions [39]</i>	63
<i>Figure 23 : Effet de la température de la chambre de post-combustion sur les concentrations en PCDD/F dans les tests avec le four à lit fluidisé et avec le four rotatif [39]</i>	64
<i>Figure 24 : Concentrations en PCDD/F en fonction de la quantité de particules fines et en fonction du temps de séjour dans le four [42]</i>	64
<i>Figure 25 :- Diagramme représentant les fractions du carbone organique total dans le MIDND.</i>	65
<i>Figure 26 : Concentrations et équilibre du carbone dans un incinérateur : (%) pourcentage par rapport à la totalité entrant en amont du système ; (*) concentration en gaz bruts, hors CO<sub>2</sub> [43]</i>	65
<i>Figure 27 : Distribution de différentes catégories de molécules organiques par méthode d'extraction, usines d'incinération et saisons – trois incinérateurs à Taipei [45]</i>	66
<i>Figure 28 : Comparaison des volumes de O<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> consommés entre du mâchefer frais et du mâchefer carbonaté à HR 23% après une semaine à 30°C [49]</i>	68
<i>Figure 29 : pH, COT et CIT mesurés dans des échantillons de éluats provenant de mâchefer frais (F) et de mâchefers biodégradés à HR 7%, 13% et 23% pendant trois semaines et de mâchefer carbonaté (C) [49]</i>	68
<i>Figure 30 : Fréquences d'apparition (obtenues selon deux modes d'extraction) de différents types de molécules organiques dans des mâchefers exposés à l'air et dans des mâchefers lavés à l'eau, par incinérateur [50]</i>	70
<i>Figure 31 : Teneurs en COT dans les eaux de lavage des mâchefers [50]</i>	70
<i>Figure 32 : Teneurs en COT extrait des mâchefers en fonction des solutions d'extraction [52]</i>	72
<i>Figure 33 : COT extrait en fonction du temps et des différentes solutions d'extraction [52]</i>	72
<i>Figure 34 : Influence du pH final de la solution d'extraction sur le COT extrait par une solution d'acide acétique [52]</i>	73
<i>Figure 35 : Potentiel de lixiviation du carbone organique dissous mesuré dans des éluats de mâchefers traités avec différentes solutions [52]</i>	74
<i>Figure 36 : Concentration en SO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse et en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en phase solide * = Concentration en gaz brut [43]</i>	75
<i>Figure 37 : Relargage des ions chlorures et sulfates avant (« x ») et après carbonatation (« x C ») [24]</i>	76
<i>Figure 38 : Répartition du sulfate par classes granulométriques dans les mâchefers [54]</i>	76
<i>Figure 39 : pH et éléments majeurs mesurés sur un mâchefer après trois lixiviations [54]</i>	77
<i>Figure 40 : Teneurs en sulfates après lixiviation à pH imposé [54]</i>	77
<i>Figure 41 : Schéma de production de mâchefers élaborés [3]</i>	84

<i>Figure 42 : Schéma de production de mâchefers élaborés sur le site de Plabennec dans le Finistère (29)</i>	84
<i>Figure 43 : Schéma européen type de production de mâchefers élaborés [7]</i>	86
<i>Figure 44 : différentes couches routières [61]</i>	90
<i>Figure 45 : extraction à sec des mâchefers dans l'UIOM du KEZO [62]</i>	94
<i>Figure 46 : traitement des mâchefers fins [62]</i>	95
<i>Figure 47 : traitement du mélange Non Ferreux [62]</i>	95
<i>Figure 48 : Procédé de gazéification haute température (Carbo V)</i>	100
<i>Figure 49 : schéma de principe du procédé de vitrification-gazéification [64]</i>	101
<i>Figure 50 : Schéma de principe de la technologie d'incorporation au cru des MIDND de Taiheiyo cement Corporation [66] [67]</i>	106
<i>Figure 51 : Phénomène de frittage [87]</i>	113
<i>Figure 52 : Evolution du taux d'humidité absorbé et du retrait linéaire dans la céramique standard (M) et dans la céramique modifiée (M5U)</i>	116
<i>Figure 53 : Evolution du taux d'humidité absorbé et du retrait linéaire dans la porcelaine (P) et dans tous les autres échantillons réalisés : P2U, P5U, P5V et P10V.</i>	117
<i>Figure 54 : Exemple d'installation de filtration du biogaz</i>	125
<i>Figure 55 : débit de biogaz (en Nm<sup>3</sup>/h) et taux d'abattement (en %) en fonction du temps (en jours)</i>	125

## INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Liste de codification des mâchefers selon la liste de codification des déchets [6].....	13
Tableau 2 : production de mâchefers en Europe selon le CEWEP [7].....	14
Tableau 3: comparaison des valeurs limites liés au comportement de la lixiviation entre la circulaire du 09 mai 1994 et l'arrêté du 18 novembre 2011.....	20
Tableau 4 : valeurs limites en teneur intrinsèque en éléments polluants de l'arrêté du 18 novembre 2011.....	21
Tableau 5 : Récapitulatif des textes réglementaires régulant la gestion des mâchefers dans différents pays de l'Europe [9].....	25
Tableau 6 : comparaison des taux de valorisation des mâchefers des différentes références .....	26
Tableau 7 : Normes à appliquer pour la teneur intrinsèque des substances réglementées.....	32
Tableau 8 : Liste des normes d'essai pour les analyses des éluats, [3].....	34
Tableau 9 : Caractéristiques physiques moyenne des MIDND .....	38
Tableau 10 : Composition chimique élémentaires moyenne des MIND issue de la littérature .....	39
Tableau 11 : Principales phases minérales des MIND selon la littérature [14] [4].....	41
Tableau 12 : Les applications industrielles de composés d'antimoine [29][INERIS version N°2-1 avril 2007].....	51
Tableau 13 : Homologues et congénères des PCDD, PCDF et PCB [38].....	56
Tableau 14 : Les molécules toxiques - 17 dioxines et furanes et 12 PCB.....	56
Tableau 15 : Propriétés des dioxines PCDD [38].....	57
Tableau 16 : Teneur en dioxines, furanes, PCB et autres organochlorés des résidus et émissions d'une usine d'incinération d'ordures ménagères (en I-TEQ) [36].....	57
Tableau 17 : Teneurs en COT de mâchefer exposé à l'air et de mâchefer lavé à l'eau, par saison et par incinérateur [50].....	69
Tableau 18 : Formulation des solutions pour l'extraction du COT dans des mâchefers [52] .....	71
Tableau 19 : Résultats sur la classification des plateformes selon notre étude .....	81
Tableau 20 : Répartition des IME selon notre étude .....	82
Tableau 21 : Répartition des IME selon l'étude de l'ADEME en 2002 .....	82
Tableau 22 : vue européenne des traitements mécaniques sur les mâchefers [60].....	85
Tableau 23 : Part des métaux ferreux et non ferreux récupérés.....	87
Tableau 24 : synthèse de la filière de traitement sec des mâchefers.....	88
Tableau 25 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers en technique routière.....	93
Tableau 26 : synthèse du refroidissement à l'air des mâchefers.....	96
Tableau 27 : synthèse de la filière de traitement des mâchefers par carbonatation accélérée.....	98
Tableau 28 : Comparatif des caractéristiques d'un vitrifiât de mâchefers, du basalte fondu, d'un verre borosilicaté et d'un verre sodocalcique [65] .....	102
Tableau 29 : synthèse de la filière de traitement des mâchefers par vitrification .....	103
Tableau 30 : synthèse de la filière de traitement humide des mâchefers.....	104
Tableau 31 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme matière première en cimenterie.....	107
Tableau 32 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire d'un ciment	108
Tableau 33 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire d'un béton..	110
Tableau 34 : classification des céramiques de la norme NF EN 14411.....	111
Tableau 35 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire des céramiques .....	118
Tableau 36 : composition moyenne des biogaz d'ISDND et les caractéristiques de ses composés. [5].....	119
Tableau 37 : pré-dimensionnement d'une alvéole « test » [5].....	123
Tableau 38 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme couche filtrante dans les ISD .....	124
Tableau 39 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme enceinte filtrante.....	125

# 1 PREAMBULE

## 1.1 Généralités

Aujourd'hui, plus de 3 millions de tonnes de mâchefers (bruts) sont produites chaque année en France. Ce résidu solide provient des Unités d'Incinération de Déchets non Dangereux (UIDND) qui sont, pour certaines, des Centres de Valorisation Energétique (CVE). Il est essentiellement traité en Installation de Maturation et d'Elaboration (IME) puis, pour sa part valorisable, valorisé principalement en technique routière (pour 84%), et, pour l'autre part, dirigé en Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND) (pour 16%). [1]

En France, sa valorisation, jusqu'alors soumise à la circulaire du 9 mai 1994, est désormais cadrée par l'arrêté ministériel du 18 novembre 2011 (applicable depuis le 1er juillet 2012) relatif au recyclage en technique routière des Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND) (bruts).

Les principaux objectifs de cette étude sont :

- ✓ De caractériser et définir la qualité des mâchefers : pour cela il est nécessaire de définir les mâchefers, de présenter leur cadre réglementaire et les normes adaptées à leur caractérisation. Dans un deuxième temps, il faut tenter de définir les relations entre la qualité des mâchefers (bruts) et la composition des déchets entrants et/ou les paramètres opératoires. Cette partie permettra de dégager des pistes d'amélioration éventuelles de la qualité des mâchefers élaborés.
- ✓ D'établir un état des lieux des filières de maturation et d'élaboration optimisées.
- ✓ D'identifier les filières de valorisation actuelles et émergentes ainsi que d'étudier leurs coûts afin d'analyser la pérennité des procédés.

Les mâchefers étant produits par l'incinération des déchets, il faudra s'intéresser à ce qui se réalise en amont de l'incinération.

Les déchets non dangereux, qui sont principalement composés d'Ordures Ménagères (OM) ainsi que de Déchets à Activité Economique (DAE) en plus petite quantité, sont traités par différentes filières. [2] :

Selon les dernières données de l'ADEME (chiffres-clés – Edition 2014), la répartition entre les différentes filières est la suivante pour la France :

- ✓ **La valorisation matière** (31,4%) : certains déchets peuvent être triés dans le but d'être recyclés, tel que les papiers et le verre ; d'autres peuvent être valorisées en compost. Enfin, pour la valorisation matière, la méthanisation est une autre solution possible.
- ✓ **La valorisation énergétique** (30,7%) : les déchets non dangereux peuvent être brûlés en UIDND, ce qui permet la réduction du volume et de la nocivité. Elle se fait généralement avec récupération d'énergie (alimentation de réseaux de chaleur urbain ou industriel, production d'électricité).
- ✓ **L'élimination** (37,9%) : les déchets sont enfouis en couches successives dans les Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux (ISDND) sur un terrain dont les caractéristiques hydrogéologiques permettent d'éviter tout risque de pollution.

Ces chiffres (issus de données 2010 et 2011) sont basés sur 46 302 000 tonnes d'ordures ménagères entrant dans les différentes installations de traitement. Ce chiffre est supérieur au 38,5 Mt souvent mentionné y compris dans les données ADEME. Cet écart montre la difficulté à comptabiliser au niveau français les différents tonnages.

Cette difficulté se retrouve également dans les statistiques européennes. Par exemple, d'après la Newsrelease du 25 mars 2014 d'Eurostat, l'exutoire principal pour la France est la valorisation matière) ce qui ne semble pas être le cas au vu des dernières données françaises. Par contre, le projet de plan de réduction et de valorisation des déchets pour 2014-2020 présenté par le MEDDE en novembre 2014 va dans le sens d'une forte augmentation de la réutilisation et du recyclage.

L'incinération ne permet pas la disparition totale du volume des déchets entrants, la combustion des déchets conduisant à la formation de plusieurs résidus solides :

- ✓ **Les mâchefers** qui représentent 20 à 25 % du tonnage et 10% du volume entrant.  
Après élaboration, il s'agit d'un produit alcalin dont la composition chimique moyenne est la suivante [3] :
  - Silicates, alumines en majorité (63%) ;
  - Calcaires et chaux (19%) ;
  - Eau (15%) ;
  - Imbrûlés (2%) ;
  - Métaux (<1%).

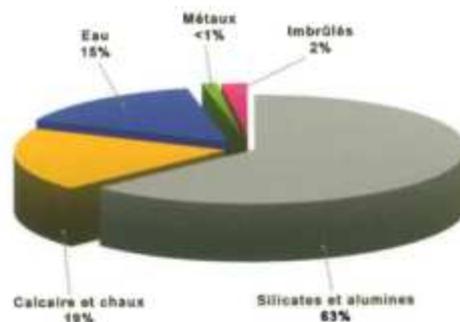


Figure 1 : composition chimique moyenne des mâchefers élaborés [3]

- ✓ **Les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères (REFIOM)** qui représentent 2,5 à 5,0% du tonnage entrant et sont considérés comme des déchets dangereux, et donc stockés en Installation de Stockage des Déchets Dangereux (ISDD) pour déchets ultimes. Ils sont composés de résidus solides produits par le traitement des fumées ainsi que des poussières sous filtre [4].
- ✓ **Les cendres sous chaudières** qui représentent environ 1% du tonnage entrant. Elles sont collectées puis stockées en ISDD.
- ✓ **Les fines sous grille** qui représentent environ 1% du tonnage entrant sont des particules qui passent sous les grilles. La plupart du temps, elles sont mélangées aux mâchefers bruts.

Le schéma ci-dessous permet de comprendre où se fait la production de ces différents résidus solides dans la chaîne d'incinération.

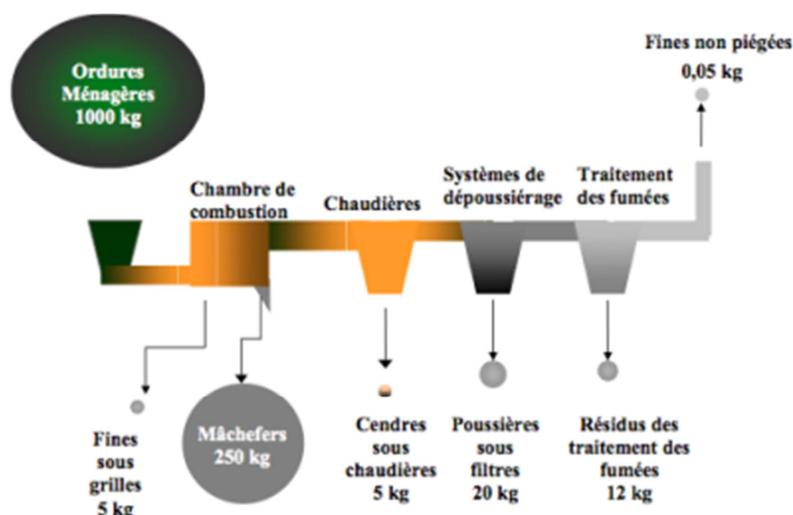


Figure 2 : production de mâchefers et de REFIOM au sein d'une UIDND, [5]

Les réglementations successives ont donné aux mâchefers des termes techniques différents. La circulaire du 9 mai 1994 lui attribuait le nom de MIOM (Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères). En créant le sigle MIDND (Mâchefers d'Incinération des Déchets Non Dangereux) où les mâchefers sont définis comme des déchets provenant de l'extraction des matières solides en sortie de four, l'arrêté du 18 novembre 2011 fait la distinction entre les mâchefers de déchets non dangereux et les mâchefers de déchets dangereux, ces derniers n'étant concernés par aucune forme de valorisation (car interdite par cet arrêté).

L'article 2 de l'arrêté donne la définition suivante : « déchet provenant de l'extraction des matières solides en sortie du four des installations de traitement thermique de déchets non dangereux relevant de la rubrique 2771 de la nomenclature des installations classées ou des installations de traitement thermique de déchets non dangereux et des déchets d'activités de soins à risques infectieux (DASRI) relevant des rubriques 2770 et 2771 de la nomenclature des installations classées si les DASRI et les déchets non dangereux sont incinérés en mélange et si la quantité de DASRI est inférieure ou égale à 10 % de la quantité des déchets incinérés ».

Le tableau suivant présente les différentes rubriques de classification des mâchefers selon le Code de l'Environnement. Seule la rubrique 19 s'applique à la présente étude.

N° RUBRIQUE	DÉCHETS
<b>10</b>	<b>DÉCHETS PROVENANT DE PROCÉDÉS THERMIQUES</b>
10 01 01	Mâchefers, scories et cendres sous chaudière (sauf cendres sous chaudière visées à la rubrique 10 01 04).
10 01 14*	Mâchefers, scories et cendres sous chaudière provenant de la co-incinération contenant des substances dangereuses.
10 01 15	Mâchefers, scories et cendres sous chaudière provenant de la co-incinération autres que ceux visés à la rubrique 10 01 14.
<b>19</b>	<b>DÉCHETS PROVENANT DES INSTALLATIONS DE GESTION DES DÉCHETS, DES STATIONS D'ÉPURATION DES EAUX USÉES HORS SITE ET DE LA PRÉPARATION D'EAU DESTINÉE À LA CONSOMMATION HUMAINE ET D'EAU À USAGE INDUSTRIEL</b>
19 01 02	Déchets de déferraillage des mâchefers.
19 01 11*	Mâchefers contenant des substances dangereuses.
19 01 12	Mâchefers autres que ceux visés à la rubrique 19 01 11.

\*Déchets classés dangereux

Tableau 1 : Liste de codification des mâchefers selon la liste de codification des déchets [6]

## 1.2 Contexte économique

Au fil des années, l'évolution de contexte économique et la concurrence des autres matériaux ont vu les prix de vente de la grave de mâchefer diminuer de façon notable.

D'un prix de vente moyen positif (jusqu'à environ 10 €/t), on est passé par une phase d'évacuation à coût zéro puis une phase pouvant aller jusqu'à un coût négatif. Cette évolution sur les 20 dernières années est très fluctuante et on peut noter que les différents écarts constatés rendent la notion de coût moyen peu significative.

Cette évolution a fait passer le sujet de la gestion des mâchefers au premier niveau des éléments de réflexion notamment pour les exploitants d'UIDND pour lesquels une baisse des prix trop importante pourrait remettre en cause le modèle économique actuel de leurs installations (pour mémoire le prix de l'enfouissement en ISDND est de l'ordre de 61 à 98 €/HT/t selon l'Etude ADEME publiée en 2013 sur le prix du stockage des déchets non dangereux).

Cette réflexion française existe également à l'étranger car les quantités de mâchefers produites sont importantes comme présenté dans le tableau suivant :

<b>Pays</b>	<b>Année</b>	<b>Déchets incinérés en kt</b>	<b>Mâchefers en kt</b>
Allemagne	2010	20 040	5 000
Belgique	2010	3 030	510
Danemark	2008	3 590	630
Espagne	2011	2 420	420
Finlande	2009	270	50
France	2008	11 600	2 700
Hongrie	2008	400	90
Italie	2010	4 710	1 270
Norvège	2010	1 350	250
Pays-Bas	2011	7 200	1 600
Portugal	2011	1 130	210
Rép. tchèque	2010	510	160
Suède	2009	4 500	740

Tableau 2 : production de mâchefers en Europe selon le CEWEP [7]

## 2 ETATS DES LIEUX REGLEMENTAIRES ET PERSPECTIVES

Depuis une vingtaine d'années, un cadre réglementaire encadre la gestion des mâchefers au niveau national et européen. Depuis 2011, en France, un arrêté ministériel encadre au niveau national la valorisation des mâchefers.

### 2.1 Le cadre réglementaire en France

Nous commençons par un aperçu des textes précédant l'adoption de l'arrêté « mâchefers » du 18 novembre 2011.

#### 2.1.1 Arrêté ministériel du 25/01/91 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains :

Ce texte a été abrogé depuis le 28 décembre 2005 par l'article 35 de l'arrêté ministériel du 20 septembre 2002. L'article 14 est plus particulièrement intéressant car il donne des orientations préliminaires pour l'élimination des déchets résiduels issus de l'incinération ainsi que toutes les définitions entourant les mâchefers : le stockage, le transport et l'élimination. Donnons la citation concernant la séparation et l'élimination des mâchefers de cet article :

##### *Mâchefers*

*a) Ils peuvent faire dans certains cas l'objet d'une valorisation, notamment en travaux publics à condition d'observer des précautions visant à protéger les nappes et points de captage des eaux.*

*Ils ne devront pas être utilisés en zone inondable, ni à moins de 30 mètres d'un cours d'eau. Ils ne serviront pas pour remblayer des tranchées (risque de corrosion et d'effet de pile s'il y a des canalisations).*

*Cette valorisation est conditionnée par une bonne connaissance des caractéristiques des mâchefers produits et par une vérification périodique de celles-ci (composition, imbrûlés, lixiviation...).*

*b) Sinon ils doivent être éliminés dans des installations autorisées au titre de la loi du 19 juillet 1976. Ils peuvent être stockés sur le site de l'usine d'incinération, à condition qu'ils présentent de bonnes garanties d'étanchéité et se trouvent en dehors des zones inondables. Le site devra faire l'objet d'une autorisation au titre de la rubrique n° 322-B-2 de la nomenclature. Le dépôt doit présenter de bonnes garanties de stabilité mécanique.*

*Nota : Les zones inondables considérées sont définies dans les documents d'urbanisme tels que les Plans d'Exposition aux Risques d'Inondation (P.E.R.I.) ou les Plans d'Occupation des Sols (P.O.S.) ou par référence aux relevés de plus hautes eaux connues. [...]*

#### 2.1.2 Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n°94-IV-1 du 09/05/94 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains

Jusqu'au 30 juin 2011, les conditions de traitement des mâchefers sont fixées dans chaque département et pour chaque installation par un arrêté préfectoral d'autorisation qui prend appui sur la circulaire ministérielle du 09 mai 1994. Les arrêtés préfectoraux d'autorisation classent habituellement les mâchefers en sortie de fours d'incinération en trois catégories, en fonction des résultats d'un test de potentiel polluant :

- ✓ Les mâchefers à faible fraction lixiviable (dits de catégorie « V ») peuvent, sous certaines conditions, être valorisés en techniques routières ;

- ✓ Les mâchefers intermédiaires (dits de catégorie « M ») peuvent faire l'objet, soit d'une élimination en installations de stockage de déchets ménagers et assimilés ; soit pour une durée maximale de douze mois, d'une maturation en vue d'atteindre les caractéristiques des mâchefers à faible fraction lixiviable et permettre ainsi leur valorisation ;
- ✓ Les mâchefers à forte fraction lixiviable (dits de catégorie « S ») doivent, pour leur part, être éliminés dans les installations de stockage de déchets ménagers et assimilés.

De plus, les mâchefers élaborés et valorisables pouvaient être utilisés en technique routière s'ils vérifiaient les seuils fixés dans cette circulaire. Comme dans l'arrêté du 25 janvier 1991 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains, les mâchefers ne doivent être utilisés ni dans des zones inondables et ni dans une zone à moins de 30 mètres de tout cours d'eau. Leur utilisation est également interdite pour le remblaiement de tranchées comportant des canalisations métalliques ou pour la réalisation de systèmes drainants.

Ce texte a été abrogé et remplacé par l'arrêté du 18 novembre 2011, applicable le 1<sup>er</sup> juillet 2012.

### **2.1.3 Arrêté ministériel du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets non dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux (DASRI)**

Cet arrêté (dont la dernière modification date du 1<sup>er</sup> janvier 2013) traite essentiellement des installations d'incinération de déchets non dangereux et de déchets d'activités de soins à risque infectieux. Le chapitre 7, article 26, concerne la gestion et les traitements des déchets issus des différentes incinérations utilisées. Il traite des aspects de stockage, d'élimination, de traitement, de mesures réalisées sur les mâchefers et enfin de la traçabilité des déchets produits en fin d'incinération.

Cet arrêté a eu pour effet de faire passer le parc d'UIOM d'environ 300 (fin des années 90) à 130 en service en 2005, conformément à la Directive européenne sur l'incinération des déchets. Seules les plus grosses installations, capables de respecter les normes européennes, sont restées en service. Parallèlement, la gestion des mâchefers s'est industrialisée avec la création de plusieurs dizaines d'IME, dont des installations desservant plusieurs UIOM.

### **2.1.4 Arrêté ministériel du 18 novembre 2011 relatif au recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND)**

Suite au Grenelle de l'Environnement, le ministère de l'écologie a entrepris une révision des règles de valorisation des déchets en technique routière, et en particulier des mâchefers. Le but étant d'apporter des garanties d'acceptabilité environnementale en réponse aux objections des associations environnementales. Les positions des différentes parties (associations environnementales d'une part et professionnels de l'incinération d'autre part) sont restées très divergentes à la fin de la concertation. Le ministère a opté pour une réglementation tenant compte, dans la mesure du possible, de ces diverses positions.

A ce titre, l'arrêté du 18 novembre 2011 réglementant la valorisation en technique routière des MIDND a abrogé la circulaire de 1994 à compter du 1<sup>er</sup> juillet 2012 et redéfini de nouvelles règles de valorisation. Les dernières modifications de cet arrêté datent du 9 août 2012.

Cet arrêté a été attaqué en 2013, au tribunal administratif, par une association environnementale et par certains professionnels. Dans son arrêt du 14 novembre 2014, le Conseil d'Etat a débouté ces attaques.

La liste des paramètres et des seuils d'acceptabilité, le contrôle de conformité et les règles relatives à la traçabilité ont été modifiées. Par ailleurs, il n'est plus fait référence à des catégories de mâchefers sortant du four d'incinération, comme le faisait la circulaire de 1994. Seuls ceux qui satisfont aux critères d'acceptabilité sont valorisables en technique routière, et obligatoirement après une phase d'élaboration.

Les spécificités de ce nouvel arrêté sont les suivantes :

Dans l'Article 2, la dénomination « mâchefers d'incinération d'ordures ménagères » (MIOM) est remplacée par celle de « mâchefers d'incinération de déchets non dangereux » (MIDND).

Le MIDND est défini comme un déchet provenant de l'extraction des matières solides en sortie de four des installations de traitement thermique de déchets non dangereux relevant de la rubrique 2771 ou des installations de traitement thermique de déchets non dangereux et des DASRI relevant des rubriques 2770 et 2771 si les DASRI et les déchets non dangereux sont incinérés en mélange et si la quantité de DASRI est inférieure à 10% de la quantité de déchets incinérés.

Nota : Dans la suite du document, le terme de mâchefers utilisé correspond à cette définition de l'article 2. Lorsque les mâchefers seront traités dans un but de valorisation, ils seront dit élaborés et seront désignés sous le nom de grave de mâchefers.

L'Article 3 prévoit la constitution de lot périodique de mâchefers, dans les usines d'incinération, dont la période P dépend de la capacité de l'usine d'incinération :

- ✓ 1 mois si sa capacité est supérieure ou égale à 50 000 tonnes de déchets incinérés par an ;
- ✓ 3 mois si sa capacité est inférieure à 50 000 tonnes de déchets incinérés par an.

L'Article 4 définit les lots périodiques de MIDND pouvant être recyclés au sein d'ouvrages routiers. Ceux sont les lots périodiques servant à l'élaboration de matériaux alternatifs et de matériaux routiers dont les caractéristiques mécaniques sont conformes aux normes de spécifications d'usage en vigueur concernant les usages routiers visés, et dont les caractéristiques environnementales respectent les critères de recyclage définis à l'annexe de l'arrêté du 18 novembre 2011. Ces critères de recyclage sont liés :

- ✓ A la nature de l'usage routier ;
- ✓ Au comportement à la lixiviation ;
- ✓ A la teneur intrinsèque en éléments polluants ;
- ✓ A l'environnement immédiat de l'ouvrage routier ;
- ✓ A la mise en œuvre du matériau routier.

L'Article 6 interdit :

- ✓ Le mélange de MIDND issus de lots périodiques différents ;
- ✓ La dilution de MIDND avec d'autres substances ou objets ;
- ✓ La stabilisation de MIDND (opération visant à utiliser différents réactifs dans le but de limiter la solubilité des polluants).

L'arrêté spécifie clairement que l'utilisation en technique routière de matériaux alternatifs élaborés à partir de MIDND dangereux au sens de l'article R 541-8 du code de l'environnement est interdite.

De plus, l'arrêté formalise une procédure de traçabilité des mâchefers élaborés destinés à être valorisés en technique routière. Cette procédure, gérée par l'exploitant mais engageant l'entreprise de travaux publics, permet, pour un chantier donné, de savoir de quelle IME et de quelle UIDND proviennent les mâchefers élaborés qui sont livrés, et de quelle manière et pour quel usage ils sont utilisés.

Il est à noter que l'arrêté n'est pas toujours très explicite dans la notion d'exploitant : celui de l'UIDND ou celui de l'IME. Dans le cas présent, en premier lieu l'exploitant de l'IME est responsable de cette procédure de traçabilité. L'exploitant de l'UIDND, en tant que détenteur de l'arrêté d'exploitation de son usine, doit également pouvoir rendre des comptes sur l'utilisation des mâchefers auprès de la collectivité pour laquelle il travaille.

En IME, chaque approvisionnement de mâchefers qui arrive doit être contrôlé visuellement. Un bon de pesée accompagne le lot issu de l'UIDND. De plus, les mâchefers sont stockés par lot périodique, chaque lot étant identifié et séparé. Enfin chaque lot subit un test de lixiviation.

Il est à noter que l'arrêté n'est pas très explicite dans la notion de séparation. Dans la pratique on constate généralement que les lots ne sont pas séparés physiquement mais qu'ils sont positionnés les uns à côté des autres.

Finalement, bien que l'arrêté ne l'impose pas, on constate généralement que lorsqu'ils vont en centre de stockage, les lots sont accompagnés d'un BSD (ainsi que d'une documentation expliquant leur caractère non valorisable si tel est le cas). Pour les graves de mâchefers valorisables, une procédure d'assurance qualité est mise en place en réalisant une fiche de données environnementales et un registre de sortie. Ce plan est le lien entre l'exploitant, l'entreprise chargée de l'exécution des travaux et le transporteur [3].

Selon les retours que nous avons pu obtenir (exploitants, maîtres d'ouvrage...) et malgré toute cette procédure, il semble difficile de maintenir cette traçabilité entre les différents intervenants l'IME, l'Unité de Valorisation Énergétique (UVE) et le maître d'ouvrage. En effet, l'implication de nombreux interlocuteurs peut parfois rendre difficile la transmission des informations de manière exhaustive. Cette traçabilité n'est pas facilitée par l'implication des entreprises de travaux publics qui ne sont habituées à ce type de suivi.

L'Article 7 (modifié par l'article 4 de l'arrêté du 27 juillet 2012 modifiant divers arrêtés sur le traitement des déchets) prévoit que l'exploitant doit procéder « à l'étude du comportement à la lixiviation et à l'évaluation de la teneur intrinsèque en éléments polluants, nécessaires à la vérification des critères de recyclage ».

[...]

« Les analyses nécessaires aux études sont réalisées par un organisme tiers compétent dans un délai d'un mois à compter de la constitution d'un échantillon. » [...]

L'Article 11 précise que l'exploitant doit tenir à jour un registre de sortie conservant chaque chargement de matériau routier quittant l'exploitation, conservé pendant au moins 10 ans et tenu à la disposition de l'inspecteur des installations classées.

L'annexe à l'arrêté du 18 novembre 2011 définit les critères à respecter pour le recyclage en technique routière des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux :

- ✓ **Usages routiers de type 1** : usages d'au plus trois mètres de hauteur en sous-couche de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus.

## Usages routiers "type 1"

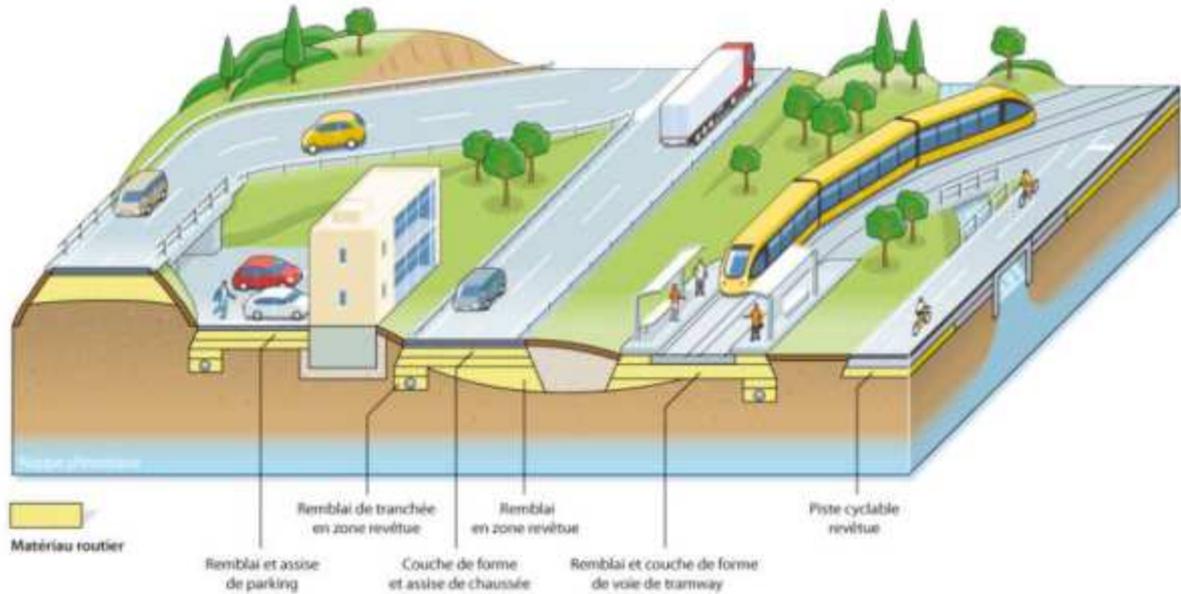


Figure 3 : Usage routiers de type 1 [3]

### ✓ Usages routiers de type 2 :

- usages d'au plus six mètres de hauteur en remblai technique connexe à l'infrastructure routière ou en accotement, dès lors qu'il s'agit d'usages au sein d'ouvrages routiers recouverts ;
- usages de plus de trois mètres et d'au plus six mètres de hauteur en sous-couche de chaussée ou d'accotement d'ouvrages routiers revêtus.

## Usages routiers "type 2"

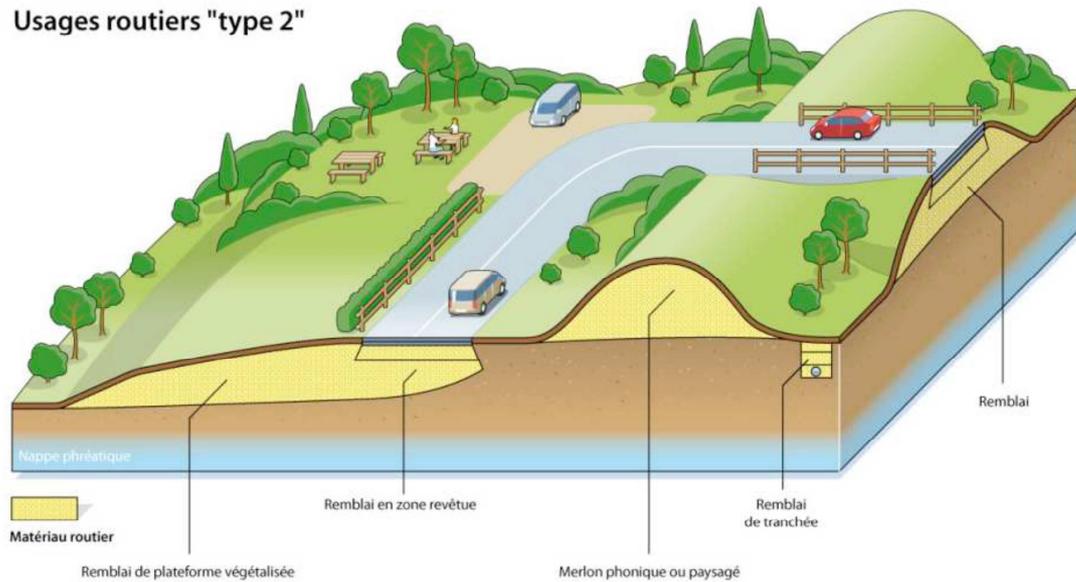


Figure 4 : Usages routiers de type 2 [3]

L'utilisation de matériaux routiers doit se faire :

- ✓ En dehors des zones inondables et à une distance minimale de 50 cm des plus hautes eaux cinquantennales ou, à défaut, des plus hautes eaux connues ;
- ✓ A une distance minimale de 30 mètres de tout cours d'eau, y compris les étangs et les lacs. Cette distance est portée à 60 mètres si l'altitude du lit du cours d'eau est inférieure de plus de 20 mètres à celle de la base de l'ouvrage ; et dans les zones désignées comme zone de protection des habitats des espèces, de la faune et de la flore sauvages en application de l'article L.414-1 du code de l'environnement ;
- ✓ En dehors des périmètres de protection rapprochés des captages d'alimentation en eau potable ;
- ✓ En dehors des zones couvertes par une servitude d'utilité publique instituée, en application de l'article L. 211-12 du code de l'environnement, au titre de la protection de la ressource en eau ;
- ✓ En dehors des parcs nationaux ;
- ✓ En dehors des zones de karsts affleurants.

Pour finir, l'annexe de l'arrêté du 18 novembre 2011 fixe les seuils pour l'utilisation des mâchefers élaborés de type 1 et de type 2. Dans ce cadre, 1 échantillon du lot sont à caractériser (la version initiale de l'arrêté en prévoyait 3).

Afin de comparer la nouvelle réglementation avec la circulaire de 1994, le tableau récapitulatif ci-dessous présente les valeurs demandées après lixiviation. L'attention du lecteur est portée sur le fait que les tests de lixiviation sont différents selon les textes considérés.

Comportement à la lixiviation	Circulaire 09/05/94 Catégorie « V » (mg/kg de MS)	Arrêté 18/11/11 Usage de type 1 (mg/kg de MS)	Arrêté 18/11/11 Usage de type 2 (mg/kg de MS)
<b>Lixiviation</b>	NF 31-210	NF EN 12457-2	NF EN 12457-2
<b>As</b>	2	0,6	0,6
<b>Ba</b>	-	56	28
<b>Cd</b>	1	0,05	0,05
<b>Cr total</b>	1,5 (Cr6-)	2	1
<b>Cu</b>	-	50	50
<b>Hg</b>	0,2	0,01	0,01
<b>Mo</b>	-	5,6	2,8
<b>Ni</b>	-	0,5	0,5
<b>Pb</b>	10	1,6	1
<b>Sb</b>	-	0,7	0,6
<b>Se</b>	-	0,1	0,1
<b>Zn</b>	-	50	50
<b>Fluorures</b>	-	60	30
<b>Chlorures (*)</b>	-	10 000	5 000
<b>Sulfates (*)</b>	10 000	10 000	5 000
<b>Fraction soluble (*)</b>	50 000	20 000	10 000

Tableau 3: comparaison des valeurs limites liés au comportement de la lixiviation entre la circulaire du 09 mai 1994 et l'arrêté du 18 novembre 2011.

*Nota (\*)* : Dans le cadre de l'arrêté du 18 novembre 2011, il convient pour être jugé conforme de respecter soit les valeurs associées aux chlorures et aux sulfates, soit de respecter les valeurs associées à la fraction soluble.

Comme le montre ce tableau, les exigences sur la qualité des mâchefers sont désormais beaucoup plus importantes : il y a dorénavant 15 composés qui sont analysés contre 6 prévus par la circulaire de 1994.

Selon l'étude AMORCE : *Etats des lieux de la gestion des mâchefers en France, Déchets Technique n°50*, publiée en mai 2012, 55 sites sur 63 étudiés avaient déjà analysés les nouvelles valeurs. Sur ces 55 sites, trois seuils avaient du mal à être respectés : l'antimoine, le plomb et les fractions solubles (mis en rose dans le tableau 2). De plus, selon des retours d'expériences, des plateformes avaient des difficultés à respecter les seuils de sulfates (mis en violet dans le tableau 2).

A ce jour, les retours d'expérience montrent que la plupart des mâchefers élaborés sont valorisables ; il semble subsister quelques difficultés ponctuelles notamment concernant l'antimoine.

De plus, des valeurs supplémentaires sont à respecter. Des critères de recyclage liés à la teneur intrinsèque en éléments polluants ont été mis en place avec ce nouvel arrêté. Ces éléments sont présentés dans le tableau suivant :

<b>Paramètres</b>	<b>Arrêté 18/11/11 Usage de types 1 et 2 (mg/kg de MS)</b>
<b>COT</b>	30 000
<b>BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes)</b>	6
<b>PCB (polychlorobiphényles 7 congénères)</b>	1
<b>Hydrocarbures (C10 à C40)</b>	500
<b>HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques)</b>	50
<b>Dioxines et furannes</b>	10 ng I-TEQOMS, 2005/kg de matière sèche

Tableau 4 : valeurs limites en teneur intrinsèque en éléments polluants de l'arrêté du 18 novembre 2011

## 2.1.5 TGAP et Garantie financière

L'application de différentes taxes ou réglementation peut être un frein à l'évolution technique des différentes plateformes d'élaboration de mâchefers (même si par ailleurs, un cadre réglementaire stable apporte aux exploitants une sécurité juridique appréciable). De nos jours, les plateformes doivent tenir compte de différents paramètres afin d'adapter leur capacité.

Selon leurs caractéristiques, elles sont soumises à des textes ayant un impact financier. Plusieurs réglementations doivent être considérées pour déterminer les impacts financiers :

- ✓ La taxe générale sur les activités polluantes (TGAP) ;
- ✓ La garantie financière.

### 2.1.5.1 Le cadre fiscal (TGAP)

*Nota :* pour connaître les différentes sortes de TGAP, en particulier la différence entre la TGAP forfaitaire ICPE (perçue par les DREAL) et la TGAP perçue par les Douanes (en particulier celle portant sur les tonnages enfouies ou incinérés), le lecteur pourra se reporter à la page internet suivante : <http://vosdroits.service-public.fr/professionnels-entreprises/F23497.xhtml#N10076>.

Les plateformes de mâchefers françaises sont considérées comme installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) car elles peuvent présenter des dangers ou des inconvénients pour leur environnement. Plusieurs rubriques définissent ces installations. Selon le décret n° 2010-369 du 13/04/10, les plateformes de mâchefers sont définies :

- ✓ dans la rubrique 2791 qui est définie comme : « Installation de traitement de déchets non dangereux à l'exclusion des installations visées aux rubriques 2720 (installation de stockage de déchets minéraux), 2760 (autres installations de stockage), 2771 (installations de traitements thermiques de déchets non dangereux), 2780 (installations de compostage), 2781 (installations de méthanisation) et 2782 (installations ayant d'autres traitements biologiques). ».
- ✓ dans la rubrique 2771 lorsque la plateforme est rattachée à une UIDND (Unité d'Incinération de Déchets Non Dangereux).
- ✓ dans la rubrique 2716 lorsque la plateforme est considérée comme une plateforme de transit ou de regroupement de déchets.

A ce titre (installations traitant des déchets), elles sont soumises à une Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP).

Le classement donne lieu à une application différente de la TGAP en fonction de la capacité des plateformes et de la rubrique.

Pour la rubrique 2791 :

- ✓ La quantité des déchets traités est  $< 10$  t/j (=3 650 t/an), la plateforme n'est pas soumise à la TGAP. Son régime administratif est DC (déclaration et contrôle périodique).
- ✓ La quantité des déchets traités est comprise entre 10 t/j et 50 t/j (=18 250 t/an), la TGAP est appliquée avec un coefficient multiplicateur de 3. Son régime administratif est A (autorisé).
- ✓ La quantité de déchets traités est supérieure à 50 t/j, la TGAP est appliquée avec un coefficient multiplicateur de 6. Son régime administratif est A (autorisé).

Pour la rubrique 2771 :

- ✓ Régime administratif A (autorisé). La quantité des déchets traités est  $\geq 3$ t/h, la TGAP est appliquée avec un coefficient multiplicateur de 6.
- ✓ Régime administratif A (autorisé). La quantité des déchets traités est  $< 3$ t/h, la TGAP est appliquée avec un coefficient multiplicateur de 3.

Pour la rubrique 2716 :

- ✓ Régime administratif A : lorsque le volume de déchets est  $\geq 1\ 000\ m^3$
- ✓ Régime administratif DC : lorsque le volume de déchets est  $\geq 1\ 00\ m^3$  et  $< 1\ 000\ m^3$

La taille de la plateforme impacte donc directement sur le coût de la TGAP applicable.

Par ailleurs, la loi n° 2010-1658 du 29 décembre 2010 de finances rectificative pour 2010 (publiée au JO du 30 décembre 2010) et l'arrêté du 25 juillet 2011 pris en application de l'article 2 du décret n°2011-767 du 28 juin 2011 pris pour l'application du 4 bis de l'article 266 nonies du code des douanes (publié au JO du 30 juin 2011) traitent de la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (TGAP).

Ces textes définissent que les mâchefers non recyclables sont envoyés en ISDND et exonérés de TGAP, par contre, les mâchefers potentiellement recyclables éliminés en centre de stockage sont soumis à la TGAP lorsque ceux-ci ne peuvent faire l'objet d'aucune valorisation pour des raisons techniques définies par décret.

Dans ce dernier cas, il s'agit d'une seconde application de la TGAP puisque les déchets entrants sur une UIOM sont déjà soumis à la TGAP.

Ces éléments de loi sont repris dans une circulaire annuelle. La circulaire en vigueur est celle du 10 avril 2014.

Cette réglementation peut donc avoir un impact sur la gestion des mâchefers.

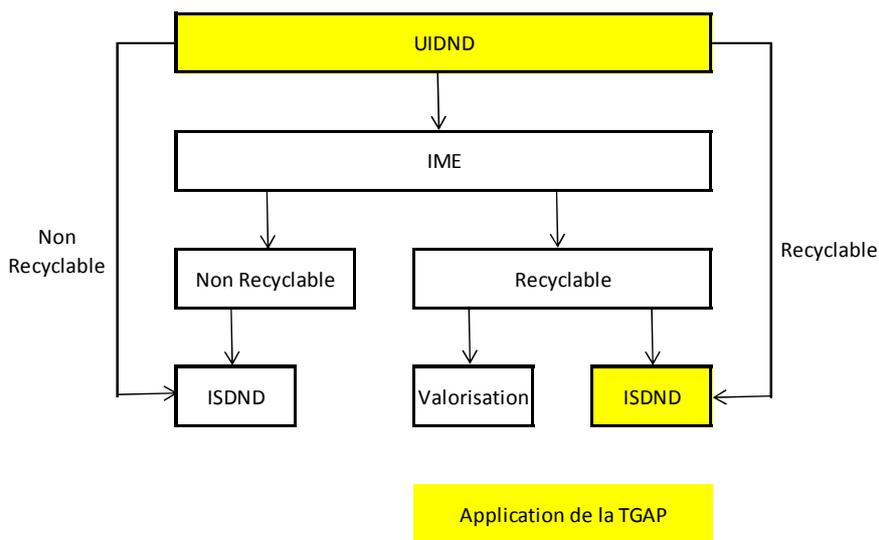


Figure 5 : schéma sur la TGAP appliquée sur les mâchefers

### 2.1.5.2 La garantie financière

Le décret n°2012-633 du 03/05/2012 et les arrêtés du 31/05/2012 définissent le cadre d'application de la garantie financière qui est destinée à assurer la dépollution et la remise en état du site en cas de cessation d'activité ou d'accident. Elle s'applique à toutes les IME et est révisable tous les 5 ans. Elle nécessite la constitution d'une garantie et a donc un coût financier.

## 2.2 Le cadre réglementaire en Europe

En Europe, plusieurs directives ont été établies afin d'uniformiser le traitement des déchets dans les différents pays membres et chaque état doit donc traduire ces directives dans sa propre législation. Ces directives évoquent indirectement les résidus du traitement des déchets mais aucun texte européen ne s'applique spécifiquement aux mâchefers.

Deux directives régissent le traitement des déchets et fixent des règles générales s'appliquant aussi aux mâchefers :

- ✓ La directive cadre Déchets 2008/98/CE donne une base sur le traitement des déchets. En effet, elle contrôle tout le cycle du déchet de la production à l'élimination en insistant sur la valorisation et le recyclage. Cela permet d'obtenir tous les concepts et les définitions traitant du recyclage, de la récupération et des déchets.
- ✓ La directive 2000/76/CE (abrogé par l'article 81 de la directive 2010/75/UE) donne un cadre réglementaire général sur l'incinération des déchets. Concernant les mâchefers, le cadre réglementaire est large. L'objectif principal est de réduire la quantité et la nocivité des mâchefers au minimum, ainsi pour diminuer les quantités produites, une valorisation ou un enfouissement sont envisageables. Pour diminuer la nocivité, deux paramètres intrinsèques doivent être respectés : la teneur en COT doit être inférieure à 3% du poids sec des mâchefers (bruts) et la perte au feu inférieure à 5% du poids sec. [8]

Une certaine flexibilité de la part de chaque état membre apparaît dans la transposition des textes. En effet, les directives européennes sont très générales et ne traitent des mâchefers que de manière annexe. Les mesures prises dans les différents pays européens sur le sujet sont donc très différentes, rendant difficile la comparaison entre les différentes filières.

Prenons quelques exemples spécifiques et analysons comment la valorisation est réalisée au sein de chacun de ces exemples.

Pays	Cadre réglementaire de l'Etat	Conditions de Valorisation	Taux de valorisation réglementaire	Taux de valorisation réel	valorisation
<b>Allemagne</b>	Guide LAGA	Trois classes de mâchefers selon les résultats à la lixiviation et au type de sol		≈ 85% (dépend des régions du pays)	Matériau de construction (route, bâtiment) Utilisation en centre d'enfouissement Stockage en mines de sel
<b>Autriche</b>	Loi sur la gestion des déchets			≈ 0%	
<b>Belgique</b>	Arrêté du 5 novembre 2003	Idem Pays Bas			Matériau de construction (route, bâtiment)
<b>Danemark</b>	Loi de protection des sols Décret : « utilisation des résidus et des sols pour la construction et les travaux de construction »	Mâchefers séparés en trois catégories en fonction de deux paramètres analysés : ✓ de la composition totale ✓ des résultats à la lixiviation	85%	≈ 100%	Sous couche dans la construction des routes Substitut au gravier pour l'incorporation dans divers produits Construction (digues, bâtiments, parkings...)

Pays	Cadre réglementaire de l'Etat	Conditions de Valorisation	Taux de valorisation réglementaire	Taux de valorisation réel	valorisation
<b>Espagne</b>	Loi du 10/1998 sur les déchets	Fiche du catalogue des déchets utilisables en construction consacrée aux MIDND			Peu de valorisation, utilisation en centre d'enfouissement
	Décret royal 653/2003 sur l'incinération des déchets	Réglementation spécifique régionales			Construction routière
<b>France</b>	Région catalogne : arrêté du 15 février 1996 et arrêté du 12 décembre 1996	Catalogne : valeurs limites en lixiviation			
	Arrêté ministériel du 18/11/2011	2 types d'usage routier		≈ 80%	Techniques routières
<b>Italie</b>	Décret législatif du 3 avril 2006				Travaux de Génie Civil (ciment)
	Décret ministériel du 5 février 1998 modifié par le décret ministériel du 5 avril 2006			≈ 40%	Matériau de base pour les centres d'enfouissement Routes
<b>Pays Bas</b>	Building materials Decree	Trois classes de matériaux : Liés, non liés, matériaux IBC.			Sous couche en technique routière
	Soil quality Decree		100%	100%	Matériaux de base pour la construction (digues, murs anti-bruit, fondation, ciments)
	Soil quality regulation	Classés selon les valeurs limites de lixiviation			
<b>Royaume Uni</b>	Green Deal				Agrégats
	Environmental protection act				Constructions de routes
	Règlementation spécifique en cours de réflexion dans le cadre de la sortie de statut de déchet	Analyses physico chimiques et tests de polluants avant envoi en recyclage		≈ 55%	Incorporation dans divers matériaux de construction
<b>Suède</b>					Travaux de GC
	Autorisations régionales ou locales			≈ 84%	Utilisation en centre d'enfouissement
<b>Suisse (hors UE)</b>	Directives SAEFL (Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape)	Obligation de mise en décharge		≈ 0%	

Tableau 5 : Récapitulatif des textes réglementaires régulant la gestion des mâchefers dans différents pays de l'Europe [9]

Dans chaque état, des mesures différentes sont réalisées, il n'y a pas vraiment d'uniformisation. Selon les pays, le cadre réglementaire impose une valorisation de 0% (interdiction de valoriser) à 100% (obligation de valoriser). Pour cela, les différentes législations sont adaptées à la politique globale et rendent donc toutes comparaisons très délicates (trop de paramètres étant différents).

Par exemple au Pays-Bas, le Green Deal [10] permet une perspective de valorisation efficace. Le gouvernement néerlandais (représenté par le secrétaire d'État à l'Infrastructure et à l'Environnement,

J.J. Atsma, agissant en sa qualité d'organe administratif et représentant l'État néerlandais) et les unités de valorisation énergétique (représentées par M. P.H. Hofstra, président de l'Association des entreprises de traitement de déchets (Vereniging Afvalbedrijven)) ont signé un accord ayant pour objectif une valorisation de 100% d'ici 2020 ainsi qu'une meilleure garantie de la qualité des mâchefers élaborés. Des engagements sont mis en place pour atteindre cet objectif, du côté du gouvernement qui s'engage à lever les obstacles, à donner toutes les informations nécessaires afin de permettre la pleine élaboration du projet, de l'autre côté les producteurs s'engageant à être responsables de leurs produits face aux clients utilisant les mâchefers élaborés dans les travaux de construction. Le projet doit contribuer à une durabilité économique à court et à long terme. Cela s'appuiera sur des initiatives durables et concrètes.

De plus, les données concernant les taux de valorisation des mâchefers varient d'une étude à l'autre (un document édité par la FNADE en mars 2014 sur l'observation des statistiques européennes des déchets explique notamment que les taux de recyclage varient en fonction des modes de calculs différents et que la France se trouve pénalisée par certains modes de calculs ; par exemple, les opérations de couverture intermédiaire pour les ISD sont qualifiées d'élimination par la France alors que l'Allemagne et les Pays-Bas les considèrent comme de la valorisation). Les données restent cohérentes à l'exception de l'Italie. C'est pour cela que la colonne du Tableau 5 : Récapitulatif des textes réglementaires régulant la gestion des mâchefers dans différents pays de l'Europe » concernant le taux de valorisation réglementaire est partiellement vide.

Ce point est confirmé par le tableau suivant qui présente plusieurs sources :

Pays	Taux de valorisation selon la COVADE (%)	Taux de valorisation selon l'ISWA (%)	Taux de valorisation selon la thèse de Guibault (%)	Erreur relative (%)
Allemagne	85	72		15
Autriche	0			
Danemark	100	98		2
France		77	80	4
Grand Bretagne	55			
Italie	40	20		50
Norvège		52		
Pays Bas	100	87		13
République Tchèque		89		
Suède	84			
Suisse	0	0	0	0

Tableau 6 : comparaison des taux de valorisation des mâchefers des différentes références

A l'international, la valorisation des mâchefers n'est pas encore toujours bien établie. Par exemple, en Ontario (Canada), les mâchefers ne sont pas considérés comme dangereux, mais leur valorisation est de 0%. Pour le moment, les mâchefers sont enfouis ou entreposés sur les deux sites d'incinération existants. Une discussion est en cours pour permettre une valorisation.

Aux Etats Unis, il n'existe pas de règlement spécifique, l'enfouissement se fait à 90%. Seuls 10% de leurs mâchefers sont valorisés pour le recouvrement journalier des sites d'enfouissement ou en sous couche de fondation dans la construction des routes [8].

### 3 LES MACHEFERS ET LEUR CARACTERISATION

#### 3.1 Les méthodes de caractérisation

Outre pour des besoins réglementaires, les objectifs de caractérisation des mâchefers peuvent être multiples :

- ✓ Détermination des caractéristiques techniques en vue d'une valorisation,
- ✓ Détermination des impacts sur l'environnement éventuels,
- ✓ Compréhension des phénomènes (réactivité, potentiel de valorisation, durabilité, comportement à long terme...

A chaque objectif, correspondront des caractérisations particulières mettant en œuvre des méthodes et des essais adaptés.

De par la forte hétérogénéité des mâchefers, l'échantillonnage est une étape cruciale.

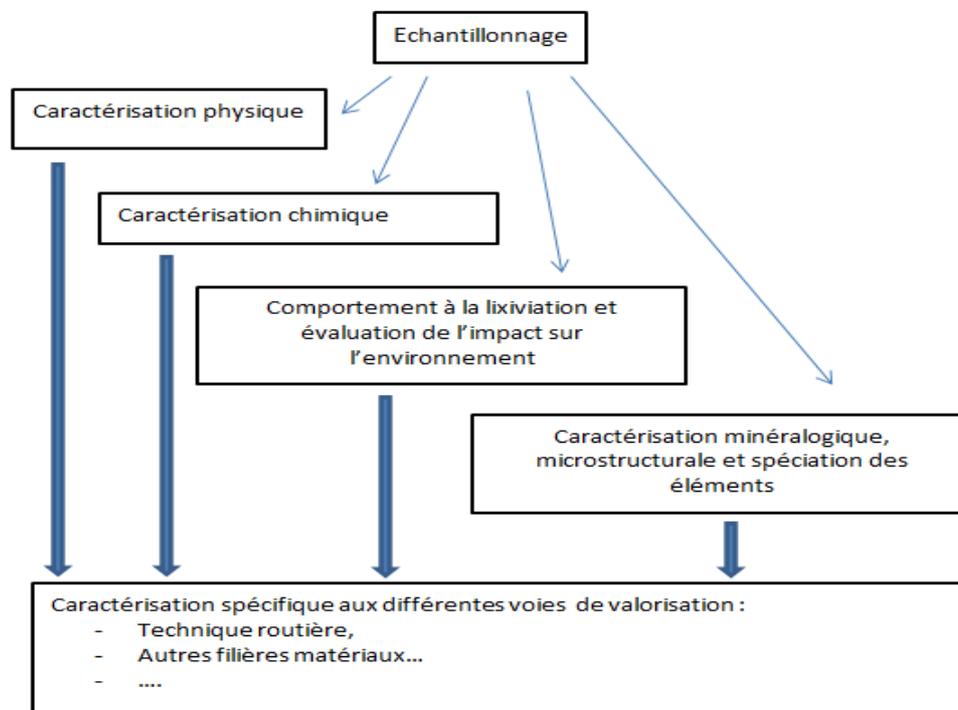


Figure 6 : schéma de principe de la caractérisation des mâchefers

### 3.1.1 Echantillonnage [3]

#### 3.1.1.1 Normes concernant l'échantillonnage

Il existe deux référentiels de norme relatifs à l'échantillonnage et au conditionnement susceptibles de s'appliquer au MIDND.

#### Les normes granulats proposées dans le guide SETRA :

- ✓ NF EN 932-1 « essais pour déterminer les propriétés générales des granulats – partie 1 : méthodes d'échantillonnage »,
- ✓ NF EN 932-2 « Essais pour déterminer les propriétés générales des granulats – partie 2 : méthodes de réduction d'un échantillon de laboratoire ».

#### Les normes et fascicules issues de la documentation déchets (mars 2007) :

- ✓ NF EN 14899 « Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Procédure-cadre pour l'élaboration et la mise en œuvre d'un plan d'échantillonnage »,
- ✓ FD CEN/TR 15310-1 1 « Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 1 : Guide relatif au choix et à l'application des critères d'échantillonnage dans diverses conditions »,
- ✓ FD CEN/TR 15310-2 1 « Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 2 : Guide relatif aux techniques d'échantillonnage »,
- ✓ FD CEN/TR 15310-3 2 « Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 3 : Guide relatif aux procédures de sous-échantillonnage sur le terrain »,
- ✓ FD CEN/TR 15310-4 2 « Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets -Partie 4 : Guide relatif aux procédures d'emballage, de stockage, de conservation, de transport et de livraison des échantillons »,
- ✓ FD CEN/TR 15310-5 2 « Caractérisation des déchets - Prélèvement des déchets - Partie 5 : Guide relatif au processus d'élaboration d'un plan d'échantillonnage ».

Les principes de ces normes sont les mêmes mais les normes granulats sont plus appliquées et plus pragmatiques que les normes déchets. Elles sont d'ailleurs recommandées par le guide SETRA [3].

#### 3.1.1.2 Méthodes d'échantillonnage et de de prélèvement décrites dans le guide SETRA

Un premier échantillonnage peut être réalisé en sortie d'usine d'incinération afin de déterminer les valeurs intrinsèques en éléments polluants des mâchefers élaborés. Cette analyse permet de déterminer s'ils pourront être valorisables. Lors de cette caractérisation les paramètres suivants sont analysés : HAP, PCB, BTEX, dioxines et furannes, indice hydrocarbure et COT.

Un second échantillonnage est réalisé sur la plateforme IME après maturation.

Dans les deux cas, seul un même lot de graves de mâchefer est concerné et une procédure est mise en place afin de permettre la traçabilité du lot considéré. Le document de suivi est maintenu à jour et tenu à la disposition de l'inspection des installations classées.

Pour réaliser un échantillonnage normalisé, les modalités suivies sont celles applicables aux granulats naturels au travers des normes NF EN 932-1 et NF EN 932-2.

Selon le contexte, les prélèvements in situ peuvent être réalisés de deux manières différentes :

- ✓ *Sur bande transporteuse.* Il s'agit de réaliser plusieurs prélèvements sur des bandes à l'arrêt. Le nombre et la fréquence des prélèvements doivent être choisis de manière à obtenir un échantillon global représentatif du lot.
- ✓ *Sur stock.* Le prélèvement doit être réalisé de manière homogène à plusieurs endroits et hauteur différente. Pour des mâchefers dits élaborés (en maturation), la partie superficielle ne doit pas être prélevée (maturation différente de l'ensemble du lot). L'emplacement et le nombre de prélèvements seront aléatoires et dépendront de la forme du stock.

Ces prélèvements ont pour objet de réaliser un échantillon global de taille importante qui permettra de reconstituer un échantillon pour laboratoire. La taille de l'échantillon dépend du diamètre du plus gros granulat  $D_{max}$ . Par exemple pour un  $D_{max}$  de 32 mm, la masse minimale à prélever pour l'échantillon global est de 45 kg (cf. NF EN 932-1 et NF EN 932-2). Le passage de l'échantillon global à l'échantillon pour laboratoire se fait progressivement par division de l'échantillon global après homogénéisation (par quartage manuel ou utilisation d'un divisoir à couloir).

L'échantillon doit être ensuite conditionné de manière appropriée en fonction des essais à réaliser :

- ✓ dans des bocaux en verre pour la mesure des organiques en évitant le contact avec des matières plastiques ou caoutchouc et en limitant le volume d'air ;
- ✓ dans des sacs en plastiques étanches pour les autres mesures tout en chassant l'air et en le fermant hermétiquement.

### 3.1.2 Caractérisation physique

D'un point de vue normatif, la caractérisation physique des mâchefers est très généralement réalisée avec l'objectif de qualifier les mâchefers en tant que matériau en vue de sa valorisation et de valider des critères de conformité. Les normes utilisées dans ce contexte sont généralement des normes granulats, soit de type norme produit (critères de conformité), soit de type norme essai.

#### Normes produit :

- ✓ **NF P18-545** Granulats - Éléments de définition, conformité et codification Septembre 2011
- ✓ **NF EN 13242+A1** Granulats pour matériaux traités aux liants hydrauliques et matériaux non traités utilisés pour les travaux de génie civil et pour la construction des chaussées – Mars 2008
- ✓ **NF EN 13043** Granulats pour mélanges hydrocarbonés et pour enduits superficiels utilisés dans la construction de chaussées, aérodromes et d'autres zones de circulation - Août 2003
- ✓ **NF EN 13285** Graves non traitées « spécifications » - Décembre 2010
- ✓ **NF P 11-300** Exécution des terrassements – classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières – septembre 1992
- ✓ **NF P98-331** Tranchées : ouverture, remblayage, réfection – Février 2005

#### Normes essai :

- ✓ **NF EN 1744-8** Essais pour déterminer les propriétés chimiques des granulats - Partie 8 : essai de comptage des particules métalliques contenues dans les granulats provenant de mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) - Essai de tri pour déterminer la teneur en métaux des granulats de mâchefer d'usines d'incinération Novembre 2012
- ✓ **NF EN 933-1** Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 1 : détermination de la granularité - Analyse granulométrique par tamisage – Mai 2012

- ✓ **NF EN 933-4** Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 4 : détermination de la forme des granulats - Indice de forme – Juin 2008
- ✓ **NF EN 933-5** Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 5 : détermination du pourcentage de surfaces cassées dans les gravillons Juin 1998
- ✓ **NF EN 933-8** Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 8 : évaluation des fines - Équivalent de sable Mars 2012
- ✓ **NF EN 933-9/IN1** Essai pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 9 : qualification des fines - Essai au bleu de méthylène - Juin 2013
- ✓ **NF EN 933-11** Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 11 : essai de classification des constituants de gravillons recyclés - Juillet 2009
- ✓ **NF EN 1097-1** Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 1 : détermination de la résistance à l'usure (micro-Deval) – Août 2011
- ✓ **NF EN 1097-2** Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques de granulats - Partie 2 : méthodes pour la détermination de la résistance à la fragmentation - Juin 2010
- ✓ **NF EN 1097-3** Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 3 : méthode pour la détermination de la masse volumique en vrac et de la porosité intergranulaire Août 1998
- ✓ **NF EN 1097-6** Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau – Janvier 2014

### 3.1.3 Caractérisation chimique

La caractérisation chimique des MIDND est généralement réalisée selon les normes déchets. Il existe néanmoins une norme granulat s'appliquant aux graves de mâchefers. Par ailleurs, dans un contexte de valorisation autre que celui de la technique routière, des caractérisations chimiques spécifiques qui s'appuieraient sur des référentiels normatifs appropriés (normes produit, par exemple béton, céramique etc..., et norme essai) pourraient s'avérer nécessaires.

#### Normes déchet :

- ✓ **FD CEN/TR 15018** Caractérisation des déchets - Digestion d'échantillons de déchets par mise en solution par fusion alcaline Février 2006
- ✓ **NF EN 13656** Caractérisation des déchets - Digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO<sub>3</sub>) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets Janvier 2003
- ✓ **NF EN 15309** Juillet 2007 Caractérisation des déchets et du sol - Détermination de la composition élémentaire par fluorescence X
- ✓ **XP X30-489** Caractérisation des déchets - Détermination de la teneur en éléments et substances des déchets – Août 2013
- ✓ **NF EN 13657** Caractérisation des déchets - Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets Février 2003
- ✓ **NF EN 14346** Caractérisation des déchets - Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec et de la teneur en eau Mars 2007
- ✓ **NF EN 14582** Caractérisation des déchets - Teneur en halogènes et en soufre - Combustion sous oxygène en système fermé et méthodes de dosage Juin 2007
- ✓ **FD CEN/TR 14589** Caractérisation des déchets - État de l'art - Spéciation du chrome VI dans les matrices solides Décembre 2003

### Normes granulat :

- ✓ **NF EN 1744-7** Essais pour déterminer les propriétés chimiques des granulats - Partie 7 : détermination de la perte au feu des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) - Avril 2012

Les MIDND étant des matériaux complexes, de nombreuses méthodes non normalisées peuvent s'appliquer et s'avérer pertinentes dans un contexte de recherche développement, notamment pour qualifier la matière organique et l'activité bactérienne.

### **3.1.4 Potentiel polluant**

L'arrêté ministériel du 18 novembre 2011 repris dans le guide SETRA d'acceptabilité des matériaux alternatifs en technique routière [3], impose une caractérisation des graves de mâchefers comprenant :

- ✓ Une détermination des teneurs intrinsèques en certains polluants organiques ;
- ✓ Une lixiviation suivie de l'analyse de l'éluat ;

Le respect des seuils imposés conditionne la valorisation des mâchefers élaborés en technique routière.

Ces caractérisations obligatoires sont nécessaires pour déterminer si la grave de mâchefers est valorisable ou non. Dans un premier temps, les teneurs intrinsèques réglementées sont déterminées sur chaque lot périodique. Les analyses sont à réaliser selon les normes présentées dans le Tableau 7 :

Composé à analyser	Normes à respecter
<b>COT</b>	NF EN 13137 : <i>Caractérisation des déchets - Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments</i>
<b>Hydrocarbures totaux</b>	NF EN 14039 : <i>Caractérisation des déchets - Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10 à C40</i>
<b>HAP</b>	NF EN 15527 : <i>Caractérisation des déchets - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les déchets par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM)</i>
<b>PCB</b>	NF EN 15308 : <i>Caractérisation des déchets - Détermination de polychlorobiphényles (PCB) sélectionnés dans les déchets solides, par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détection par capture d'électrons ou spectrométrie de masse</i>
<b>BTEX</b>	NF ISO 22155 : <i>Qualité du sol - Dosage des hydrocarbures aromatiques et halogénés volatils et de certains éthers par chromatographie en phase gazeuse - Méthode par espace de tête statique</i> NF ISO 15009 : <i>Qualité du sol -- Détermination par chromatographie en phase gazeuse des teneurs en hydrocarbures aromatiques volatils, en naphthalène et en hydrocarbures halogénés volatils -- Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique</i>
<b>Dioxines et Furanés</b>	Portée d'accréditation du laboratoire : NF EN ISO/CEI 17025 : <i>Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais</i> Prétraitement de l'échantillon : NF ISO 11464 : <i>Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques</i> Dosage : NF EN 1948 : <i>Émissions de sources fixes - Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine</i>

Tableau 7 : Normes à appliquer pour la teneur intrinsèque des substances réglementées

Dans un second temps, une lixiviation est réalisée selon la norme **NF EN 12457-2** « Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité) Décembre 2002 ».

La Figure 7 montre le principe du concassage selon le protocole SVDU datant de 2000 (protocole plus précis que celui de la norme NF EN 12457-2). Le retour d'expérience indique qu'actuellement le nombre d'opérations de concassage est généralement moins important que dans cette procédure.

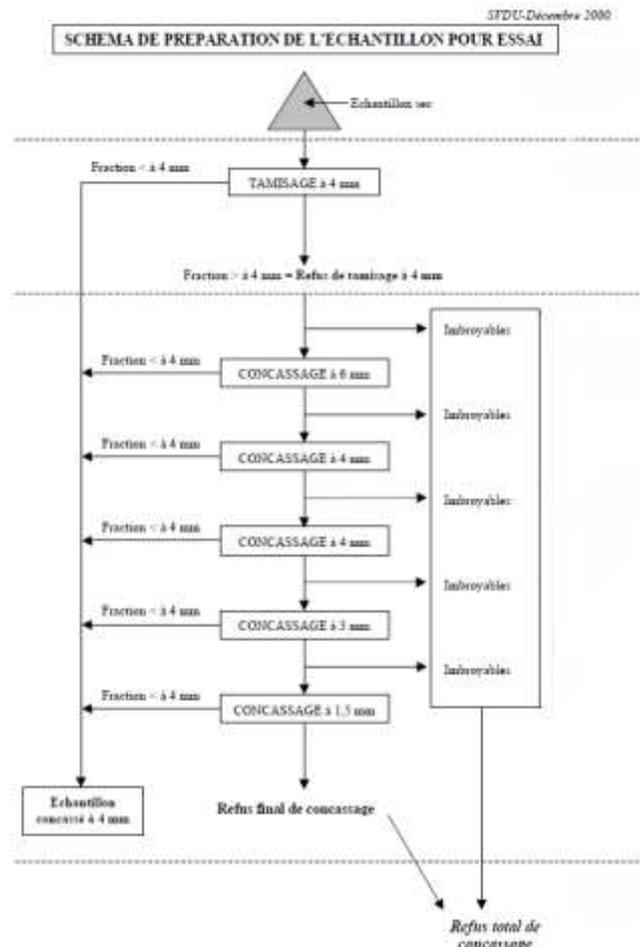


Figure 7 : schéma de préparation d'un échantillon pour analyse de lixiviation [11]

L'éluat obtenu est soumis à une caractérisation respectant la norme **NF EN 16192** « Caractérisation des déchets – Analyse des éluats ». Le Tableau 8 présente les composés à analyser et les normes à respecter et leurs alternatives éventuelles.

Eléments à analyser	Analyses des éluats selon la norme NF EN 16192		
	mg/kg	Norme d'essai à respecter	Norme d'essai alternative
As		NF EN ISO 11885 : <i>Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)</i>	EN ISO 17294-2 : <i>Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments</i>
		EN ISO 11969 : <i>Qualité de l'eau -- Dosage de l'arsenic -- Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure)</i>	
Ba		NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
Cd		ISO 8288 : <i>Qualité de l'eau. Dosage du cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium et plomb. Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme.</i>	EN ISO 17294-2
		NF EN ISO 11885	
Cr		NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
Cu		ISO 8288	EN ISO 17294-2
		NF EN ISO 11885	

Eléments à analyser	Analyses des éluats selon la norme NF EN 16192	Eléments à analyser
<b>Hg</b>	NF EN 1483 : <i>Qualité de l'eau - Dosage du mercure, méthode par spectrométrie d'absorption atomique</i>	EN ISO 17294-2 EN ISO 17852 : <i>Qualité de l'eau - Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie de fluorescence atomique</i>
<b>Mo</b>	NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
<b>Ni</b>	ISO 8288 NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
<b>Pb</b>	ISO 8288 NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
<b>Sb</b>	NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
<b>Se</b>	NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
<b>Zn</b>	ISO 8288 NF EN ISO 11885	EN ISO 17294-2
<b>Fluorures</b>	EN ISO 10304-1 : <i>Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate</i> ISO 10359-1 : <i>Qualité de l'eau -- Dosage des fluorures -- Partie 1: Méthode de la sonde électrochimique pour l'eau potable et faiblement polluée</i>	
<b>Chlorures</b>	ISO 9297 : <i>Qualité de l'eau - Dosage des chlorures - Titrage au nitrate d'argent avec du chromate comme indicateur (méthode de Mohr)</i> EN ISO 10304-1 EN ISO 10304-2 : <i>Qualité de l'eau -- Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide -- Partie 2: Dosage des ions bromure, chlorure, nitrate, nitrite, orthophosphate et sulfate dans les eaux usées</i>	
<b>Sulfates</b>	EN ISO 10304-1 EN ISO 10304-2	
<b>Fraction soluble</b>	NF EN 15216 : <i>Caractérisation des déchets - Détermination de la concentration en matières solides dissoutes totales (TDS) de l'eau et des éluats</i>	NF T 90-029 : <i>Qualité de l'eau - Détermination des résidus secs à 105 °C et 180 °C</i>

Tableau 8 : Liste des normes d'essai pour les analyses des éluats, [3]

Les essais de lixiviation sont de deux types, les essais de lixiviation sans renouvellement (ou en batch) et les essais de lixiviations avec renouvellement.

Les essais de lixiviations statiques, du fait de leur simplicité de mise en œuvre sont généralement utilisés comme essais de conformité dans un cadre normatif et réglementaire précis. C'est notamment le cas de la série de normes européennes EN 12 457 et des essais TCLP « Toxicity Characteristic Leaching Procedure » et Japanese Leaching test N°13 relatifs respectivement aux réglementations américaine et japonaise.

Les essais de lixiviations dynamiques visent généralement à qualifier le comportement à long terme des matériaux en se rapprochant plus ou moins des conditions réelles. Dans ce contexte, l'essai de percolation CEN/TS 14405 « Essais de comportement à la lixiviation - Essai de percolation à écoulement ascendant (dans des conditions spécifiées) ». est le plus appliqué aux mâchefers. On notera notamment également les normes européennes suivantes :

- ✓ NF EN 12920+A1 Caractérisation des déchets - Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées et NF EN 12920/IN1 Novembre 2008
- ✓ PR NF EN 14429 Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base Novembre 2013
- ✓ PR NF EN 14997 Caractérisation des déchets - Essais de comportement à la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec contrôle continu du pH Novembre 2013

- ✓ FD CEN/TR 16110 Caractérisation des déchets - Lignes directrices pour l'utilisation des essais d'écotoxicité appliqués aux déchets Février 2011

Ces normes sont applicables aux mâchefers bruts et aux graves de mâchefers.

### 3.1.5 Caractérisation minéralogique, microstructurale et spéciation des éléments

En dehors du cadre réglementaire et normatif et généralement dans un contexte de recherche et développement de voies de valorisation ou de compréhension des mécanismes, des études de caractérisation minéralogique, microstructurale ou de spéciation peuvent être réalisées. Le BRGM a élaboré pour l'association RECORD un protocole de microcaractérisation des déchets issus de l'incinération [12]. Les techniques utilisées sont relativement classiques (Diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, Microscopie optique en lumière réfléchie, microscopie électronique à balayage et cartographie élémentaire par spectrométrie à dispersion d'énergie) mais les auteurs mettent en évidence l'importance de la préparation des échantillons et l'intérêt du fractionnement granulaire dans de tels études.

Des méthodes de spéciation locale comme la spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS et XANES) ou la microdiffraction X sont parfois nécessaire pour améliorer la connaissance des phases porteuses des polluants notamment à des fins de modélisation [13].

### 3.1.6 Caractérisation technique nécessaire à une utilisation en technique routière

Trois classes de paramètres existent pour étudier les caractéristiques géotechniques d'un sol ou d'un matériau pour son utilisation en remblai ou en couche de forme :

- ✓ Les paramètres de nature ;
- ✓ Les paramètres de comportement mécanique ;
- ✓ Les paramètres d'état.

Lors d'une utilisation en techniques routières, ces caractéristiques doivent être déterminées sur les graves de mâchefers.

#### 3.1.6.1 Paramètres caractérisant l'utilisation de la grave de mâchefers

##### Les paramètres de nature [4] :

Les paramètres de nature varient très peu dans le temps, ni durant les différents tests que subissent les mâchefers élaborés. Les paramètres de nature sont :

- ✓ La granularité qui se définit comme étant la dimension des plus gros éléments contenus dans le matériau. Lors d'une analyse granulométrique, elle correspond à la dimension de la maille carrée du tamis laissant passer 95% de la masse de l'échantillon. La granularité supérieure à 50 mm représente des sols grossiers à l'inverse des sols fins, sableux et graveleux ;
- ✓ La teneur en fines qui est le pourcentage massique de l'échantillon passant au tamis de 0,08 mm. Le seuil séparant les matériaux riches ou pauvres en fines est de 12% ;
- ✓ Le passant à 2 mm qui différencie les matériaux graveleux et sableux ;
- ✓ La valeur de bleu de méthylène d'un sol (VBS) est un indicateur de l'argilosité. En dessous de 0,1, le sol est considéré comme non argileux et insensible à l'eau ;
- ✓ L'équivalent de sable (ES) mesure la propreté d'un matériau. Ce paramètre analyse la quantité de particules fines argileuses dans un échantillon.

### **Les paramètres de comportement mécanique [4]**

Deux principaux paramètres de comportement mécanique sont utilisés pour étudier l'utilisation possible d'échantillons dans des matériaux en sous couche routière ainsi que leur résistance aux sollicitations subies.

- ✓ Los Angeles (LA) est un indicateur déterminant la résistance du matériau à la fragmentation des chocs. Ce coefficient est défini comme le rapport de la masse d'éléments inférieurs à 1.6 mm sur la masse totale de l'échantillon ;
- ✓ Micro-Deval en présence d'eau (MDE) donne la résistance d'usure d'un matériau. Plus ce coefficient sera faible, plus la résistance sera importante.

### **Les paramètres d'état [4]**

Les paramètres d'état quant à eux déterminent l'état hydrique d'un matériau. Ils dépendent non seulement du sol mais également de l'environnement dans lequel il se trouve.

Pour les paramètres d'états, les mâchefers peuvent être caractérisés selon les normes suivantes : **NF EN 13286-2 Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 2 : méthodes d'essai de détermination en laboratoire de la masse volumique de référence et de la teneur en eau - Compactage Proctor – Décembre 2010**

Pour déterminer l'état hydrique, deux paramètres existent :

- ✓ L'optimum Proctor (normal ou modifié) qui permet d'étudier le comportement au compactage du matériau et définit la teneur en eau nécessaire pour un compactage optimal. La norme régissant l'optimum est : **NF P94-093 Sols : reconnaissance et essais - Détermination des références de compactage d'un matériau - Essai Proctor normal. Essai Proctor modifié. Octobre 1999**
- ✓ L'indice portant immédiat (IPI) détermine la portance du matériau qui représente la résistance à la rupture. Cela permet d'éviter les déformations de chaussée et de remblais qui peuvent être provoquées par la circulation des engins de terrassement pendant la durée du chantier. Plus l'IPI sera élevé, plus la résistance sera de qualité. Pour l'IPI, les mâchefers peuvent être caractérisés selon la norme suivante : **NF EN 13286-47 Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 47 : méthode d'essai pour la détermination de l'indice portant Californien (CBR), de l'indice de portance immédiate (IPI) et du gonflement linéaire - Juillet 2012**

### **3.1.6.2 Classification géotechnique [4]**

Les paramètres de nature, permettent de classer les mâchefers élaborés en différentes catégories selon la norme **NF P 11-300 « classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières »**. Cette norme classe les granulats par catégorie de A à F. Les mâchefers sont classés dans la classe F6 « mâchefers d'incinération des ordures ménagères » qui rentre dans la catégorie F « sols organiques et sous-produits industriels ».

Pour savoir dans quelle catégorie se situe un lot de mâchefers élaborés, les paramètres suivants doivent être déterminés :

- ✓ La perte au feu (PF) ;
- ✓ La fraction soluble ;
- ✓ L'efficacité du déferraillage ;
- ✓ La granulométrie ;
- ✓ L'homogénéité.

A partir des résultats, les lots peuvent se situer dans différentes sous catégories :

- ✓ F61 : mâchefers bien incinérés (PF<5%), criblés, déferrailés dont les teneurs des éléments toxiques solubles sont inférieurs aux seuils limites autorisés par la réglementation et stockés durant plusieurs mois ;
- ✓ F62 : ayant les mêmes caractéristiques que la catégorie F61 mais produits de l'incinération depuis peu de temps (le temps de stockage doit être court) ;
- ✓ F63 : mâchefers ayant été mal incinérés (PF>5%) ou ayant des teneurs en éléments toxiques solubles supérieurs aux seuils limites.

Cette caractérisation doit être ainsi rigoureuse pour adapter la qualité d'un lot de mâchefers élaborés aux besoins des techniques routières.

### **3.1.6.3 Utilisation en technique routière :**

Les mâchefers peuvent être caractérisés selon les normes suivantes lors de leur potentielle utilisation en sous-couches routières :

- ✓ **NF P98-331** Chaussées et dépendances - Tranchées : ouverture, remblayage, réfection Février 2005
- ✓ **NF EN 13285** Graves non traitées - Spécifications Décembre 2010

Pour les produits traités aux liants hydrauliques ou aux liants hydrocarbonés, ils doivent vérifier les normes suivantes :

- ✓ **NF EN 14227-5** Mélanges traités aux liants hydrauliques - Spécifications - Partie 5 : mélanges granulaires traités aux liants hydrauliques routiers - Août 2013
- ✓ **NF EN 13242+A1** Granulats pour matériaux traités aux liants hydrauliques et matériaux non traités utilisés pour les travaux de génie civil et pour la construction des chaussées – Mars 2008
- ✓ **NF EN 13043** Granulats pour mélanges hydrocarbonés et pour enduits superficiels utilisés dans la construction des chaussées, aéroports et d'autres zones de circulation – Août 2003

## **3.2 Caractéristiques des mâchefers**

Les MIDND sont des matériaux complexes du fait de leur forte hétérogénéité et de la grande variété des minéraux et autres phases les composant.

### **3.2.1 Les caractéristiques physiques**

Les MIDND sont des matériaux granulaires comprenant des particules fines à des grains pluri centimétriques, la proportion de la fraction fine étant relativement importante. La grave de mâchefer élaboré se présente sous la forme d'une grave calibrée généralement à 20 ou 31,5 mm à granulométrie continue.

Le Tableau 9 présente les caractéristiques physiques et géotechniques moyennes de MIDND selon des données moyennées de la littérature. [14] [13] [15] [16] [17] [18] [19]

Caractéristiques Physiques	Minimum – Maximum
Teneur en eau (% massique)	10 - 30
Masse volumique apparente (kg.m-3)	1 100 - 1 200
Masse volumique intrinsèque (kg.m-3)	2 500 - 2 800
Porosité intrinsèque (%vol)	40 - 50
Surface spécifique BET (m2.g-1)	4 - 30
<b>Caractéristiques géotechniques</b>	
Los Angeles (LA) (en %)	35 - 50
Micro Deval (MDE) (en%)	13 - 20
Valeur au bleu de méthylène (en %)	0.01 - 0.4
Equivalent sable	30 - 60
Indice Portant Immédiat (IPI)	30 - 80
Teneur en eau massique à l'optimum Proctor (en %)	12 - 25

Tableau 9 : Caractéristiques physiques moyenne des MIDND

Les graves de mâchefers sont des matériaux plutôt poreux et de densité relativement faible par rapport aux granulats naturels utilisés classiquement. Ces matériaux montrent une faible résistance à l'usure et à la fragmentation (essais Los Angeles et Micro Deval). Par ailleurs, les graves de mâchefers présentent généralement un frottement interne élevé du fait de leur morphologie de type scoriacé à texture granuleuse avec débris de verre et éventuellement d'éléments métalliques anguleux. Cette particularité leur procure l'avantage, lorsque leur teneur en eau n'est pas excessive, d'avoir une bonne portance et une bonne traficabilité. Une teneur en eau trop élevée peut provoquer une baisse de portance se traduisant par un effet de « matelassage » de la couche, phénomène qui disparaît rapidement contrairement à ce qui peut être observé avec des sols argileux.

La Figure 8 présente le fuseau granulométrique classique d'une grave de mâchefers.

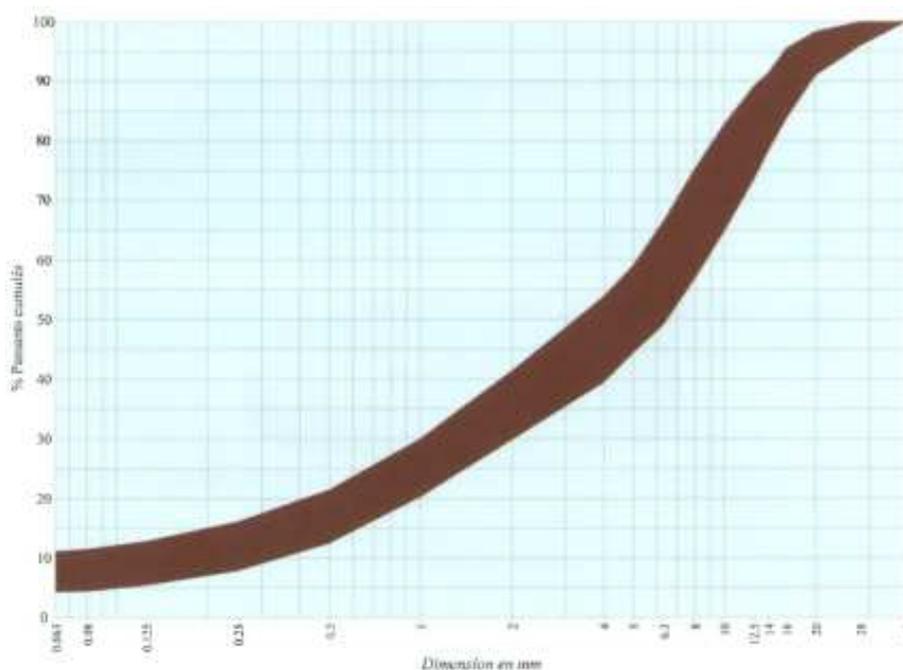


Figure 8 : fuseau granulométrique pour une grave de mâchefers classique [3]

### 3.2.2 Caractéristiques chimiques

Les MIDND sont composés majoritairement de silicium, calcium, aluminium et de fer mais contiennent une grande variété d'éléments. Le Tableau 10 synthétise les compositions élémentaires de différents MIND provenant de la littérature [20] [14] [18] [21] [13, 22].

Eléments	Unités	moyenne	(minimum - maximum)
Al	<i>en g/KgMS</i>	69	(11 - 147)
Ca		125	(17 - 396)
Fe		49	(0,4 - 290)
K		11	(1 - 45)
Mg		17	(1 - 37)
Na		21	(5 - 167)
P		6	(0 - 18)
S		5	(0 - 45)
Si		168	(24 - 422)
Cl		2,4	(1,0 - 17)
SO <sub>4</sub>		14	(0 - 43)
As	<i>En mg/kgMS</i>	7,1	(0 - 93)
B		162	48 - 602)
Ba		2 239	(8 - 5 150)
Cd		14,6	(0,04 - 184)
Co		17,1	(8 - 44)
Cr		366	(7 - 2 700)
Cu		4 905	(76 - 64 000)
Hg		0,8	(0,0005 - 14)
Mn		1 183	(19 - 9 100)
Mo		5,5	(3,3 - 10,5)
Ni		160	(13 - 899)
Pb		1 092	(8 - 17 000)
Sb		108	(5 - 800)
Sn		653	(53 - 1 354)
Sr		294	(205 - 474)
Ti		7 157	(130 - 22 030)
V		60	(22 - 107)
Zn		4 389	(490 - 45 000)
Zr		155	(10 - 275)

Tableau 10 : Composition chimique élémentaires moyenne des MIND issue de la littérature

Ces données mettent en évidence une variabilité relativement importante attribuable notamment à la région ou pays de production, la saisonnalité (de la qualité des déchets entrants), le type d'incinérateur et la conduite du four, le traitement post incinération.

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont également observé une variation de la composition chimique significative selon les fractions granulométriques, les fractions les plus grossières sont enrichies en silicium alors que les fractions les plus fines sont plus concentrées en calcium, soufre et métaux [4] [16].

Un des objectifs de l'incinération est la minéralisation de la matière organique présente initialement dans les déchets. La combustion n'étant pas parfaite, les MIDND peuvent contenir jusqu'à quelques pour cent de matière organique variant en fonction de la nature des déchets entrants, du type de four et de sa conduite. Cette matière organique se compose majoritairement de cellulose et de lignine, le reste étant constitué de molécules généralement extractibles à l'eau (substances humiques, acides carboxyliques, composés hydroxylés). Une part très faible (0,3% selon Remontet-Dugenest, 1997) est extractible par des solvants organiques (alcanes, stéroïdes, acides gras saturés et phtalates, HAP composés organo-chlorés dont les dioxines) [23].

### 3.2.3 Caractéristiques minéralogiques

D'un point de vue minéralogique, les MIDND sont des matériaux hétérogènes et variables mélangeant des phases reliques c'est-à-dire non transformées par la montée en température subie par les déchets, des phases primaires formées lors du processus d'incinération et des phases secondaires provenant de la transformation du mâchefer après sa sortie de four (maturation).

- ✓ Les phases reliques correspondent typiquement à des minéraux de granulats naturels (quartz, feldspath,..) du verre, et des métaux et alliages métalliques ou des phases non transformées du fait des conditions hétérogènes du four.
- ✓ Les phases primaires sont des phases de haute température, cristallines ou vitreuses, formées dans le four à partir de la phase en fusion.

Les phases secondaires sont formées, soit lors de la trempe, soit suite au processus de maturation que subit le mâchefer au contact de l'eau et de l'air. Il s'agit notamment des phases carbonatées et des silicates de calcium hydratés.

Type de phase	Espèces Minérales	Formule chimique
<b>Silicates</b>		
<b>Reliques</b>	Quartz/chalcédoine	SiO <sub>2</sub>
	Feldspaths	(K,Ca,Na)(Al, Si) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
<b>Primaires</b>	Pseudowollastonite	CaSiO <sub>3</sub>
	Olivine	(Fe,Mg,Ca)SiO <sub>4</sub>
	Larnite (belite) ou C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Alite ou C <sub>3</sub> S	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
	Pyroxène/clinopyroxène	Ca(Fe,Mg, Al)(Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	Gehlenite/ackermanite	(Ca,Na) <sub>2</sub> (Al,Mg)(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<b>Secondaires</b>	Zéolites	Ca <sub>a</sub> Na <sub>b</sub> (Si, Al) <sub>c</sub> O <sub>d</sub> .eH <sub>2</sub> O
	Silicates de Calcium Hydratés (CSH)	Ca <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>z</sub>
	Hydrocalunite	Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> [Cl <sub>1-x</sub> (OH) <sub>x</sub> ].3H <sub>2</sub> O
<b>Oxydes</b>		
<b>Primaires</b>	Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Magnétite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Corindon	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Zincite	ZnO
<b>Hydroxydes</b>		
<b>Secondaires</b>	Portlandite	Ca(OH) <sub>2</sub>
	Goethite	FeO(OH)
	Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>
<b>Carbonates</b>		
<b>Reliques ou secondaire</b>	Calcite	CaCO <sub>3</sub>
	Dolomite	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Type de phase	Espèces Minérales	Formule chimique
<b>Chlorures</b>		
<i>Primaires</i>	Sylvite	KCl
	Halite	NaCl
<b>Phosphates</b>		
<i>Primaires</i>	Apatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Cl, F, OH)
<b>Sulfates</b>		
<i>Primaires</i>	Anhydrite de gypse	CaSO <sub>4</sub>
	Barite	BaSO <sub>4</sub>
<i>Secondaires</i>	Gypse	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O
	Ettringite	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> .32H <sub>2</sub> O
	Thaumasite	CaSi <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>12</sub> .24H <sub>2</sub> O
<b>Sulfures</b>		
<i>Primaire</i>	Pyrite	FeS <sub>2</sub>
	autres sulfures métalliques	(Pb,Cu...)S
<b>Eléments natifs</b>		
<i>Primaire</i>	Métaux	Al, Cu, Fe
	Alliages métalliques	
	Phases vitreuses	(Si,Na,Ca,Al,Fe)O

Tableau 11 : Principales phases minérales des MIDND selon la littérature [14] [4]

### 3.2.4 Réactivité des MIDND

Les MIDND, brutalement refroidis à la sortie du four par une trempe à l'eau sont à ce stade en déséquilibre chimique et minéralogique avec les conditions atmosphériques. Les MIDND ne sont donc pas inertes mais ce sont des matériaux évoluant avec le temps en fonction des conditions de température, d'humidité et d'oxygénation dans lesquels ils se trouvent. Cette évolution des MIDND, appelée maturation, fait intervenir des mécanismes nombreux et relativement complexes : dissolution, précipitation, hydratation, carbonatation, oxydation ...

De manière simplifiée, les mécanismes de maturation peuvent être décrits comme suit :

- ✓ Au contact de l'air et en présence d'humidité, les métaux, les imbrûlés s'oxydent,
- ✓ La présence d'eau solubilise également une partie des sels conduisant notamment à la lixiviation des chlorures et des sulfates. La mise en solution des chlorures est relativement rapide. En revanche, le lessivage des sulfates est plus tardif, les mécanismes étant plus complexes, faisant intervenir plusieurs phases et notamment le pH et la teneur en calcium.
- ✓ Le CO<sub>2</sub> atmosphérique diffuse et carbonate la chaux ainsi que d'autres hydroxydes notamment métalliques et conduit à une diminution du pH
- ✓ La présence d'eau au sein du MIDND entretient les mécanismes de dissolution précipitation conduisant à la formation de silicate et d'aluminate de calcium hydraté souvent nommés phases cimentaires du fait de leur similitude avec les phases hydratées des ciments,
- ✓ De la même manière, la matière organique soluble dans l'eau est lixiviée,
- ✓ La baisse du pH et la carbonatation conduisent à une diminution de la solubilité de certains métaux comme le plomb et le zinc.
- ✓ En parallèle, certaines phases néoformées offrent des sites de rétention à certains métaux (silicates et aluminates de calcium hydratés, ettringite, ...) [24]

La Figure 9 schématise les différentes réactions susceptibles de se produire et l'évolution minéralogique des MIDND qui en découle.

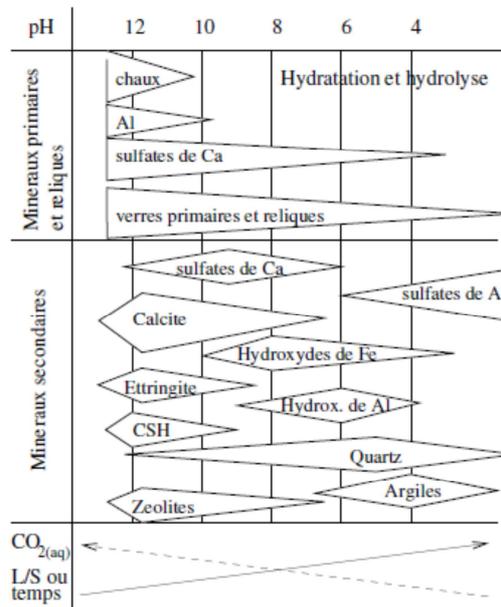


Figure 9 : Diagramme schématisant l'évolution minéralogique des MIDND au cours de la maturation [4]

On notera également que plusieurs études [21] [24] mettent en évidence que la présence de matière organique résiduelle dans les MIDND conduit au développement d'une activité microbienne qui produit du CO<sub>2</sub> susceptible de contribuer en grande partie à la carbonatation des MIDND.

## 4 QUALITE DES MACHEFERS

Les caractéristiques physico-chimiques des mâchefers présentent une variabilité importante, liée à la composition des déchets entrants dépendant elle-même, de la région, du type de collecte (présence ou non de tri sélectif en amont), de la saison, mais également du type d'incinérateur et de son mode de conduite (excès d'air, temps de séjour,...).

### 4.1 Influence de la composition des déchets sur la qualité des mâchefers

#### 4.1.1 Zone géographique [25]

En 2007, une campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères a été réalisée par l'ADEME. Cette étude montre les différentes caractéristiques des ordures ménagères en France. Les régions suivantes ont été particulièrement étudiées : le Nord, le Sud et la région parisienne.

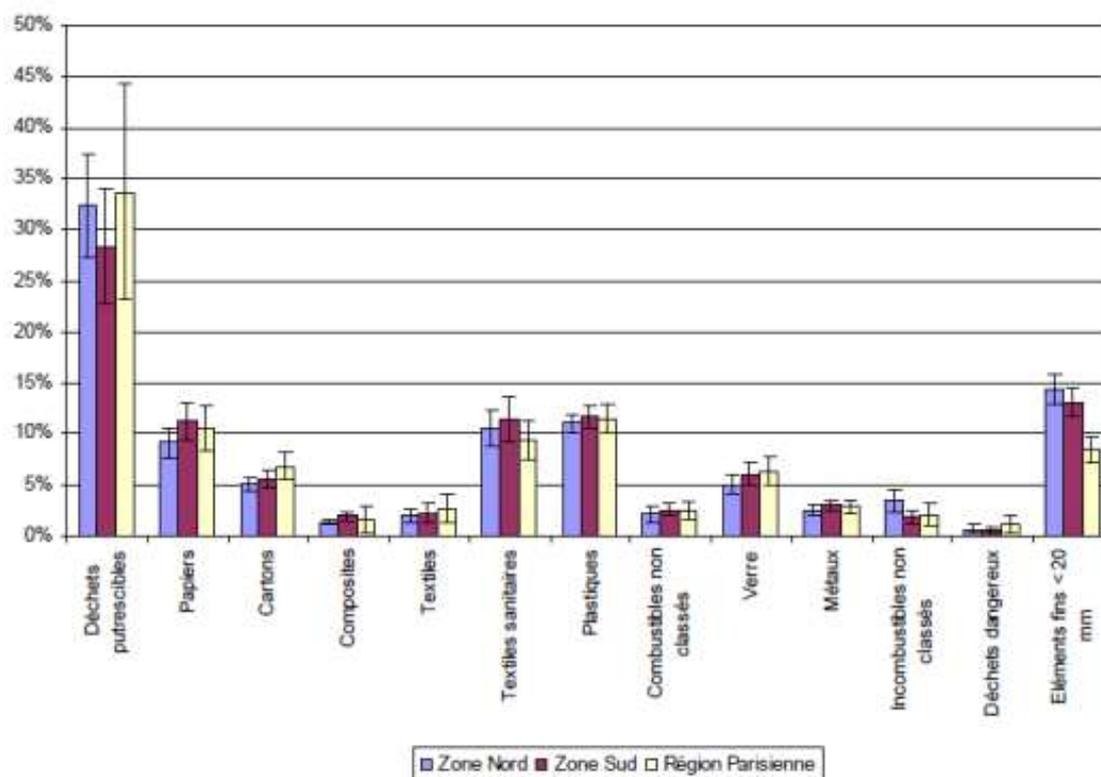


Figure 10 : répartition des déchets en fonction des zones géographiques

Selon cette étude, des différences de consommation apparaissent. La part des éléments fins inférieurs à 20 mm et des incombustibles non classés est plus importante dans le Nord de la France. Cela laisse supposer que davantage de métaux lourds se retrouveraient dans les mâchefers des plateformes situées dans le Nord (ce qui n'a été constaté par aucune étude particulière à notre connaissance).

Dans le sud de la France, davantage de textiles sanitaires (incluant les vêtements, les papiers sanitaires et les papiers souillés) ont été retrouvés dans les ordures ménagères. Par conséquent, au vue de la composition de ces éléments, on retrouve dans les déchets incinérés une grande partie de composés organiques, mais aussi de chlore et de dioxines (éléments trouvés dans les produits hygiéniques). Enfin en région parisienne, une grande partie de déchets putrescibles se retrouve dans les ordures résiduelles ainsi qu'une plus grande part de carton et de verre. Ainsi, davantage de carbonate de calcium, de silice et de composés organiques seront retrouvés dans la composition des mâchefers, ce qui revient à un pourcentage plus important de COT si la combustion en incinération n'est pas totale.

Au final, au vue de cette étude, des écarts peuvent être constatés mais dans des proportions plutôt faibles. La provenance des déchets ne devrait donc pas avoir d'impact significatif sur la qualité des mâchefers.

#### **4.1.2 La saison [26]**

Deux grandes périodes sont à analyser concernant la composition des déchets : la saison estivale et la saison creuse. En été, on pourrait penser que les vacanciers sont moins attentifs au tri et au recyclage et que davantage de plastiques et de papiers peuvent être présents dans les ordures ménagères résiduelles, augmentant ainsi les teneurs de chlore, de calcium et de composés organiques. Cependant, une étude réalisée en 2013 en Ardèche montre que les saisons n'ont pas d'impacts sur la composition des déchets, les gens continuent leurs efforts de recyclage.

Il est néanmoins difficile de conclure sur la base d'une seule étude. Il est probable que la saison a un impact sur la composition des mâchefers (notamment en termes de matières organiques un peu plus importante en été et début d'automne) mais celle-ci est difficile à mettre en évidence de manière quantifiable au vu de l'hétérogénéité de la composition des déchets qui rend difficile l'isolation d'un seul paramètre.

#### **4.1.3 La collecte sélective**

##### Impact sur le PCI :

En fonction du PCI (plus élevé avec des DAE, des encombrants ou des DASRI ; moins élevé avec des boues), la charge en combustible est plus ou moins importante (à charge thermique constante).

Le verre, les papiers/cartons et les plastiques sont recyclés régulièrement depuis quelques années. Ce tri a un effet direct sur la qualité des mâchefers. En les éliminant des ordures ménagères résiduelles, le PCI des déchets va varier. Le PCI du verre étant nul, le PCI total des déchets aura tendance à augmenter. A contrario, le PCI des papiers/cartons et des plastiques étant plutôt élevé, le PCI total des déchets aura tendance à diminuer [24].

Selon le BREF Incinération qui a collecté des données à l'échelle européenne, en globalité, l'effet de la collecte sélective de plus en plus important, fait diminuer le PCI d'environ 3% et la quantité de mâchefers d'environ 3%. Elle augmente également la teneur des fines dans les mâchefers ce qui peut influencer sur la teneur en métaux lourds dans les résidus d'incinération. Par contre, le BREF ne conclut pas sur un impact concret de la nature des déchets sur la qualité des mâchefers.

#### Autres impacts :

Outre l'impact sur le PCI évoqué plus haut dans le paragraphe, la diminution du verre dans les déchets peut avoir un impact sur :

- ✓ sur la spéciation du calcium dans les mâchefers (de par le silicium contenu dans le verre) et donc sur leur réactivité et le degré de carbonatation en fin de maturation,
- ✓ sur la résistance des mâchefers à l'usure et aux chocs.

Une seule étude spécifique existe, à notre connaissance, sur l'impact de la présence de verre en plus ou moins grande quantité sur la qualité des mâchefers. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, il n'y a pas d'impact significatif de ce point.

La présence de plastiques dans les déchets peut également avoir un impact sur les teneurs en chlore dans les mâchefers mais aucune étude spécifique n'a pu être trouvée sur le sujet.

#### **4.1.4 Conclusion**

L'influence de la composition des déchets sur la qualité des mâchefers est réelle mais il est difficile de quantifier l'impact de tel ou tel paramètre. En effet, de nombreux paramètres entrent en ligne de compte sans qu'aucun d'entre eux ne soit isolable et la composition de ces déchets est de fait « bornée » de par le type de déchets considéré et les impositions pour les UIDND de respecter de nombreux critères environnementaux.

## **4.2 Influence du type d'incinérateur sur la qualité des mâchefers**

### **4.2.1 Taille de l'incinérateur [27]**

En France, la capacité moyenne des incinérateurs en 2006 était de 132 kt/an ce qui reste inférieur (d'environ 32%) à la moyenne européenne qui est de 193 kt/an. Les plus grandes capacités moyennes européennes sont situées aux Pays-Bas (488 kt/an) et au Portugal (390 kt/an). Or les petits incinérateurs sont généralement « moins performants » (ou plus difficiles à optimiser) : présence de gradients de températures irréguliers, présence de points froids, moins bonne distribution des déchets entrants.

### **4.2.2 Technologie du four [27]**

Les technologies les plus utilisées pour les capacités utilisées en France sont les grilles mobiles, on trouve aussi des fours rotatifs ou oscillants et des lits fluidisés.

Les différentes technologies de four n'ont que peu d'impact sur la qualité des mâchefers. On peut essentiellement trouver deux catégories de mâchefers : ceux issus des fours à lit fluidisé et ceux issus des autres fours.

On constate notamment que les quantités de mâchefers produites par un four à lit fluidisé sont plus faibles (moins de 100 kg/t<sub>incinérée</sub> contre 200 à 250 kg/t<sub>incinérée</sub> pour les autres types de four) et que la granulométrie est également impactée avec une granulométrie plus faible pour les mâchefers issus des fours à lit fluidisé.

#### 4.2.2.1 Fours à grilles :

Les fours à grilles sont le plus largement utilisés en Europe dans les usines d'incinération des déchets ménagers ; environ 90% des incinérateurs européens utilisent des fours à grilles.

Différents types de grilles existent, la grille la plus adaptée pour le traitement des déchets non prétraités est celle de va et vient, alors que pour les déchets prétraités, les grilles à rouleaux seront largement appliquées. La grille permet d'accomplir les fonctions suivantes : le transport des matériaux, la chauffe, l'étalement des matériaux à incinérer et le positionnement de la zone de combustion principale. Elle permet également le passage d'une bonne distribution de l'air d'incinération dans le four. Ce passage d'air entre les grilles est un élément clé d'une combustion optimisée jouant sur la qualité des mâchefers. De plus, en réalisant un mouvement d'avant en arrière, les grilles permettent une bonne homogénéisation des déchets favorisant une bonne qualité de brûlage. Les grilles à rouleaux permettent également de réaliser un bon mélange.

Finalement, afin de maximiser les transferts de chaleur lors de l'incinération des déchets, les grilles peuvent être refroidies à l'air ou à l'eau des zones les plus froides vers les zones les plus chaudes.

Afin d'optimiser également la combustion, la chambre de combustion doit être sélectionnée selon la nature des déchets. Avec les fours à grilles, sont associés trois différents types de chambre de combustion : courant unidirectionnel, contre-courant et courant moyen. La chambre de combustion et la grille forment un ensemble inséparable qu'il faut optimiser l'un avec l'autre et non séparément.

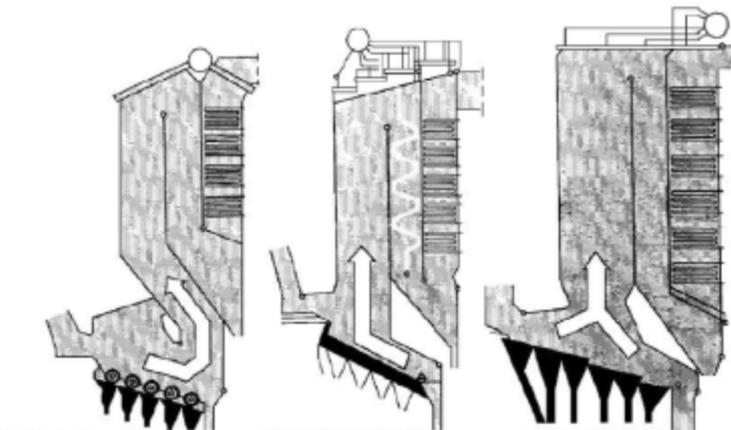


Figure 11 : différentes conceptions de four et différentes directions des flux de gaz

La première configuration permet un faible échange thermique entre les gaz de combustion et la couche de déchets posée sur la grille. L'avantage de ce courant est d'obtenir un temps de séjour plus long dans la zone d'allumage. Les gaz devront d'abord être préchauffés. Cette conception convient plus particulièrement aux déchets ayant un fort PCI.

La deuxième configuration à contre-courant permet de faciliter le séchage et l'allumage des déchets mais elle nécessite un apport d'air secondaire plus importants afin d'éviter le passage de flux de gaz non brûlé. Cette deuxième configuration est plus particulièrement adaptée aux déchets ayant un faible PCI et ayant un haut taux d'humidité ou une haute teneur en cendres.

La troisième configuration permet de réaliser un compromis entre les deux autres chambres de combustion et lorsque la composition des déchets est hétérogène. C'est pour cela que cette configuration est la plus utilisée.

#### **4.2.2.2 Fours tournants**

Les fours tournants sont principalement utilisés pour les déchets dangereux et leur gamme de température est plus élevée (850 à 900°C dans le four et de 1 000 à 1 200°C en post-combustion) que pour les fours à grilles entraînant une dégradation beaucoup plus rapide des matériaux réfractaires des fours. Le temps de séjour y est de 30 à 90 minutes.

Ce type de four permet une combustion complète et une destruction totale des dioxines et des autres composés organiques.

#### **4.2.2.3 Fours oscillants**

Le four oscillant est une technologie fiable. Sa cellule oscillante inclinée garantit une bonne qualité de combustion grâce à un meilleur brassage des déchets.

Un des points négatifs est que ce type four n'accepte que des tonnages limités (environ 70 000 tonnes), par contre ce type d'incinérateur produit en général très peu d'imbrûlés dans les mâchefers grâce au brassage des déchets.

#### **4.2.2.4 Fours à lit fluidisé**

Le four à lit fluidisé est une technologie adaptée pour un combustible homogène en taille et en densité. Pour une application aux déchets, il est nécessaire de prévoir un traitement en amont de l'introduction des déchets. Ce traitement consiste généralement en un broyage assez poussé. Cette technologie est peu répandue pour les déchets ménagers.

L'homogénéité des déchets en entrée du four a, de fait, un impact sur la qualité des mâchefers notamment sur leur granulométrie.

### **4.2.3 Conclusion**

Pour conclure sur l'influence des caractéristiques des incinérateurs sur la qualité des mâchefers, il est à noter qu'à ce jour, l'optimisation des conditions d'exploitation (voir paragraphe suivant), la qualité des déchets et une meilleure gestion des déchets entrants permettent de s'affranchir d'un impact significatif éventuel (mais non spécifiquement démontré) même si certaines études ont mis en évidence ponctuellement certains impacts.

Dans le cas des fours à lit fluidisé où un pré-traitement des déchets est mis en œuvre, la granulométrie des déchets est impactée.

Selon la thèse de Eva Rendeck [24], des essais sur un four rotatif montrent que les mâchefers issus de ce four contiennent très peu de résidus de composés organiques imbrûlés lixiviables (en comparaison avec les fours à grilles). Une des explications avancées est la meilleure homogénéisation des déchets par le mélange permanent de par la technologie du four. Le carbone semble se retrouver essentiellement sous forme de carbone élémentaire.

Les éléments présentés dans une thèse de 2003 [14] tendent à montrer que la composition chimique et minéralogique des mâchefers reste proche quelle que soit la technologie dont ils sont issus. Cette thèse s'appuie notamment sur une étude comparative entre un four à grille et un four oscillant d'une même région.

### **4.3 Influence des paramètres de conduite du four sur la qualité des mâchefers**

L'optimisation du procédé d'incinération permet d'obtenir une bonne qualité de mâchefers. Cette optimisation est obtenue en agissant notamment sur les paramètres suivants : homogénéisation des ordures, continuité du débit d'ordures ménagères entrant, température, injection d'air (brassage et apport en oxygène).

#### **4.3.1 Préparation des entrants**

La préparation des entrants consiste à permettre une meilleure homogénéité des déchets. En effet, les hétérogénéités nuisent à une combustion optimale, en apportant un déficit local en oxygène dans le four, conduisant à une combustion incomplète et à la présence d'imbrûlés.

L'homogénéisation a pour but de faciliter la combustion et est donc, à ce titre, essentielle pour obtenir une bonne qualité des mâchefers.

Cette étape est principalement traitée par l'action du pontier qui est chargé de mélanger les déchets dans la fosse à l'aide du grappin avant de les introduire dans les fours. En fonction du type de déchets (par exemple pour les refus de tri et les encombrants), on peut avoir recours à un broyage grossier (à l'aide d'une cisaille, d'un déchiqueteur ou d'un broyeur) avant la mise en fosse.

La présence d'humidité peut aussi diminuer l'efficacité de la combustion. Ces points sont particulièrement sensibles pour les dioxines.

#### **4.3.2 Injection d'air**

L'injection d'air permet d'assurer plusieurs fonctions :

- ✓ le séchage pour les déchets présentant un faible PCI ou un taux d'humidité élevé ;
- ✓ l'injection d'oxygène permettant d'assurer une combustion totale ; l'excès d'air doit par ailleurs être contrôlé et limité afin d'éviter une augmentation des débits des fumées et donc une élévation des coûts de traitement.
- ✓ le mélange des gaz permettant leur homogénéisation.

L'air introduit dans les fours et les mouvements (turbulences) qu'il génère peut jouer sur les caractéristiques physico-chimiques des mâchefers. Ces mouvements répartissent les minéraux entre les mâchefers et les REFIOM. S'ils sont forts, les particules minérales seront soulevées et emportées dans les fumées, réduisant les fines dans les mâchefers. Ce point est d'autant plus significatif que les polluants se situent majoritairement dans les fines.

La géométrie du four peut également modifier ces mouvements d'air.

On peut également citer ici l'existence d'une technique émergente d'injection d'air en sortie de four (Clean Slag Technology) qui permet d'éliminer les fines des mâchefers.

### **4.3.3 Temps de séjour**

L'augmentation du temps de séjour permet d'augmenter la qualité de la combustion ce qui au final diminue la quantité de carbone organique dans les mâchefers. Il est indissociable des autres paramètres et notamment de la température.

### **4.3.4 Température**

Le contrôle de la température doit se faire notamment pour maîtriser la combustion et les recompositions chimiques dans les fumées notamment en ce qui concerne les dioxines et les furannes. L'arrêté ministériel du 20 septembre 2002 modifié prenant en compte ce point, les effets de ce paramètre sur la qualité des mâchefers est donc forcément limité.

### **4.3.5 Conclusion**

Les réglages des différents paramètres de conduite du four ont notamment pour but d'optimiser la qualité de la combustion en diminuant notamment le taux d'imbrûlés. Cette optimisation conduit à une meilleure qualité des mâchefers.

Pour conclure sur l'influence des paramètres de conduite du four sur la qualité des mâchefers, il est à noter que ces différents paramètres ont un impact sur la qualité des mâchefers mais qu'il est impossible de la quantifier car chacun de ces paramètres n'est pas isolable.

## **4.4 Influence du mode d'extraction des mâchefers**

Une bonne optimisation du procédé ne suffit pas, un bon traitement des mâchefers en sortie de four doit être mis en place. Plusieurs paramètres peuvent influencer sur la qualité des mâchefers comme la présence de fines, le type d'extraction et le refroidissement.

Selon le type de four, les fines sous grilles sont mélangées aux mâchefers affectant la qualité de ces derniers. La présence de fines sous grilles augmente la teneur en imbrûlés [28] ainsi que celle d'autres paramètres (carbone total, dioxines-furannes...).

Il est à noter qu'en France, il n'y a plus de poussières (cendres volantes) mélangées aux mâchefers (interdiction en France depuis 1991) mais certains pays continuent de réaliser ce mélange.

Selon le type d'extracteur, le taux d'humidité des mâchefers peut être différent. Par exemple, avec l'extracteur à poussoir, les mâchefers sont poussés et pressés diminuant ainsi la teneur d'eau présente que dans un autre type d'extracteur [28].

#### 4.4.1 Refroidissement à l'eau

Les mâchefers sortent du four entre 300 et 400°C. Après refroidissement, ils ressortent à environ 70°C. Avec la trempe utilisée en France comme système de refroidissement, le refroidissement est rapide. En conséquence, la cristallisation des mâchefers n'est pas totale, le produit obtenu n'est pas stable, la formation des phases continue d'évoluer et les proportions entre phases cristallines et vitreuses évoluent [28].

De plus, la qualité de l'eau de refroidissement peut jouer sur la qualité des mâchefers obtenus. Les eaux peuvent provenir de différentes sources : eaux de récupération (purgés, lavages...) ou eau de ville et donc avoir des compositions différentes. Ces différentes compositions peuvent avoir un impact avec les mâchefers. Par exemple, si les eaux contiennent des sulfates, ils peuvent réagir avec les calciums. Cette réaction entraîne une prise en masse des mâchefers difficile à traiter par la suite. Enfin, cette qualité des eaux joue aussi sur le lessivage. Si l'eau est renouvelée régulièrement, un lessivage efficace est obtenu permettant de diminuer les teneurs en polluants des mâchefers. Les eaux polluées pouvant ainsi être retraitées après le lessivage. Si l'eau n'est pas renouvelée, les eaux peuvent être déjà saturées de cations ou d'anions et le lessivage ne sera pas efficace [24].

#### 4.4.2 Refroidissement à l'air (extraction à sec)

Le refroidissement à l'air est traité dans la partie « traitement ».

#### 4.4.3 Conclusion

Le type d'extraction des mâchefers (par voie humide ou à sec) a un impact sur la qualité des mâchefers (teneur en eau, en particules fines...). Cet impact peut en parti être lissé par les opérations de traitement ultérieures sur les plateformes.

### 4.5 Paramètres influençant la spéciation de l'antimoine dans les mâchefers

#### 4.5.1 Spéciation de l'antimoine dans le flux entrant des déchets

L'antimoine appartient à la même colonne du tableau de Mendeleïev que l'arsenic, dont il est très proche du point de vue de ses propriétés chimiques et de sa toxicité. Sa structure électronique  $[Kr] 4d^{10}5s^25p^3$ , lui permet, comme l'arsenic, de prendre les quatre degrés d'oxydation -III, 0, +III et +V. Les formes dominantes sont les formes trivalentes et pentavalentes, ces dernières étant les plus toxiques.

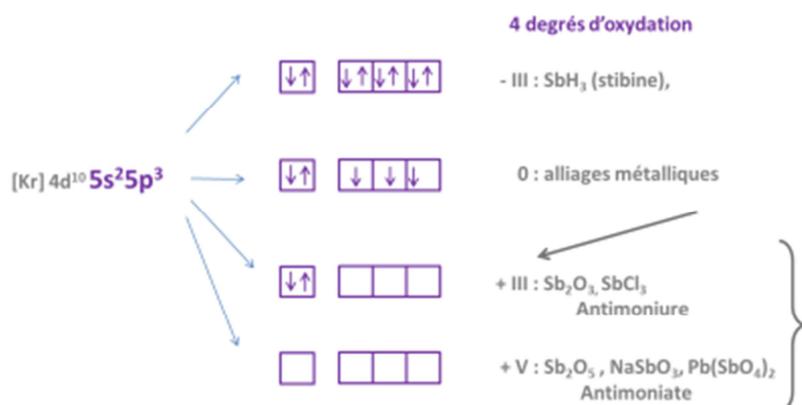


Figure 12 : Différents degrés d'oxydation de l'antimoine

L'antimoine et ses composés ont actuellement une grande variété d'applications industrielles dont notamment l'utilisation comme additif pour les retardateurs de flamme bromés, majoritairement sous forme de trioxyde d'antimoine, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et en moindre quantité sous forme de pentoxyde d'antimoine Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et antimoniate de sodium, NaSbO<sub>3</sub> (Tableau 12). L'antimoine métallique est souvent utilisé dans les alliages pour ses propriétés de dureté et de résistance à la corrosion chimique. L'antimoniure de plomb peut entrer dans la composition des batteries.

Composé d'antimoine	Utilisations
Trioxyde d'antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Retardateurs de flamme, stabilisation du plastique, pigment blanc, ignifugeant textile, opacifiant pour les verres, émaux et céramiques, fabrication de sels d'antimoine, catalyseur chimique.
Pentoxyde d'antimoine Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Retardateurs de flamme, substance ignifuge pour les textiles.
Trisulfure d'antimoine Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Feux d'artifice, explosifs, bombes fumigènes, balles traçantes, d'allumettes la peinture de camouflage, pigments vermillon ou jaune et de verre rouge rubis.
Pentasulfure d'antimoine Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Vulcanisation du caoutchouc
Trichlorure d'antimoine SbCl <sub>3</sub>	Catalyseur dans les réactions de polymérisation (polycondensation), mordant pour les textiles et le cuir, réactif de laboratoire, lubrifiant pour les matières plastiques, fabrication de laques pour bois.
Antimoniate de plomb Pb <sub>3</sub> (SbO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Pigment (jaune de Naples)
Antimoniate de sodium NaSbO <sub>3</sub>	Retardateurs de flamme, opacifiant de verre et production de laque
Tartrate de potassium et d'antimoine C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> K <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Sb <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Mordant dans les industries des textiles et du cuir, pesticides contre limaces et escargots, insecticides en spray sur agrumes et les glaïeuls.
Alliages métalliques	Batteries, étain, alliage pour soudure, alliages antifriction, munitions (cartouche de chasse), traitement de surface des métaux
Divers (InSb, GaSb,...)	Semi-conducteurs électroniques, disques compacts, enregistrement optique numérique, pile thermoélectrique

Tableau 12 : Les applications industrielles de composés d'antimoine [29][INERIS version N°2-1 avril 2007].

A elle seule, la production d'agents ignifuges représente 60% de la consommation totale d'antimoine [30].

Sur le marché des USA, en 1985, les retardateurs de flamme représentaient 85% de la production, les transports (notamment batteries) 10% et la fabrication de verres et céramiques 10% (données produites par la HSDB (Hazardous Substances Data Bank) en 2005).

La teneur en antimoine des déchets serait de l'ordre de 10 à 60 ppm (estimation de l'IAWG en 1997). Elle reste cependant très variable et peut atteindre plusieurs centaines à plusieurs milliers de ppm dans certains mélanges contenant des D3E [31] [32]. Certains plastiques utilisés dans ces équipements peuvent contenir jusqu'à 3 à 4 % d'antimoine [29].

Le programme WASTE (Waste Analysis, Sampling, Testing and Evaluation) réalisé aux Etats-Unis en 1993 a permis d'estimer les contributions principales en antimoine des déchets entrants dans l'incinérateur. La Figure 13 met en relation la composition des déchets à incinérer et les teneurs en antimoine de chaque catégorie [31].

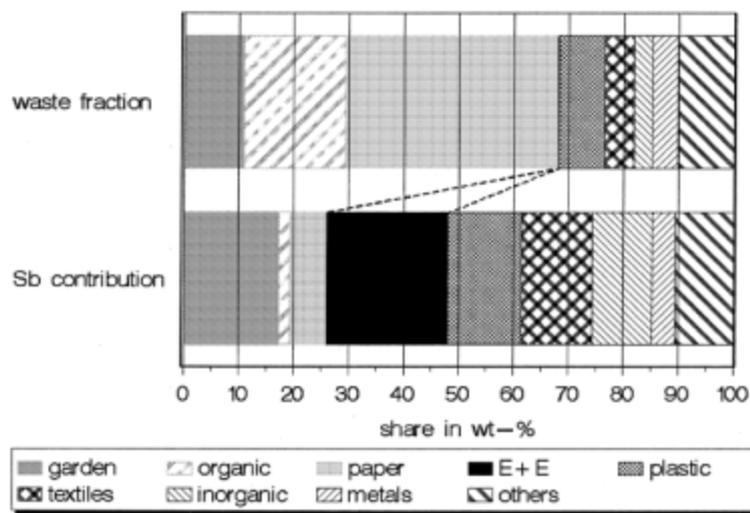


Figure 13 : Fractions et teneur en antimoine dans les déchets [29].

La spéciation avec laquelle l'antimoine pénètre dans la chambre de combustion, joue un rôle important dans le processus de volatilisation et donc de partitionnement lors de l'incinération. En mettant en relation les différents usages des composés de l'antimoine (Tableau 12) et la composition des déchets à incinérer en France [33], on peut supposer que l'antimoine entrant dans une installation de combustion sera présent principalement sous forme oxydée, notamment  $Sb_2O_3$  et  $Sb_2O_5$ . La forme métallique devrait être de moindre importance. La fraction sous formes d'antimoniates, utilisés dans la fabrication de verre et de la céramique et pour la production de retardateurs de flamme est difficile à estimer.

#### 4.5.2 Comportement de l'antimoine au sein du four et conditions favorisant la présence de l'antimoine dans les mâchefers

La Figure 14 montre l'évolution de la pression de vapeur de différents composés de l'antimoine en fonction de la température. D'après ces courbes, si l'antimoine est totalement sous forme de chlorure, la totalité sera volatilisée et la teneur en antimoine dans les mâchefers serait très faible. Or l'expérience montre que ce n'est généralement pas le cas.

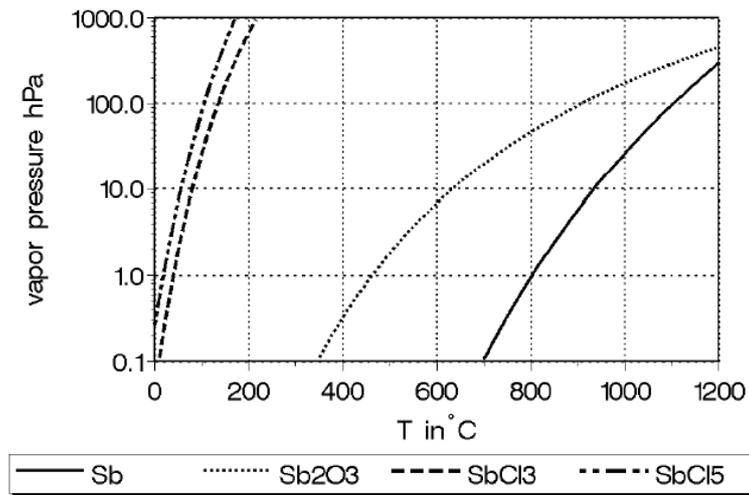


Figure 14 : Evolution de la pression de vapeur de certains composés de l'antimoine en fonction de la température [29]

En effet, plusieurs études mettent en évidence qu'une fraction importante de l'antimoine entrant dans l'incinérateur se retrouve dans les mâchefers [29] [34] [35].

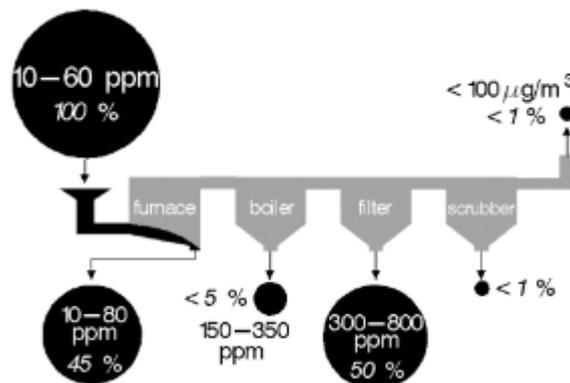


Figure 15 : Gammes de concentrations de différents flux de masse et répartition de l'antimoine dans les différents résidus de l'incinération [29] [35]

Des essais réalisés sur l'installation pilote TAMARA basée à Karlsruhe en Allemagne (Figure 16) à partir de déchets dopés avec différents composés de l'antimoine mettent en évidence une répartition de l'antimoine dans les mâchefers de l'ordre de 50% [29].

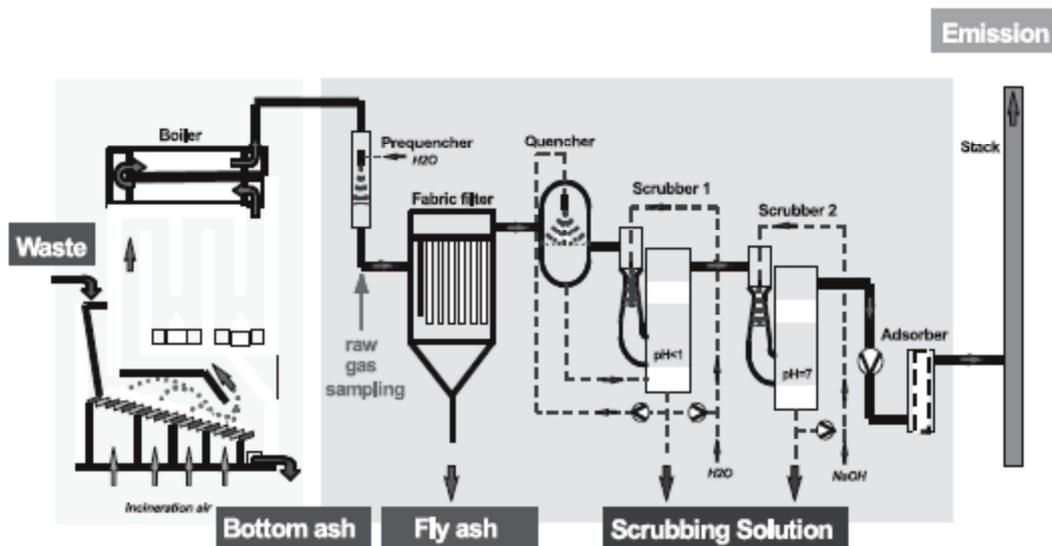


Figure 16 : Schéma de l'installation pilote TAMARA de l'Institut technique de Karlsruhe [29]

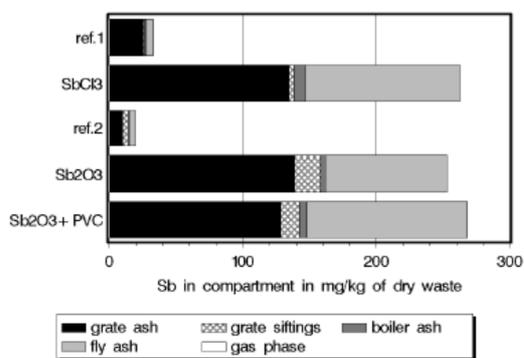


Figure 17 : Concentration en antimoine dans les différents résidus et dans les fumées en mg/kgMS

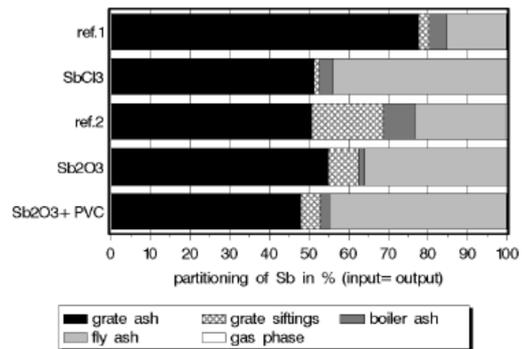


Figure 18 : Répartition de l'antimoine entre les différents résidus et les fumées en %

Des études réalisées par thermogravimétrie sur des composés purs mettent en évidence que l'antimoine est plus volatile sous forme de chlorure que lorsqu'il est sous forme d'oxyde. Sous atmosphère non oxydante, la volatilisation de  $Sb_2O_3$  débute vers  $600^\circ C$  et se termine vers  $870^\circ C$ , alors qu'en présence d'air, le trioxyde d'antimoine s'oxyde pour former une molécule double  $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$  plus stable thermiquement. Au-delà de  $900^\circ C$ , cette forme se convertit en  $Sb_2O_3$  et se volatilise rapidement [29].

Sous des conditions d'oxydation modérée, le pentaoxyde d'antimoine n'est pas volatilisé alors que la forme trioxyde montre un comportement intermédiaire avec une volatilisation de 36% (64% restant dans les mâchefers), et ce à  $850^\circ C$  et  $1\ 100^\circ C$  [34].

La présence de chaux augmente significativement la stabilité thermique des composés de l'antimoine. Elle réagit avec l'oxyde d'antimoine  $Sb_2O_3$  pour former des antimoniates de calcium [29].

Au total, l'antimoine présent dans les déchets serait majoritairement sous forme d'oxyde ; la forme  $Sb_2O_5$  est stable thermiquement, la forme trioxyde se volatilise partiellement mais une partie reste également piégée dans les mâchefers par oxydation après réaction avec les composés basiques présents dans les mâchefers.

## 4.6 Paramètres influençant les teneurs en dioxines/furanes dans les mâchefers

### 4.6.1 Généralités

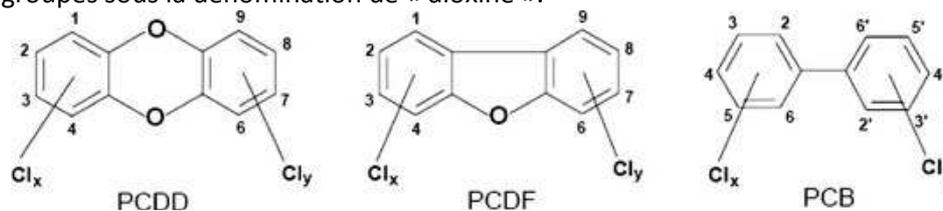
#### 4.6.1.1 Sources d'émission

Les émissions de dioxines au niveau environnemental ont augmenté depuis les années 30 avec l'utilisation de produits chimiques chlorés. On les retrouve entre autres dans les agents de protection du bois, les pesticides, dans les boues d'épuration et le compost, ainsi que dans l'industrie métallurgique.

Les dioxines n'ont pas qu'une origine anthropique, elles se retrouvent également au niveau de sources naturelles (sédiments et sols) qui peuvent en relarguer. Au sens large, tout produit contenant des organochlorés ou des inorganiques chlorés (tels que NaCl) est susceptible de générer, par combustion, des dioxines.

#### 4.6.1.2 Caractéristiques physico-chimiques

Les dioxines (PCDD), furanes (PCDF) et polychlorobiphényles (PCB) sont formées de deux cycles aromatiques pontés ou non par des oxygènes et substitués par des chlores (Figure 19) et sont souvent regroupés sous la dénomination de « dioxine ».



Il existe, en fonction des positions et du nombre d'atomes de chlore, différents congénères, soit 75 PCDD, 135 PCDF et 209 PCB dont la toxicité est très variable suivant la structure moléculaire. Du point de vue de la toxicité, il est actuellement reconnu que 29 d'entre elles sont toxiques : 7 PCDD, 10 PCDF et 12 PCB (Tableau 15). La 2,4,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine, cancérigène chez l'homme, étant la forme la plus dangereuse [36], elle est généralement présente dans des concentrations beaucoup plus faibles que les isomères moins toxiques.

Certaines des principales propriétés des dioxines sont présentées dans le Tableau 15. Les pressions de vapeur saturante montrent que les dioxines et les furanes ne sont pas très volatiles. Par ailleurs, elles sont insolubles dans l'eau mais très solubles dans les graisses et elles sont très stables thermiquement [37].

Homologue (abbreviation)	Number of congeners		
	PCBs	PCDDs	PCDFs
Monochloro (M)	3	2	4
Dichloro (D)	12	10	16
Trichloro (Tr)	24	14	28
Tetrachloro (T)	42	22	38
Pentachloro (Pe)	46	14	28
Hexachloro (Hx)	42	10	16
Heptachloro (Hp)	24	2	4
Octachloro (O)	12	1	1
Nonachloro	3		
Decachloro	1		
<b>Total</b>	<b>209</b>	<b>75</b>	<b>135</b>

Tableau 13 : Homologues et congénères des PCDD, PCDF et PCB [38]

PCDD	PCDF	PCB
2,4,7,8-Tétrachlorodibenzo-p-dioxine	2,3,7,8-Tétrachlorodibenzo-p-furane	3,4,4',5-Tétrachlorobiphényl
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzo-p-furane	3,3',4,4'-Tétrachlorobiphényl
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-furane	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphényl
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo-p-furane	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényl
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-furane	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphényl
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxine	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-furane	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphényl
Octochlorodibenzo-p-dioxine	2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-furane	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényl
	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-furane	2',3,4,4',5-Pentachlorobiphényl
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzo-p-furane	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphényl
	Octochlorodibenzo-p-furane	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphényl
		2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényl
		2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphényl

Tableau 14 : Les molécules toxiques - 17 dioxines et furanes et 12 PCB

Homologue group	Vapour pressure (mmHg at 25 °C)	log $K_{ow}$	Solubility (mg l <sup>-1</sup> at 25 °C)	Henry's constant
TCDD	$8.1 \times 10^{-7}$	6.4	$3.5 \times 10^{-4}$	$1.35 \times 10^{-3}$
PeCDD	$7.3 \times 10^{-10}$	6.6	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-4}$
HxCDD	$5.9 \times 10^{-11}$	7.3	$4.4 \times 10^{-6}$	$1.83 \times 10^{-3}$
HpCDD	$3.2 \times 10^{-11}$	8.0	$2.4 \times 10^{-6}$	$5.14 \times 10^{-4}$
OCDD	$8.3 \times 10^{-13}$	8.2	$7.4 \times 10^{-8}$	$2.76 \times 10^{-4}$
TCDF	$2.5 \times 10^{-8}$	6.2	$4.2 \times 10^{-4}$	$6.06 \times 10^{-4}$
PeCDF	$2.7 \times 10^{-9}$	6.4	$2.4 \times 10^{-4}$	$2.04 \times 10^{-4}$
HxCDF	$2.8 \times 10^{-10}$	7.0	$1.3 \times 10^{-5}$	$5.87 \times 10^{-4}$
HpCDF	$9.9 \times 10^{-11}$	7.9	$1.4 \times 10^{-6}$	$5.76 \times 10^{-4}$
OCDF	$3.8 \times 10^{-12}$	8.8	$1.4 \times 10^{-6}$	$4.04 \times 10^{-5}$

Tableau 15 : Propriétés des dioxines PCDD [38]

#### 4.6.1.3 Les dioxines en usine d'incinération

Concernant l'incinération des déchets, la modernisation en France des usines d'incinération d'ordures ménagères, et notamment la mise en conformité avec les dispositions de l'arrêté ministériel du 25 janvier 1991, a entraîné une première forte diminution des émissions de dioxines des UIOM par les rejets atmosphériques, qui sont passées en moyenne de 1,1 kg d'émission totale en 1995 à 210 g en 2002 puis à 95 g en 2005 [4].

La distribution des teneurs en dioxines dans les différentes émissions des incinérateurs d'ordures ménagères est présentée dans le Tableau 16. Les dioxines se retrouvent essentiellement dans les cendres volantes et les résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères. Elles sont présentes en quantité beaucoup moins importante dans les mâchefers (teneurs moyennes allant de 4,0 à 20,6 ng I-TEQ/kg [4], sur cinq UIOM en France).

Les membres de l'Union européenne ont fixé la valeur limite pour l'émission dans les fumées de PCDD et PCDF pour les usines d'incinération à 0,1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> [37].

Tableau de valeurs

Composé	Déchets bruts (mg · t <sup>-1</sup> )	Mâchefers (ng · g <sup>-1</sup> )	Cendres de chaudières (ng · g <sup>-1</sup> )		Cendres captées des fumées (ng · g <sup>-1</sup> )		Fumées (ng · Nm <sup>-3</sup> )	
			AI (1)	NI (2)	AI (1)	NI (2)	AI (1)	NI (2)
Polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD)	0,050	< 0,02	1-5	< 0,1	5-20	< 0,3	2-15	< 0,1
Polychlorodibenzo-p-furanes (PCDF)								
Polychlorobiphényles (PCB) totaux PCB « dioxine like »	10 à 700	7 à 700	–	700 < 0,1		10 à 270		< 100
Polychlorobenzènes	5 à 200	< 80		< 1 000	100 à 4 000	< 50	200 à 60 000	< 200
Polychlorophénols	3 à 2 000	15		< 200	100 à 4 000	< 50	1 000	< 200
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	10 à 10 000 (AI)	700 (AI) 100 (NI)	500	< 100	200	< 50	200 à 30 000	< 200

(1) AI : ancien incinérateur

(2) NI : nouvel incinérateur (adapté de [8])

Tableau 16 : Teneur en dioxines, furanes, PCB et autres organochlorés des résidus et émissions d'une usine d'incinération d'ordures ménagères (en I-TEQ) [36]

#### 4.6.2 Formation des dioxines dans les incinérateurs

McKay rappelle [38] que, proportionnellement aux déchets entrants, les émissions de dioxines des incinérateurs modernes sont globalement moindres que celles des anciens incinérateurs (Figure 20 et Figure 21). L'efficacité de la destruction des dioxines s'est donc améliorée en vingt ans, toutefois on constate que les teneurs en dioxines en amont de la chaudière (mâchefers et fumées) sont restées inchangées.

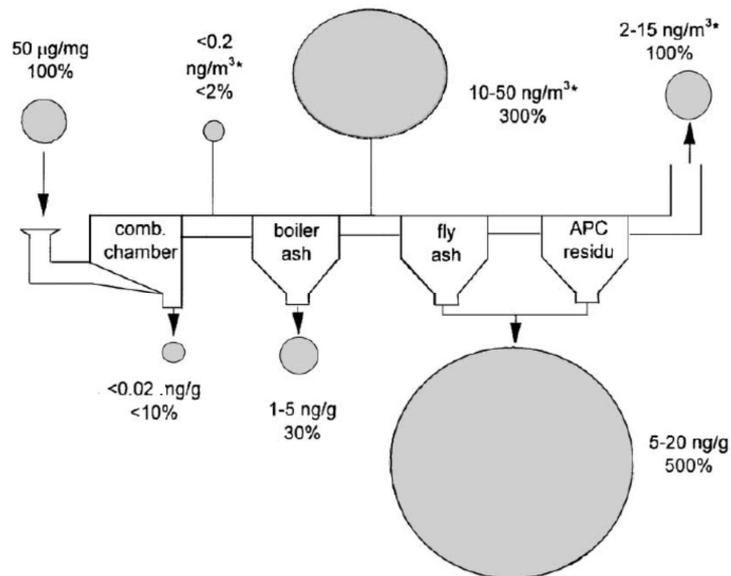


Figure 20 : Concentrations et équilibre des PCDD/F dans un ancien incinérateur :  
(%) pourcentage par rapport à la totalité entrant en amont du système ; (\*) concentration en gaz bruts [38]

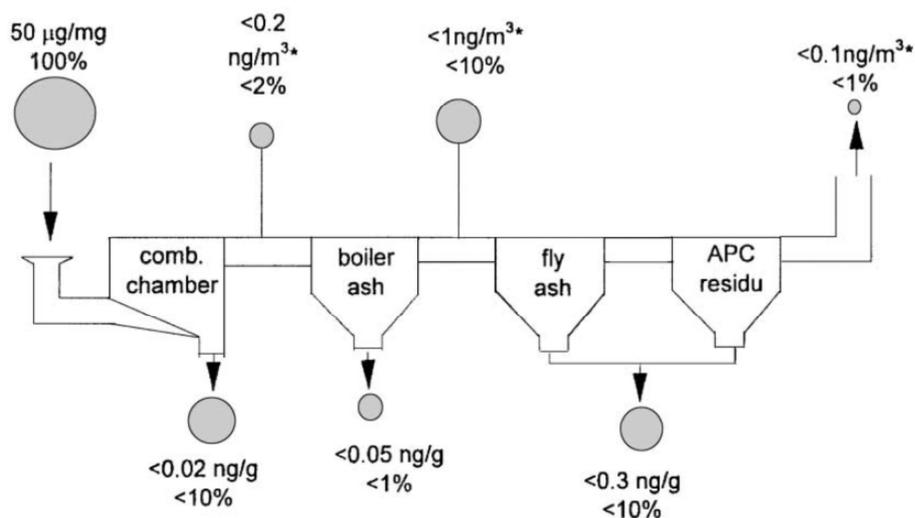


Figure 21 : Concentrations et équilibre des PCDD/F dans un incinérateur moderne :  
(%) pourcentage par rapport à la totalité entrant en amont du système ; (\*) concentration en gaz bruts [38]

#### Corrélation entre la formation des dioxines dans les fumées en aval et en amont de la chaudière

La littérature relate beaucoup la formation des dioxines dans les REFIOM et dans les fumées. Il sera pris pour hypothèse que les formations de dioxine dans les fumées peuvent également se produire dans les gaz de combustion en amont de la chaudière, ainsi qu'en sortie du four, si les mêmes conditions (température, présence de précurseurs, de particules... etc) sont réunies.

#### 4.6.2.1 Facteurs favorables à la formation des dioxines

Les facteurs favorables à la formation de dioxines sont [38] :

- ✓ une température de combustion faible. Les dioxines sont détruites totalement au niveau de la chambre de combustion si les fumées sont soumises à 800°C pendant 2 secondes ou à 1000°C pendant 1 seconde, ou à 1200°C pendant plusieurs millisecondes (relation exponentielle). La source majoritaire pour l'initiation de la formation des dioxines est la présence de résidus issus d'une combustion incomplète. Bien qu'à 850°C la totalité des dioxines soit en principe détruite, il faudrait atteindre une température supérieure à 1000°C pour avoir une combustion complète des particules carbonées [38]. *Exemple du navire incinérateur Vulcanus pour l'agent Orange dont la température très élevée de combustion était de 1600°C et dont les émissions ne contiennent pas de dioxine* [38] ;
- ✓ des conditions non homogènes dans le four, notamment avec des zones contenant trop peu d'oxygène. Cela peut surtout se produire dans les fours rotatifs pour déchets solides, mais aussi dans les incinérateurs pour déchets chimiques liquides s'il y a une mauvaise atomisation du déchet liquide, des gouttes sur les parois, une turbulence insuffisante... etc. Des expériences ont montré qu'un défaut en oxygène peut conduire à la formation de furanes, et en particulier de P<sub>5</sub>CDF et de T<sub>4</sub>CDF [39]. Une quantité de 3-6% en volume d'oxygène pour assurer une bonne combustion et destruction des dioxines dans les fumées, couplé à une turbulence<sup>1</sup> suffisante au niveau de la chambre de combustion [38] ;
- ✓ une combustion incomplète des matières organiques, conduisant à des fragments organiques pouvant être des précurseurs des dioxines. Ces produits sont impliqués dans la formation de dioxine suivant la synthèse *de novo*, qui se déroule sur la surface de particules solides en présence de chlore et à une température relativement basse [39] ;
- ✓ la présence initiale de dioxines et de précurseurs (aromatiques, aromatiques chlorés) dans les flux entrants.

#### 4.6.2.2 Synthèse à partir de précurseurs

Les dioxines peuvent également se former en phase gazeuse à partir de précurseurs par une voie de dimérisation [39]. Selon certains auteurs [réf 157 de [38]], la synthèse des dioxines à partir de précurseurs serait le mécanisme dominant dans les incinérateurs d'ordures ménagères.

Les précurseurs des dioxines, retrouvés dans les herbicides, solvants, teintures, gommés et produits pharmaceutiques, fluides diélectriques, fluides hydrauliques, plastifiants... etc, sont définis en trois classes [38] :

- ✓ classe I : phénols polyhalogénés, principalement avec un halogène en position ortho du groupe hydroxyle, avec une probabilité élevée de formation de dioxine ;
- ✓ classe II : des phénols orthohalogénés, principalement avec un halogène en position ortho du groupe hydroxyle, avec une probabilité élevée de formation de dioxine ;
- ✓ classe III : autres produits chimiques pouvant conduire, mais de façon moins probable, à la formation de dioxine. Ceux-ci comprennent des composés aromatiques chlorés.

---

<sup>1</sup> Turbulence dans la chambre de combustion : nombre de Reynolds supérieur à 10 000. Les incinérateurs les plus efficaces ont un nombre de Reynolds supérieure à 50 000.

Ainsi, des molécules aromatiques chlorées telles que les phénols polychlorés, le benzène et les bi-phényles agissent comme des précurseurs pour la formation de dioxines dans la chambre d'incinération [38], notamment dans la zone de post-combustion où ils sont adsorbés sur la surface des cendres volantes, ce qui conduit, à la suite d'une série complexe de réactions catalysées par des métaux (principalement le cuivre), à la formation de PCDD/F ainsi que d'autres éléments organiques chlorés.

Il est à supposer que le même type de formation peut se produire en amont de la chaudière, en présence de fumées dans et à la sortie de la chambre de combustion et de particules fines en suspension.

Des molécules non chlorées, comme les hydrocarbures polyaromatiques (PAH), sont aussi des précurseurs des dioxines [39].

#### 4.6.2.3 Synthèse *de novo*

La synthèse *de novo* serait dominante dans les systèmes de combustion car c'est une réaction rapide. Elle apparaît à des températures variant de 300 à 700 °C, et selon ces conditions [38] [40] :

- ✓ une atmosphère oxydante, et à une température entre 200 et 600°C, est essentielle à la synthèse *de novo* ;
- ✓ la réaction *de novo* démarre à partir des produits de combustion incomplète (PIC), principalement des particules de carbone ou de la suie, et en présence d'hydrocarbures non chlorés, de carbone, d'oxygène, de chlore et des autres atomes présents dans les produits de combustion. Elle peut aussi se faire en présence de précurseurs organochlorés (300 < T < 700 °C) ou en présence de composés organiques non chlorés, tels que l'éthylène ou l'acétylène [38], avec du chlore en présence d'un catalyseur métallique comme du cuivre (250 < T < 450 °C) ;
- ✓ à ces températures, les halogénures (Cl- et Br-) sont libérés des composés inorganiques (sels métalliques principalement). CuCl<sub>2</sub> est le catalyseur le plus efficace pour le transfert du chlore depuis un composé inorganique vers un squelette organique (le fer est aussi un catalyseur pour cette réaction).

Il est désormais admis que la présence de précurseurs dans les entrants ne joue pas de rôle particulier dans la formation des dioxines si la combustion est efficacement réalisée, à haute température. De même, la présence de chlorophénols n'est pas directement à l'origine de la formation de dioxines, toutefois ils doivent être contrôlés régulièrement car ils sont une source de chlore et de HCl.

Attention toutefois à la synthèse *de novo* des précurseurs, qui peut se produire à des taux plus élevés que la synthèse *de novo* des dioxines. La formation de ces précurseurs est à surveiller dans les zones en aval de la combustion [38].

#### 4.6.2.4 Influence du cuivre

La synthèse de la dioxine est catalysée par le chlorure de cuivre, mais pas par des chlorures alcalins ni par des alcalino-terreux [38].

Des expériences en laboratoire ont été menées par Hatanaka *et al.*, dans le cadre d'incinération de déchets modèles via un réacteur à lit fluidisé [41]. Il a été démontré que la formation des dioxines, par des réactions gaz-solide en présence de carbone organique particulaire (ou de carbone d'autres provenances), d'oxygène et d'halogénures, serait activée par le cuivre Cu(II). L'augmentation de cuivre renforce la formation de certains congénères, ce qui montre que le cuivre agit comme un catalyseur pour la formation de PCDD/F.

Toutefois, Hatanaka *et al.* ont aussi mis en évidence qu'une augmentation de la teneur en cuivre dans le déchet entrant a pour effet de diminuer la concentration de CO dans les gaz de combustion et donc de réduire partiellement la formation de PCDD et PCDF lors de l'incinération. Ainsi, le cuivre fonctionne aussi comme un catalyseur d'oxydation pour favoriser la combustion, ce qui conduit à la suppression de la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et donc à de plus faibles concentrations de produits de combustion incomplète [41].

L'influence du cuivre est donc à double sens, ce qui explique pourquoi, dans le cadre de ces expériences, il a été montré que la quantité totale de dioxine émise est supérieure pour des déchets contenant 0,007% de Cu que pour des déchets en contenant 0,07%.

#### 4.6.2.5 Influence du chlore

Le chlore a une influence très importante dans la formation des dioxines. En effet, HCl est un produit de combustion des composés organochlorés et le contact de HCl avec des fumées peut conduire à la formation de dioxines, celles-ci pouvant notamment se synthétiser à partir de composés aromatiques polycycliques qui se chlorent et se découplent.

Les effets de l'acide chlorhydrique, injecté à une concentration de 4,5% dans une chambre de combustion expérimentale en Belgique [réf Goldfarb1989 de [38]], ont été étudiés sur la formation de dioxines dans un brûleur de carburant, méthane, propane et éthylène. Il existe une relation exponentielle entre la concentration en HCl et la concentration en dioxines, sur une gamme de température allant de 900°C à 240°C.

Wang *et al.* [42] ont étudié l'effet de la teneur en chlore dans les déchets entrants sur les émissions de dioxines dans les fumées, sur différents types d'incinérateurs, donc des incinérateurs de déchets médicaux et des incinérateurs municipaux d'ordures ménagères. Il apparaît que lorsque le taux de chlore dans le déchet entrant est en dessous du seuil 0,8 – 1,1 %, ce sont essentiellement les dioxines qui se forment, a priori car le chlore se lie aux phénols non substitués pour produire des chlorophénols, précurseurs efficace pour la formation de dioxines. A l'inverse, si le taux de chlore est au-dessus de 0,8 – 1,1 %, alors les furanes se forment davantage que les dioxines, probablement parce que le chlore des déchets détériore les conditions de combustion, augmentant ainsi les produits de combustion incomplète tels que les PAH (hydrocarbures polyaromatiques). Quand les PCDD/F se forment à partir de précurseurs tels que les PAH, il a été observé que ce sont les furanes qui se forment plus facilement que les dioxines.

Des auteurs ont montré que dans la combustion du charbon, des dioxines sont émises si du chlore est ajouté [Réf 40 de [38]]. D'autres études [réfs 125-128 de [38]] ont montré que SO<sub>2</sub> diminue l'émission de dioxines. Le soufre pourrait capter le chlore en présence d'humidité et produire SO<sub>3</sub> et HCl, ou bien il pourrait bloquer l'activité catalytique des particules métalliques dans les cendres, et réduire ainsi la formation de dioxines.

Les halogénures sont essentiels dans la formation des dioxines, toutefois, des essais sur l'incinérateur TAMARA ont démontré qu'une augmentation de la teneur en Cl et en Cu dans les déchets entrants n'impacte que de façon mineure la formation des dioxines si une combustion complète a été menée (des mesures comparatives ont été réalisées en dopant les flux entrants de 4% de PVC) [40].

La présence d'halogènes ou de catalyseurs dans des conditions de combustion normales joue moins sur la formation des dioxines que les teneurs en produits de combustion incomplète (PIC) et en espèces carbonées.

#### **4.6.3 Présence de dioxines en amont de la chaudière**

La formation de dioxines après combustion, notamment dans la chaudière, peut être due à des réactions sur des particules entraînées par les gaz de fumées lors de leur passage dans des zones à basse température ou sur des particules présentes dans les parties de la conduite situées à basse température (300°C). A priori, en dessous de 400°C, pour les concentrations en dioxine observées, la désorption des dioxines depuis ces particules est trop lente et ne se fait pas lors du transit des fumées [38].

Ce processus pourrait également exister si le refroidissement des mâchefers est suffisamment lent à la sortie de la chambre de combustion.

#### **4.6.4 Flux entrants dans les incinérateurs [38]**

Selon McKay [38], les incinérateurs de déchets hospitaliers émettent dans leurs rejets atmosphériques plus de dioxines (0.1 mg I-TEA/m<sup>3</sup>) que ceux d'ordures ménagères. Par leur passé, ces taux étaient très supérieurs à aujourd'hui.

##### Déchets chimiques

Les déchets chimiques sont traités par des incinérateurs de deux types : à fours rotatifs ou par oxydation thermique (pour les déchets chimiques liquides et gazeux). Dans le premier cas, des systèmes de lavage par voie sèche ont dû être mis en place pour arriver sous le seuil maximal de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup>. Les oxydants thermiques permettent des températures de combustion très élevées (1400°C), ce qui amène le taux d'émission de dioxines sous le seuil de 0,1 ng I-TEQ/m<sup>3</sup> [38].

##### Boues d'épuration

Mininni *et al.* [39] ont étudié la formation des dioxines et des furanes dans une usine pilote d'incinération de boues d'épuration, sur le site d'une usine municipale de traitement des eaux usées, à Bari en Italie. Cet incinérateur inclut un four à lit fluidisé (FBF), un four rotatif (RKF), un cyclone, une chambre de post-combustion, un système de récupération de chaleur et un système de lavage des fumées (filtre à manche et dépoussiéreur par voie humide). Les deux fours peuvent fonctionner de façon alternative.

Conditions opératoires : le méthane utilisé comme carburant auxiliaire. Les boues entrantes sont enrichies en tétrachloroéthylène ou en un mélange (SOM) constitué de chlorobenzène (25%), tétrachloroéthylène (55%) et de toluène (20%). Ce mélange est couplé, pour certains tests, à une solution de nitrate de cuivre hydraté (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O).

Le temps de séjour est plus long dans le four rotatif (6 à 10 s contre 0,9 à 1,5 s pour le four à lit fluidisé), ce qui améliore les conditions de combustion dans ce type de four et produit également moins de particules fines.

Les résultats des mesures de concentration en PCDD/F dans les gaz bruts avant filtration ont été les suivants :

- ✓ concentrations moindres en PCDD/F après passage dans le four rotatif que dans le four à lit fluidisé (Figure 22) ;
- ✓ dans les deux fours, PCDF 5 à 10 fois plus élevés que PCDD ;
- ✓ à la sortie du four à lit fluidisé, formation de PCDD/F en abondance, à forte teneur en chlore et sans faire fonctionner la chambre de post-combustion. Par contre, et quelle que soit le fonctionnement de cette chambre, à faible teneur en chlore, la formation de PCDD/F est faible ;
- ✓ le cuivre est un catalyseur de la formation des PCDD/F : lors des tests, en présence de cuivre les concentrations en dioxines se sont révélées plus fortes que lorsque les boues d'épuration sont dopées en mélange organique et sans cuivre. Cette influence du cuivre est toutefois non détectée si la chambre de post-combustion est à une température supérieure à 950°C ;
- ✓ en sortie du four rotatif, les concentrations en PCDD/F sont plus élevées si la chambre de post-combustion est mise hors fonctionnement. Et si celle-ci est soumise à une température élevée, alors la présence de PCDD/F considérablement diminuée ;
- ✓ toutes choses égales par ailleurs, les concentrations en PCDD/F sont toujours plus élevées quand les boues sont enrichies en SOM que quand elles le sont avec du tétrachloroéthylène (Figure 23) ;
- ✓ aucun lien entre la concentration en PCDD/F et la quantité de particules fines n'a pu être mis en évidence par cette étude [40]. De même pour le temps de séjour dans le four (Figure 24).

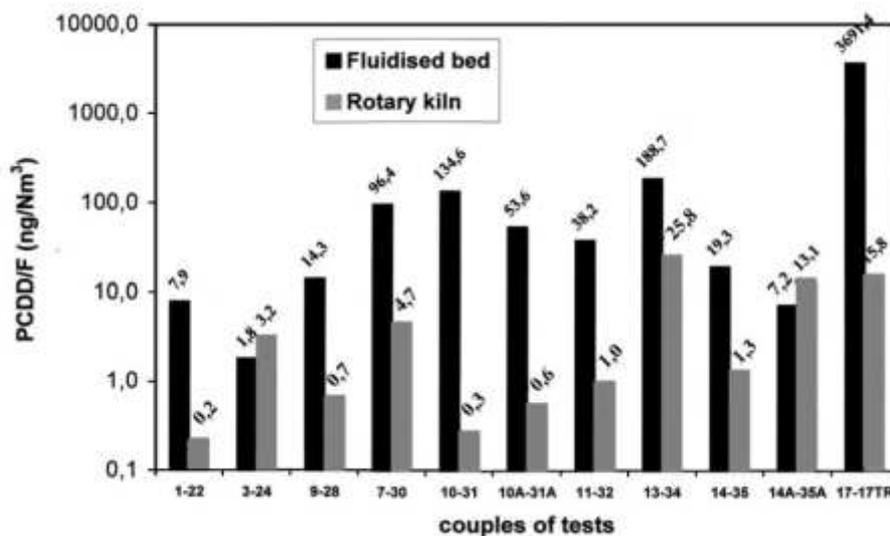


Figure 22 : Comparaison des teneurs en PCDD/F dans les gaz bruts selon les tests réalisés avec le four à lit fluidisé et avec le four rotatif, sous les mêmes conditions [39]

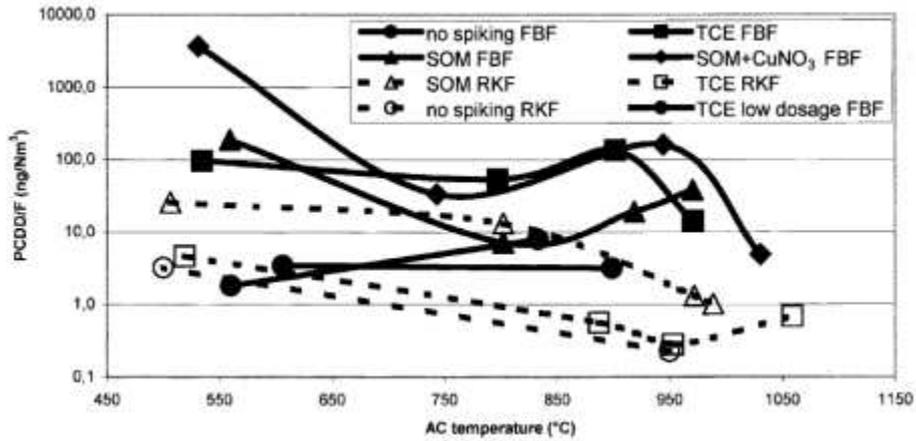


Figure 23 : Effet de la température de la chambre de post-combustion sur les concentrations en PCDD/F dans les tests avec le four à lit fluidisé et avec le four rotatif [39]

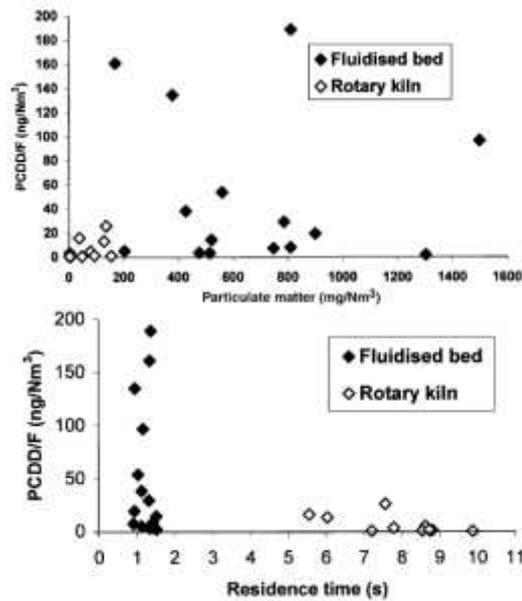


Figure 24 : Concentrations en PCDD/F en fonction de la quantité de particules fines et en fonction du temps de séjour dans le four [42]

En résumé, la synthèse de novo serait préférentiellement à l'origine de la formation des dioxines dans les incinérateurs à des températures de 300 à 700°C mesurées plus spécifiquement dans la chaudière et les systèmes d'épuration des fumées. Dans le cas des mâchefers, ces conditions pourraient se rencontrer en sortie de four lorsque la vitesse de grille n'est pas suffisamment rapide. La présence de dioxines dans les mâchefers reste faible, les variabilités observées dépendraient plus des conditions de conduite du four et notamment de la vitesse de trempe que de la composition des déchets entrants.

## 4.7 Paramètres influençant les teneurs en matière organique dans les mâchefers

La très grande majorité de la matière organique présente dans les mâchefers est sous forme de cellulose et de lignine le reste étant constitué de molécules généralement extractibles à l'eau (substances humiques, acides carboxyliques, composés hydroxylés (Figure 25)). Une part très faible est extractible par des solvants organiques (alcanes, stéroïdes, acides gras saturés et phtalates, HAP composés organo-chlorés dont les dioxines) [23].

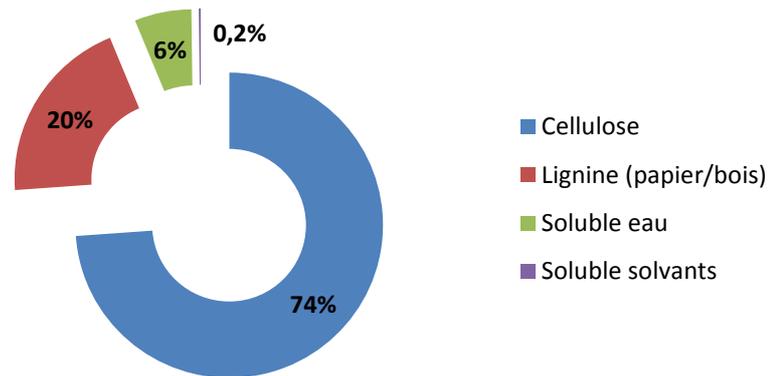


Figure 25 :- Diagramme représentant les fractions du carbone organique total dans le MIDND. (D'après Pavasars, 2000).

### 4.7.1 Répartition du carbone dans les différents résidus d'incinération

La Figure 26 illustre la répartition du carbone dans un incinérateur (étude du IAWG de 1997) : la majorité du carbone se retrouve dans les mâchefers, représentant 0,5 à 6% de la masse initiale, selon l'efficacité de la combustion mais à des teneurs équivalentes à celles des cendres et résidus d'épuration [43].

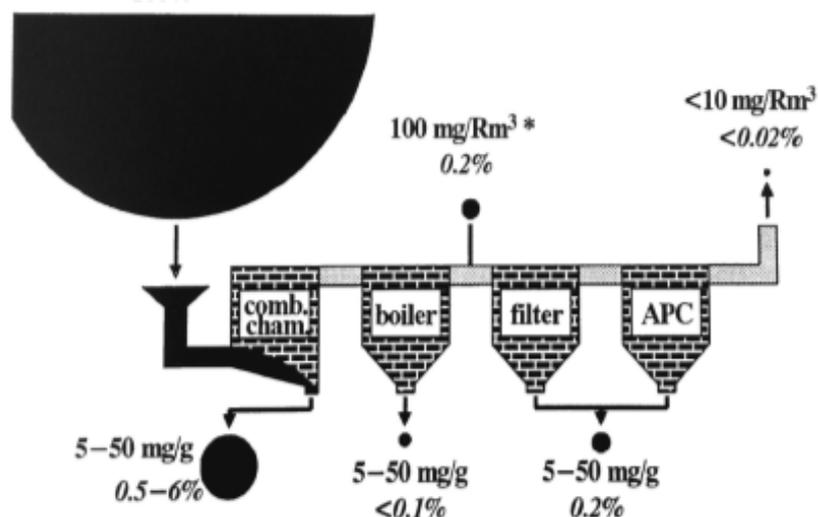


Figure 26 : Concentrations et équilibre du carbone dans un incinérateur : (%) pourcentage par rapport à la totalité entrant en amont du système ; (\*) concentration en gaz bruts, hors CO<sub>2</sub> [43]

#### 4.7.2 Effet de la saisonnalité sur la nature du carbone organique les mâchefers

Lin *et al.* [45] ont réalisé des études sur trois incinérateurs à Taipei (P1, P2 et P3) qui ont permis d'identifier les polluants organiques dans les mâchefers n'ayant pas été oxydés lors de l'incinération. Pour cela, deux méthodes d'extraction de molécules organiques ont été testées dans des matrices solidifiées, via un fluide supercritique (SE) ou via du CO<sub>2</sub> pur (SFE). Quelques différences entre les deux méthodes ont été mises en évidence (cf. Figure 27 ci-dessous). Il ressort de leur étude que les variations observées dans les teneurs en différents types de molécules organiques semblent liées à la saisonnalité des déchets, aux différentes températures de stockage en fonction des saisons et aux incinérateurs, et éventuellement à la présence de petites quantités de déchets industriels.

Parmi les 99 composés organiques identifiés, aucun d'hydrocarbure aromatique polycyclique n'a été détecté, contrairement aux composés aromatiques qui sont les plus nombreux.

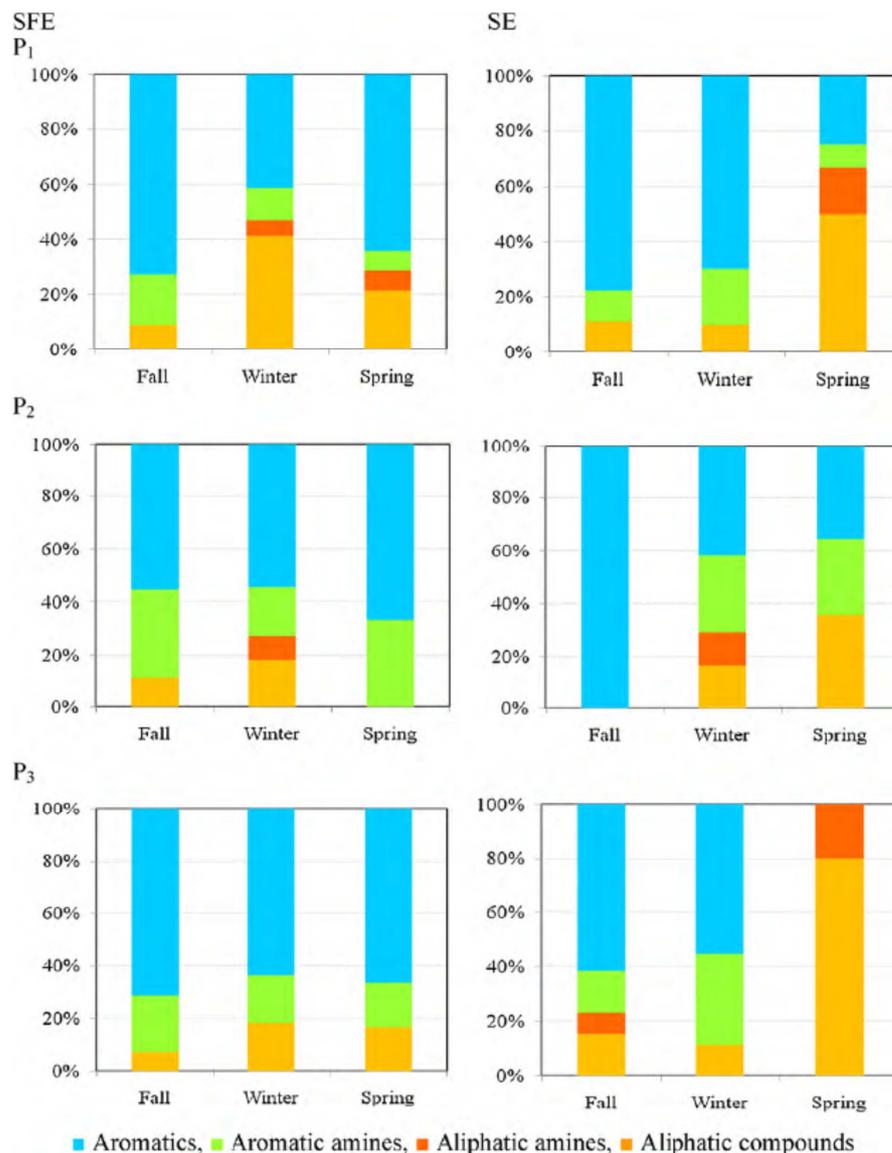


Figure 27 : Distribution de différentes catégories de molécules organiques par méthode d'extraction, usines d'incinération et saisons – trois incinérateurs à Taipei [45]

#### 4.7.3 Biodégradation de la matière organique au cours de la maturation

Après incinération, les composés organiques ne sont pas décomposés totalement. Il a été longtemps admis que le CO<sub>2</sub> servant à la carbonatation du mâchefer était d'origine atmosphérique. Or, les molécules organiques résiduelles peuvent servir de substrat à une activité bactérienne. Au cours de leurs travaux de thèse, Kaibouchi et Rendek rappellent qu'il existe une activité bactérienne au sein des mâchefers qui dégrade la matière organique.

Kaibouchi mentionne que l'activité bactérienne consommerait environ 3% du carbone organique quand le mâchefer est soumis à environ trois semaines de maturation [21]. La quantité de CO<sub>2</sub> produit dépend de la quantité de substrat disponible pour les bactéries.

Bien que la teneur en CO<sub>2</sub> produite par l'activité bactérienne n'ait jamais été quantifiée, le travail de Rendek *et al.* a permis de prouver que le processus de biodégradation joue un rôle dans la carbonatation des mâchefers [45].

Il a été mis en évidence que, lors de la maturation, la teneur en composés organiques diminuait (CO, acides aminés, hexosamines, carbohydrates [46] [47] [48].

Pour démontrer une éventuelle biodégradation de la matière organique dans les mâchefers, des tests de respiration ont été réalisés sur un échantillon de mâchefer préalablement saturé avec du CO<sub>2</sub> pur (carbonatation accélérée) et sur un échantillon de mâchefer non traité [49]. Cette étude, réalisée par Rendek, a été réalisée sur du mâchefer provenant d'un incinérateur d'ordures ménagères à Lyon dont la teneur en COT est de 1,5%.

Le principe des tests de respiration est de mettre les échantillons de mâchefer dans des bouteilles hermétiques où la consommation de O<sub>2</sub> et la production de CO<sub>2</sub> sont mesurées (le métabolisme des bactéries conduisant à la consommation d'O<sub>2</sub> et au rejet de CO<sub>2</sub>). Si la matière organique est dégradée, alors le CO<sub>2</sub> produit ne devrait pas interagir avec l'échantillon pré-carbonaté. La Figure 28 montre les résultats obtenus lors de la mesure du O<sub>2</sub> consommé et du CO<sub>2</sub> rejeté par des échantillons de mâchefer carbonaté et non carbonaté : le mâchefer carbonaté consomme un volume de O<sub>2</sub> qu'il transforme quasi-totalement en CO<sub>2</sub> par biodégradation, tandis que le mâchefer non carbonaté rejette très significativement moins de CO<sub>2</sub>. Ce dernier a été consommé pour la carbonatation du mâchefer.

Cette expérience confirme d'une part qu'une activité bactérienne a lieu au sein du mâchefer et d'autre part que celle-ci conduit à un dégagement de CO<sub>2</sub> qui contribue à la carbonatation du mâchefer au cours de sa maturation.

Rendek *et al.* mettent également en évidence que la cinétique de biodégradation lors des tests de respiration dépend de l'humidité intrinsèque du matériau. Après une durée de trois semaines de maturation, les échantillons, selon leur humidité respective, n'ont pas atteint le même degré de carbonatation (mesure pH, voir Figure 29).

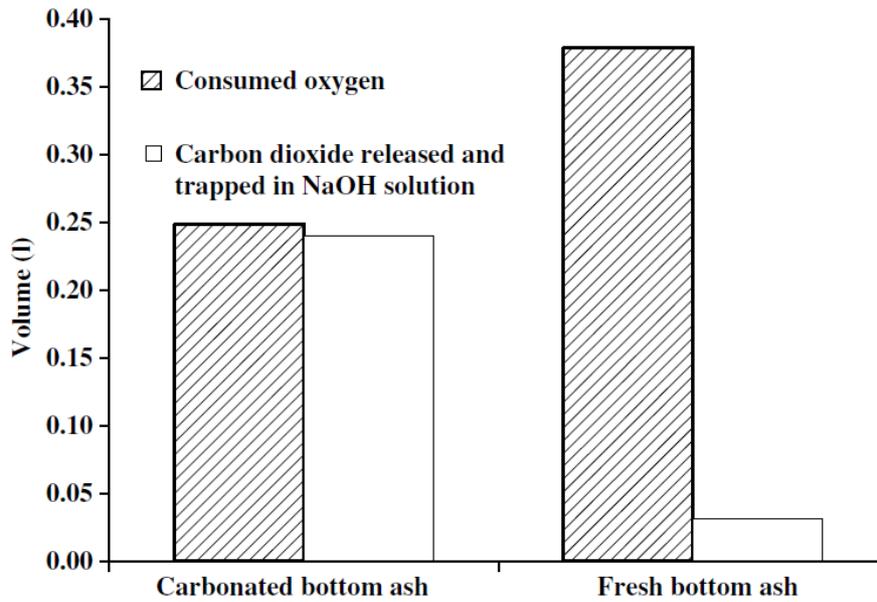


Figure 28 : Comparaison des volumes de  $O_2$  et de  $CO_2$  consommés entre du mâchefer frais et du mâchefer carbonaté à HR 23% après une semaine à 30°C [49]

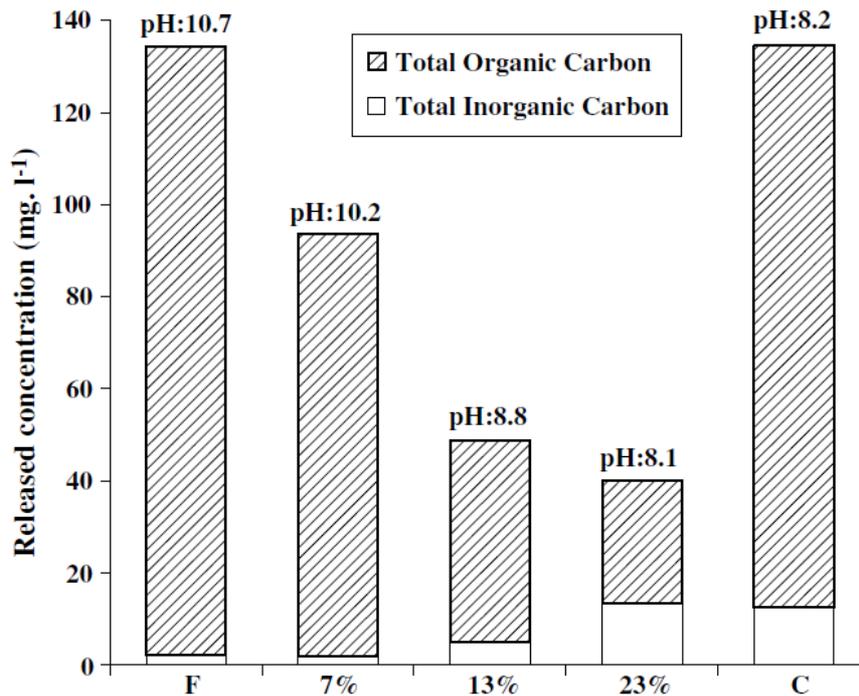


Figure 29 : pH, COT et CIT mesurés dans des échantillons de éluats provenant de mâchefer frais (F) et de mâchefers biodégradés à HR 7%, 13% et 23% pendant trois semaines et de mâchefer carbonaté (C) [49]

#### 4.7.4 Traitement par lavage à l'eau

Lin *et al.* [50] ont étudié des mâchefers issus des trois mêmes incinérateurs de déchets municipaux de Taipei (P1, P2, P3) durant quatre saisons consécutives en 2008-2009, pour évaluer l'efficacité du lavage à l'eau comme pré-traitement des mâchefers vis-à-vis des composés organiques dans le but de réduire leur impact environnemental. Leur étude s'est également portée sur les différences entre les résultats obtenus par différentes méthodes d'analyses, ce qui ne sera pas développé dans le cadre de ce rapport.

Les teneurs en COT des mâchefers ont été mesurées avant et après lavage à l'eau. En fonction des saisons, les valeurs varient entre 0,7 et 4,1 %, pour descendre à 1,9% au maximum après lavage (Tableau 17).

La Figure 30 indique la fréquence d'apparition des différentes catégories de matières organiques extraites avant et après lavage, en fonction des méthodes analytiques pratiquées : les teneurs totales en composés organiques extraits après lavage sont moindres que celles avant lavage à l'eau. Le lavage à l'eau a en effet permis de passer de 149 types de molécules organiques à 40. Parmi les molécules éliminées : des molécules aromatiques odorantes dans les mâchefers.

Par ailleurs, la Figure 31 indique la teneur en COT mesurée dans les eaux ayant servi au lavage des mâchefers : l'effet des saisons apparaît significativement, comme cela a déjà été montré précédemment (§4.7.2).

**Table 1**  
Percentages of total organic carbon (TOC) in weathered bottom ash and in water-washed bottom ash before and after extraction.

Sample name <sup>a</sup>	Concentration (% carbon)					
	Weathered BA	Weathered BA after SE	Weathered BA after SFE	Water-washed BA	Water-washed BA after SE	Water-washed BA after SFE
S <sub>1</sub> /P <sub>1</sub>	1.8	BDL <sup>b</sup>	1.0	1.5	BDL <sup>b</sup>	0.7
S <sub>1</sub> /P <sub>2</sub>	4.1	BDL <sup>b</sup>	1.8	1.9	BDL <sup>b</sup>	1.4
S <sub>1</sub> /P <sub>3</sub>	3.5	BDL <sup>b</sup>	1.2	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>
S <sub>2</sub> /P <sub>1</sub>	3.2	BDL <sup>b</sup>	1.1	1.2	BDL <sup>b</sup>	1.0
S <sub>2</sub> /P <sub>2</sub>	3.1	BDL <sup>b</sup>	1.4	1.0	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>
S <sub>2</sub> /P <sub>3</sub>	2.8	BDL <sup>b</sup>	1.9	0.9	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>
S <sub>3</sub> /P <sub>1</sub>	3.3	BDL <sup>b</sup>	0.9	1.3	BDL <sup>b</sup>	0.6
S <sub>3</sub> /P <sub>2</sub>	2.6	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	1.1	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>
S <sub>3</sub> /P <sub>3</sub>	2.1	BDL <sup>b</sup>	0.7	1.6	BDL <sup>b</sup>	0.6
S <sub>4</sub> /P <sub>1</sub>	0.9	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>
S <sub>4</sub> /P <sub>2</sub>	0.9	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>
S <sub>4</sub> /P <sub>3</sub>	0.7	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>	BDL <sup>b</sup>

<sup>a</sup> S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> and S<sub>4</sub> indicate fall, winter, spring and summer seasons, respectively; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> and P<sub>3</sub> are the three incinerators selected for our study.

<sup>b</sup> Below detection limit (e.g. <0.125%).

Tableau 17 : Teneurs en COT de mâchefer exposé à l'air et de mâchefer lavé à l'eau, par saison et par incinérateur [50]

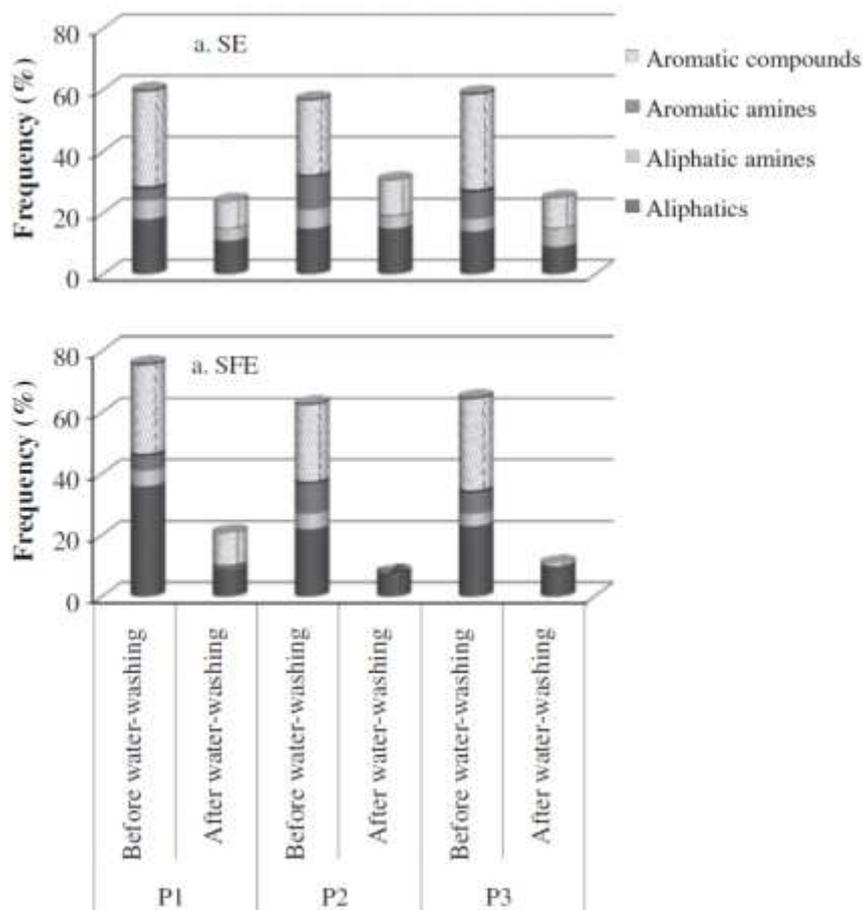


Figure 30 : Fréquences d'apparition (obtenues selon deux modes d'extraction) de différents types de molécules organiques dans des mâchefers exposés à l'air et dans des mâchefers lavés à l'eau, par incinérateur [50]

**Table 3**

Total organic carbon (TOC) in wash waters of BA.

Seasons	TOC of BA-washed water (mg L <sup>-1</sup> )		
	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
Fall	618 ± 9	626 ± 4	548 ± 6
Winter	375 ± 8	283 ± 4	240 ± 5
Spring	224 ± 4	221 ± 2	281 ± 5
Summer	483 ± 2	452 ± 2	468 ± 2

Figure 31 : Teneurs en COT dans les eaux de lavage des mâchefers [50]

#### 4.7.5 Traitements à l'acide

Guimaraes *et al.* ont expérimenté des extractions chimiques du carbone organique sur des mâchefers issus d'un incinérateur à Higashi Hiroshima City au Japon (2002), dans le but de limiter le potentiel polluant [53].

Les caractéristiques de cet incinérateur sont les suivantes (on notera la faible quantité de mâchefers produite) :

- ✓ incinération de 150t/j de déchets
- ✓ production de 7t/j de mâchefers
- ✓ les déchets entrant dans cet incinérateur sont essentiellement composés de papier (53%), plastique (17%), bois (2%) et de déchets alimentaires (21%), complétés par 7% de déchets divers et d'incombustibles
- ✓ température de la chambre de combustion : 850°C.

Guimaraes *et al.* ont utilisé différentes solutions, mentionnés dans le Tableau 18 ci-après qui présente les concentrations de chacune d'elles avec le pH initial et le pH final mesuré dans l'éluat. Il apparaît que, parmi les différentes solutions, la solution d'acide acétique est la plus performante en termes de pourcentage d'extraction de carbone total. On constate que c'est via cette solution d'acide acétique que le pH final de l'éluat est le plus faible.

Utilisant des solutions d'acide acétique à différents pH initiaux, les auteurs ont étudié l'influence du temps d'extraction et du pH initial sur la teneur en carbone organique extrait : il apparaît qu'au bout de 6 heures la stabilité en carbone total extrait est atteinte et que la teneur de ce dernier dépend fortement du pH de la solution d'acide acétique utilisée pour l'extraction : plus le pH de départ est faible et plus la teneur en carbone organique total extraite est élevée. Aussi, toujours pour des solutions d'acide acétique, les éluats dont le pH final est le plus faible correspondent aux plus fortes teneurs en carbone organique extraites (Tableau 18).

Extraction solvent	Condition/concentration	Final pH
Acetic acid	pH 3.0/60 mM	9.4
Hexane/acetone	pH 3.1/50% (v/v)	9.9
Ethanol/water	pH 6.0/80% (v/v)	11.6
Hydrochloric acid (HCl)	pH 3.0/1 mM	11.8
Sodium hydroxide (NaOH)	pH 10.0/0.1 mM	13.2
Water (H <sub>2</sub> O)	pH 5.6	12.0

Tableau 18 : Formulation des solutions pour l'extraction du COT dans des mâchefers [52]

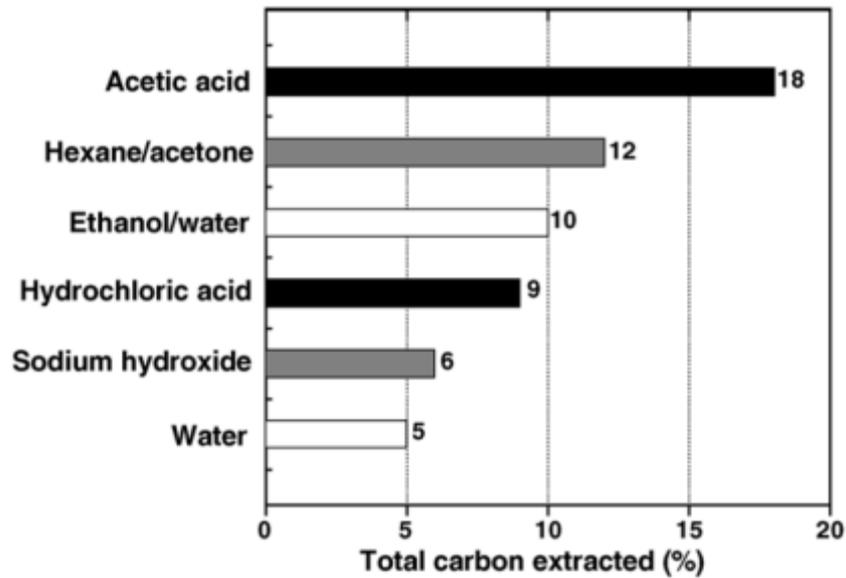


Figure 32 : Teneurs en COT extrait des mâchefers en fonction des solutions d'extraction [52]

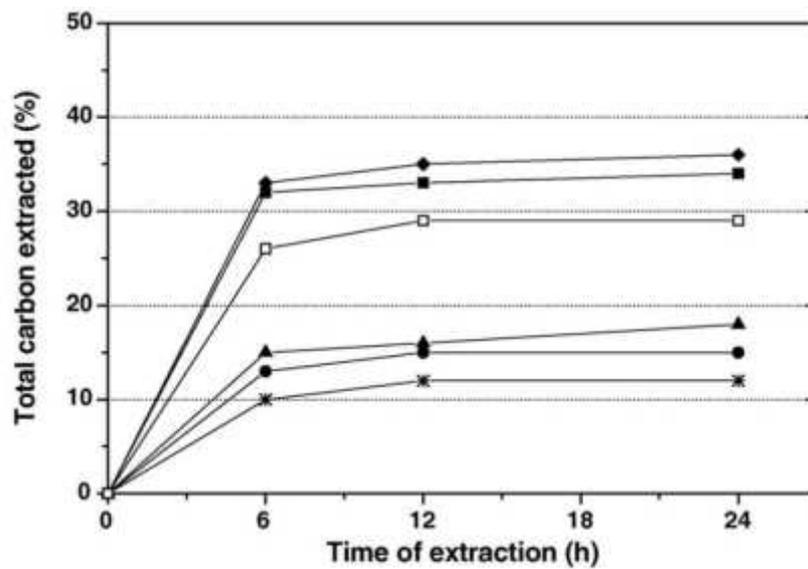


Fig. 2. Total carbon extraction along the time of extraction: (◆) 6 M (initial pH 2.0); (■) 0.6 M (initial pH 2.5); (▲) 0.06 M (initial pH 3.0); (●)  $6 \times 10^{-3}$  M (initial pH 3.5); (\*)  $6 \times 10^{-4}$  M (initial pH 4.0); (□) controlled pH at 7.0.

Figure 33 : COT extrait en fonction du temps et des différentes solutions d'extraction [52]

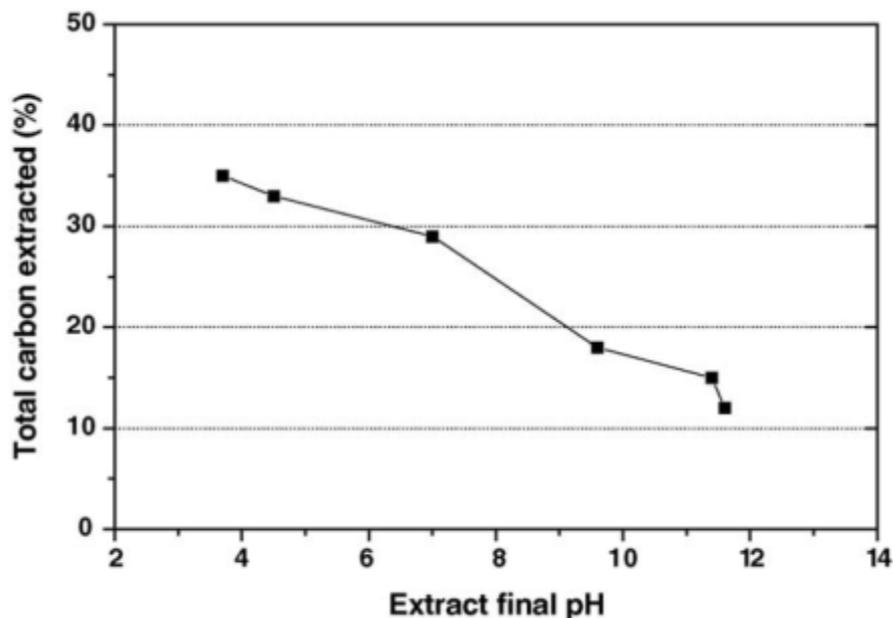


Figure 34 : Influence du pH final de la solution d'extraction sur le COT extrait par une solution d'acide acétique [52]

L'efficacité d'un solvant pour extraire le carbone organique est liée à sa capacité à abaisser le potentiel de lixiviation du carbone organique dissous (COD). Guimaraes *et al.* ont analysé le potentiel de lixiviation du carbone organique dissous dans des échantillons de mâchefers extraits par de l'eau ultra-pure (pH 5,8), de l'acide acétique (pH maintenu à 7,0), de l'acide chlorhydrique (pH maintenu à 7,0), ainsi que dans un échantillon de mâchefer non traité. Après traitement, les fractions solides ont été séparées des solutions pour en mesurer leur potentiel de lixiviation en carbone organique dissous via des solutions inorganiques tampon de pH 4,6, 7,0 et 9,6 pendant 24 heures. Les résultats sont illustrés par la Figure 35.

Le maximum atteint en COD est, quelles que soient les solutions, obtenu à pH 7. L'extraction du mâchefer par une solution d'acide chlorhydrique conduit au plus fort abaissement en COD, particulièrement à pH 7. D'autres études ont montré que la majorité du carbone organique des mâchefers ne pouvait pas être extrait par de l'eau ni par des solutions alcalines [53].

Des études ont montré que le pré-lavage des mâchefers par de l'acide chlorhydrique réduit la durée permettant d'atteindre une stabilisation du matériau de 80% par rapport à ce qui se produit sur les sites de stockage, et que les éluats de mâchefers ainsi lavés répondent aux limites requises au Japon dans une durée correspondant à 25% du temps requis pour un mâchefer non traité.

D'après cette étude, l'acide chlorhydrique est ainsi le solvant permettant le plus grand abaissement du potentiel de lixiviation et que le lavage du mâchefer par HCl conduit à une baisse significative du carbone organique lixivié.

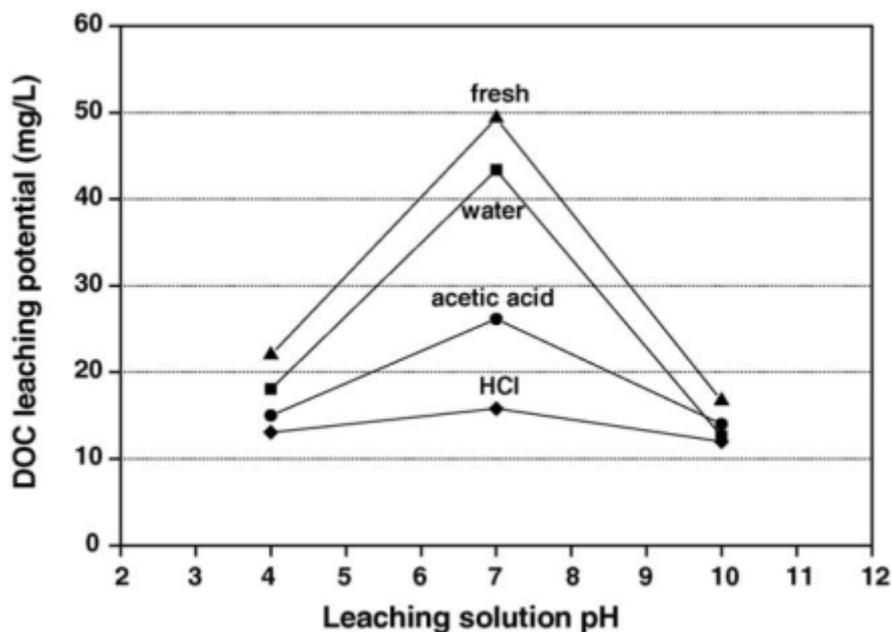


Figure 35 : Potentiel de lixiviation du carbone organique dissous mesuré dans des éluats de mâchefers traités avec différentes solutions [52]

#### 4.8 Paramètres influençant la spéciation du soufre dans les mâchefers

La présence de sulfates et indirectement de sulfures dans les mâchefers en quantité notable peut conditionner leur valorisation. La maîtrise du comportement du soufre dans l'incinérateur selon la diversité des entrants et les paramètres de combustion permettrait de proposer des moyens d'action. Le sujet est vaste et nécessiterait une étude à part entière mais ce paragraphe présente quelques éléments permettant une première approche.

##### 4.8.1 Répartition du soufre dans l'incinérateur

Le soufre entrant dans l'incinérateur est présent dans les composés organiques et inorganiques, la grande majorité provenant de l'acide sulfurique, de l'industrie chimique, agricole, du caoutchouc, de la gomme mais également sous forme de plâtre.

Même si, localement certaines zones d'un incinérateur peuvent se trouver en conditions réductrices expliquant la présence ponctuelle de sulfures dans les mâchefers, en conditions de combustion normales, les conditions sont plutôt oxydantes ainsi le soufre se trouve préférentiellement sous forme de sulfates.

Les sulfates peuvent être décomposés thermiquement lors de l'incinération pour former, en fonction de la température du four,  $SO_x$  dans les fumées [54]. En présence de soufre, les métaux restent sous forme de sulfates jusqu'à environ 720°C puis se transforment en oxydes.

Les sulfates les plus sensibles à la décomposition sont ceux liés aux métaux (Cd, Cr, Cu, Zn) y compris les trivalents tels que  $Al_2(SO_4)_3$  et  $Fe(SO_4)_3$  qui se décomposent respectivement à 750°C et 720 °C. Ils peuvent également se décomposer à température plus basse (550°C) par hydrolyse en présence d'eau.

En revanche, toujours en conditions oxydantes, les sulfates de calcium, de sodium, de magnésium et de potassium sont stables thermiquement. Ainsi, d'un point de vue théorique, l'introduction de plâtre en amont conduit, sauf conditions spécifiques, à la formation d'anhydrite  $\text{CaSO}_4$  dans le mâchefer avant extinction. Par ailleurs, d'autres spéciations du soufre en entrée peuvent conduire également à la formation de  $\text{CaSO}_4$ .

La Figure 36 illustre la répartition du soufre exprimé en  $\text{SO}_2$  dans la phase gazeuse ou  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les phases solides dans un incinérateur [43].

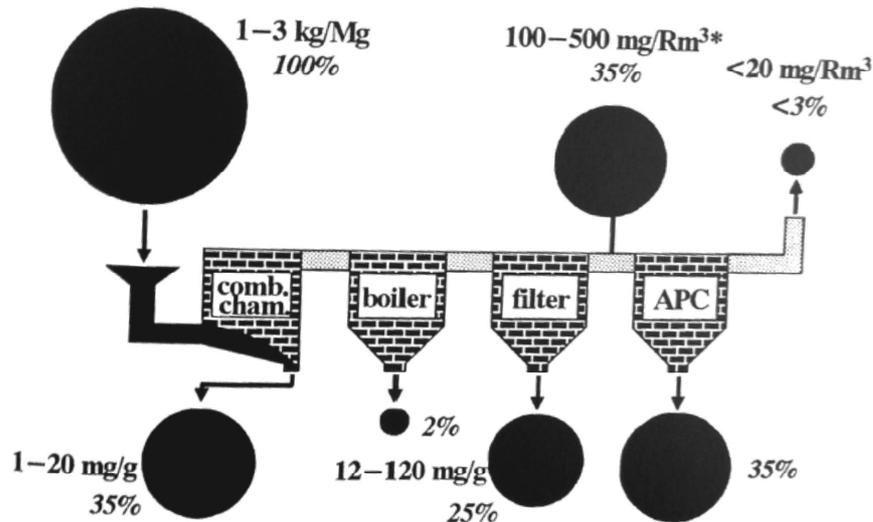
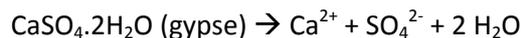


Figure 36 : Concentration en  $\text{SO}_2$  dans la phase gazeuse et en  $\text{SO}_4^{2-}$  en phase solide  
\* = Concentration en gaz brut [43]

#### 4.8.2 Présence de sulfates dans les éluats

Rendek rappelle dans sa thèse que la solubilité des ions sulfates augmente lorsque le pH diminue, pour atteindre un maximum à pH 7 [55]. Ainsi, en sortie d'usine, un mâchefer peut voir son potentiel polluant en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  augmenter par la suite, le pH du mâchefer évoluant avec la maturation.

La dissolution du gypse se fait progressivement par lessivage par les eaux de pluie. Cette réaction est, au départ de la maturation, limitée par les fortes concentrations en calcium libérées, dues à la présence de portlandite et d'ettringite. La solubilisation des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  augmente ainsi avec le temps, au fur et à mesure de la carbonatation :



La Figure 37 illustre les résultats d'une étude mettant en évidence que les concentrations en sulfates dans les éluats sont plus élevées après la carbonatation.

Ainsi, au vu du relargage tardif des sulfates, il serait opportun de vérifier la concentration en ions sulfates lixiviés après plusieurs mois de maturation des mâchefers [24].

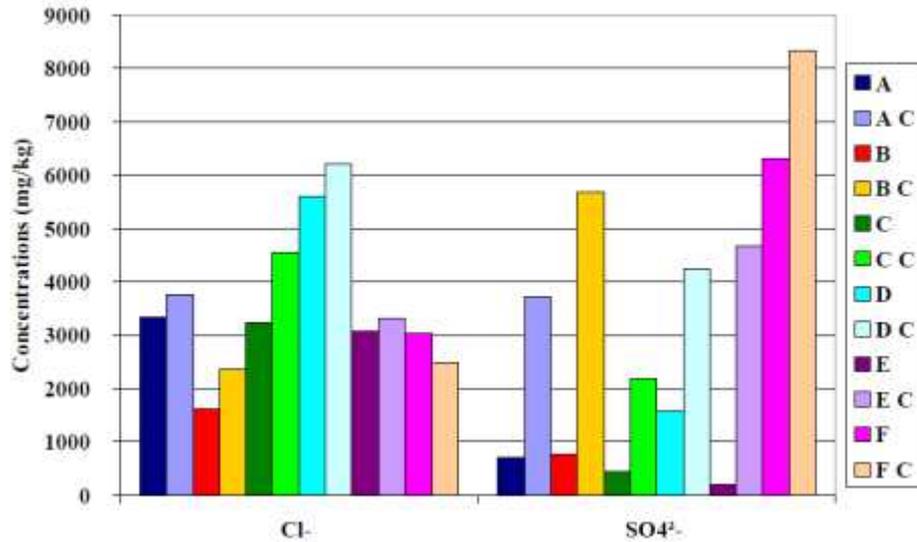


Figure 37 : Relargage des ions chlorures et sulfates avant (« x ») et après carbonatation (« x C ») [24]

#### 4.8.3 Teneurs en sulfates après extractions séquentielles

Au cours de sa thèse, Guérin a travaillé sur du mâchefer provenant d'une usine d'incinération avec des fours à grille et ayant subi une trempe ainsi qu'un déferrailage classique (sans courant de Foucault). Il met en évidence que, dans ces mâchefers, les sulfates sont en quantités plus importantes dans les particules de taille comprise entre 0,63 mm et 1 mm (Figure 38).

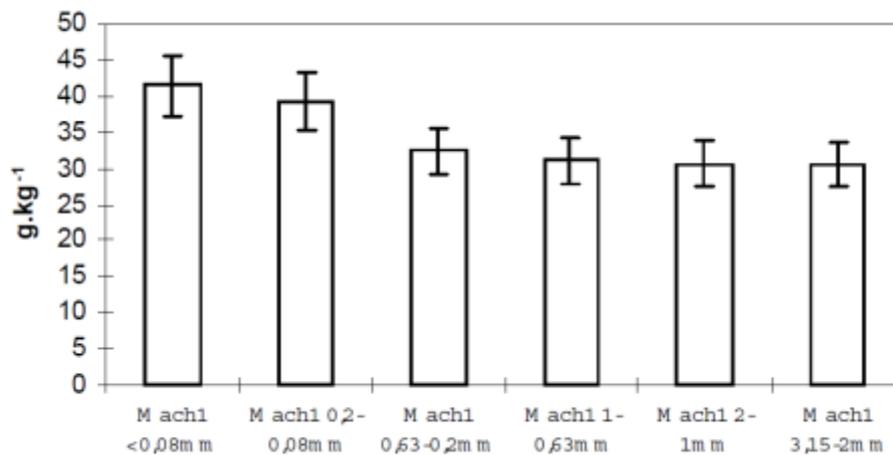


Figure 38 : Répartition du sulfate par classes granulométriques dans les mâchefers [54]

Sur ces mêmes mâchefers, il mesure le pH ainsi que les teneurs en sulfates après trois lixiviations (Figure 39) : les sulfates y sont principalement lessivés lors de la première lixiviation, leurs teneurs apparaissant constantes après les deux autres lixiviations.

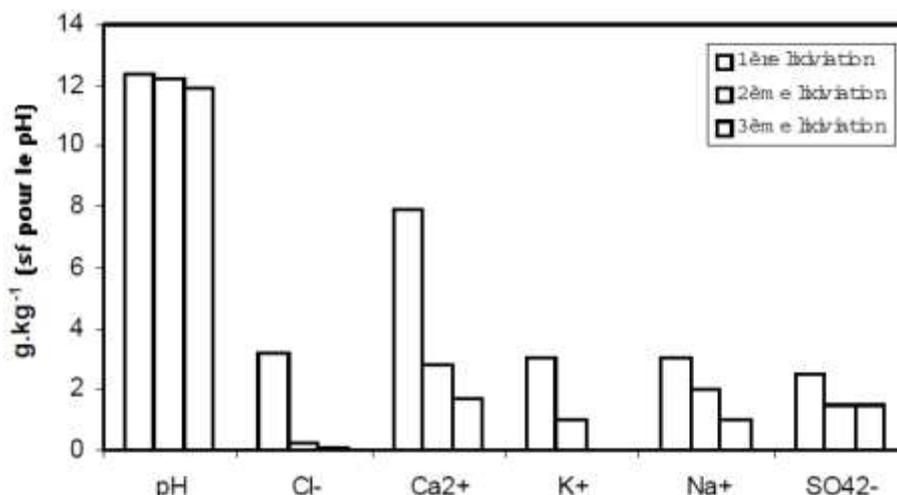


Figure 39 : pH et éléments majeurs mesurés sur un mâchefer après trois lixiviations [54]

Selon Guérin, la concentration en sulfates dans les lixiviats proviendraient du sulfate de calcium hydraté et du sulfate de calcium mal cristallisé ou amorphe. Ces phases, assez solubles, seraient à l'origine de la présence d'ions sulfate dans les lixiviats.

Des mesures de teneurs en sulfates extraits après lixiviation à pH imposé indiquent une tendance à l'augmentation de la quantité extraite avec la diminution du pH, principalement entre pH = 10 et pH = 6 (Figure 40).

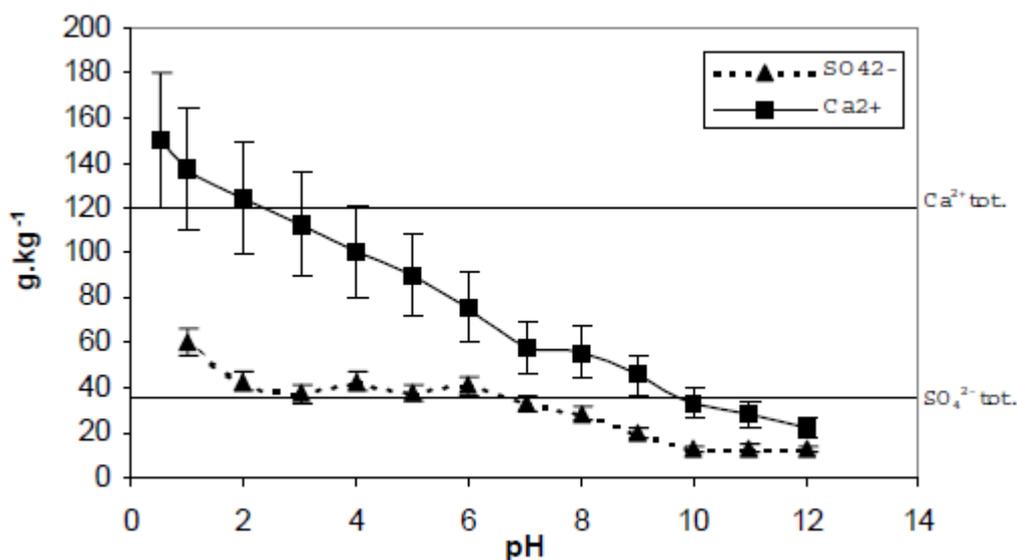
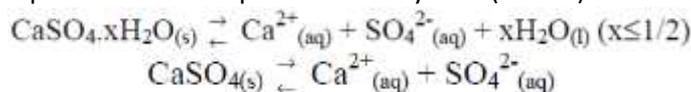
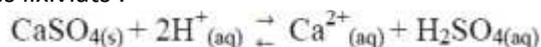


Figure 40 : Teneurs en sulfates après lixiviation à pH imposé [54]

Au final, pour les ions sulfates, à tous les pH le sulfate de calcium hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x \leq 1/2$ ), le sulfate de calcium amorphe et une faible partie de l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) se dissolvent :



En dessous de pH = 7 et plus encore en dessous de pH = 5, l'anhydrite contribue majoritairement à l'apport des sulfates dans les lixiviats :



#### 4.8.4 Sulfato-réduction

Sivula *et al.* ont cherché à diminuer les teneurs en sulfates dans les lixiviats de mâchefers. L'étude a porté sur des lixiviats d'un lysimètre contenant du mâchefer d'incinération d'ordures ménagères (usine de Turku en Finlande) [56].

Dans le mécanisme de réduction des sulfates, les BSR (bactéries sulfato-réductrices) réduisent les sulfates en sulfures en présence de composés organiques ou d'hydrogène en conditions oxydantes. Les sulfures réagissent avec des cations et des métaux pour former des composés sulfurés de faible solubilité ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Ce mécanisme sulfato-réducteur est efficace pour précipiter des éléments en sulfures insolubles, lorsque le ratio carbone organique / $\text{SO}_4^{2-}$  est supérieure à 0,67. Pour atteindre cette stœchiométrie, Sivula *et al.* ont réalisé des essais sur des lixiviats dans des réacteurs contenant de l'éthanol (source de carbone organique supplémentaire). Il a été constaté que l'ajout d'éthanol dans le lixiviat permet de diminuer de 65% la teneur en sulfates (ainsi que Ba, Ca, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Tl, Sb, Se, Sr et Zn). La plupart d'entre eux sont éliminés par précipitation en sulfures.

Il est à noter que les lixiviats des mâchefers contiennent du calcium qui peut inhiber la sulfato-réduction.

## 5 ELABORATION DES MIDND ET VALORISATION EN TECHNIQUES ROUTIERES

### 5.1 Traitement et maturation

Lorsque les mâchefers sortent de l'incinération, ils doivent encore passer par plusieurs étapes avant une éventuelle valorisation selon leur comportement à la lixiviation. C'est à cette étape que l'élaboration de la grave de mâchefer se met en place.

Pour obtenir un matériau à usage routier dont les caractéristiques géotechniques sont conformes aux normes concernant les granulats et les graves, les mâchefers doivent subir un certain nombre de traitements mécaniques et chimiques.

Dans la plupart des cas, pour réaliser ces traitements, la première étape est de transporter les mâchefers en IME mais certaines UIDND peuvent réaliser une partie du traitement mécanique, notamment un déferraillage et un scalpage.

Le traitement chimique consiste à laisser reposer les mâchefers à l'air libre : c'est l'étape de maturation. Selon l'étude AMORCE (DT50) de 2012, le temps moyen de l'étape de maturation est d'environ 3 mois et demi. Ce point est confirmé par le rapport d'enquête du CEREMA de juillet 2014 [57]. En effet, celui-ci indique que le temps de maturation des MIDND est compris entre 1 et 12 mois avec une très forte prédominance d'une durée de 3 mois sur les 30 installations ayant répondu à l'enquête.

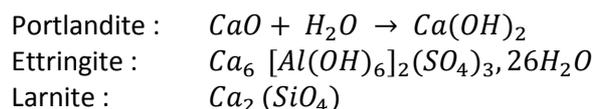
Selon l'arrêté du 18 novembre 2011, l'élaboration doit se réaliser en moins de 12 mois à compter de la date de constitution du lot périodique de mâchefers.

#### 5.1.1 Maturation classique [21]

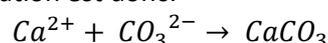
Actuellement, pour traiter les mâchefers, une maturation à l'air libre de 1 mois à 1 an est réalisée. Durant cette maturation, une des réactions principales permettant la stabilisation des éléments polluants et métaux lourds est la carbonatation de la chaux par le dioxyde de carbone atmosphérique. En effet, cette réaction permet la diminution du pH (passage d'une valeur de l'ordre de 12 à une valeur de l'ordre de 8) entraînant la précipitation des métaux lourds jusque-là sous forme solubles. Ces éléments se retrouvent alors piégés dans la structure des mâchefers maturés et une diminution du potentiel polluant est donc obtenue.

La température au sein des mâchefers évolue durant la maturation. En début de maturation, la température est comprise entre 70 et 75°C puis elle se stabilise entre 80 et 90°C au bout de trois mois de maturation. Lors du stockage, la température est d'environ 50 degrés. C'est un paramètre important pour la cinétique des réactions ayant lieu au sein des mâchefers.

La carbonatation est due à la transformation progressive de composés contenant du calcium (tels que la portlandite, ettringite et larnite...) en calcites en contact avec du dioxyde de carbone et d'eau. La formation de portlandite est provoquée par la trempe de la chaux contenue dans les mâchefers en sortie de four. Ce composé est le majoritaire pour cette réaction.



La réaction principale de la carbonatation est donc:

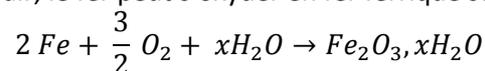


La carbonatation est une réaction lente qui dépend de plusieurs paramètres comme l'humidité, la composition minérale du matériau, la concentration en CO<sub>2</sub> et la température de l'air. Elle ne peut se produire qu'en présence d'eau, sinon il n'y aurait pas de dissolution de la portlandite, ni du CO<sub>2</sub>.

De plus, le processus comprend plusieurs étapes, chacune pouvant limiter la cinétique :

- ✓ La diffusion du CO<sub>2</sub> dans les pores du matériau ;
- ✓ La dissolution du CO<sub>2</sub> dans la solution des pores ;
- ✓ La mise en solution du calcium par dissolution de la portlandite ;
- ✓ La réaction du CO<sub>2</sub> dissous avec Ca<sup>2+</sup> en solution ;
- ✓ La précipitation des carbonates.

Durant cette carbonatation, d'autres réactions se produisent, par exemple, l'oxydation des ferrailles. Avec l'oxygène présent dans l'air, le fer peut s'oxyder en fer ferrique selon la réaction suivante :



Une troisième réaction parallèle peut se produire (dans le cas où les mâchefers maturés sont soumis aux eaux météoriques), un lessivage des chlorures. Ils proviennent de la dissolution des sels présents dans les mâchefers maturés. La dissolution est rapide et 80% des chlorures sont éliminés par lessivage durant cinq mois de maturation.

Un lessivage des sulfates est également réalisé. Ce lessivage est beaucoup plus lent que le premier car le relargage des sulfates augmente au cours de la maturation. En effet, les sulfates proviennent du gypse, matériau dont la solubilité est limitée par la présence d'ions calcium libérés en début de maturation. Au cours de la maturation, la teneur en calcium diminue et la solubilité du gypse augmente libérant ainsi les sulfates.

## 5.1.2 Traitement mécanique

### 5.1.2.1 Traitement classique

#### **Classification :**

Après maturation, un traitement mécanique est réalisé. Selon l'ADEME [58] qui a réalisé un bilan sur 32 IME, il existe différents procédés pour élaborer la grave de mâchefer selon le nombre et l'aménagement des différents équipements de traitement mécaniques :

- ✓ Le type I : criblage et séparation des ferreux ;
- ✓ Le type II : criblage, séparation des ferreux et des non ferreux ;
- ✓ Le type III : criblage, séparation des ferreux, des non ferreux, broyage des refus et éventuellement séparation des imbrûlés légers [58].
- ✓ Le type IV : le criblage est remplacé par un concassage mais cette opération est assez rare. En 2002, selon l'ADEME, une seule IME utilisait ce traitement.

Afin d'obtenir des informations plus récentes sur les plateformes IME et notamment en ce qui concerne les optimisations de traitement et les études en cours sur des nouvelles voies éventuelles de valorisation nous avons réalisé un sondage téléphonique. Pour celles qui le souhaitent nous leur avons fait parvenir un questionnaire écrit. Sur la soixantaine de plateformes identifiées et contactées 40 plateformes ont accepté de nous donner quelques informations soit environ 60%.

Les informations de ce chapitre se basent donc sur les éléments de réponses qui nous ont été fournis sans qu'il soit forcément possible de les vérifier. De plus, de très nombreuses réponses n'ont été que très partielles.

La non exhaustivité des différentes études et statistiques existantes ainsi que les réponses partielles rendent les analyses et les comparaisons difficiles.

Les réponses fournies nous ont permis de convenir que le classement initialement proposé reste parfaitement cohérent même s'il est à noter qu'à l'intérieur de chacun des types, des installations relativement différentes peuvent coexister (par exemple en fonction du nombre de séparateurs ou du nombre de fractions traitées).

Sur la base des 26 plateformes nous ayant donné à la fois leur capacité et le type de traitement réalisé, nous avons réalisé le tableau synthétique suivant :

tranche de capacité (t/an)		Type I	Type II	Type III	Type 0	total	
< 10 000	nombre	2	2	0	0	4	15%
	tonnage traité (t/an)	12 000	6 150	0	0	18 150	2%
	%	66%	34%	0%	0%	100%	
	capacité maximale (t/an)	16 000	6 150	0	0	22 150	1%
	%	72%	28%	0%	0%	100%	
10 000 - 50 000	nombre	0	8	6	2	16	62%
	tonnage traité (t/an)	0	157 212	181 500	28 000	366 712	38%
	%	0%	43%	49%	8%	100%	
	capacité maximale (t/an)	0	253 500	339 500	33 000	626 000	41%
	%	0%	40%	54%	5%	100%	
50 000 - 100 000	nombre	0	0	4	0	4	15%
	tonnage traité (t/an)	0	0	290 000	0	290 000	30%
	%	0%	0%	100%	0%	100%	
	capacité maximale (t/an)	0	0	545 000	0	545 000	35%
	%	0%	0%	100%	0%	100%	
> 100 000	nombre	0	1	1	0	2	8%
	tonnage traité (t/an)	0	150 000	150 000	0	300 000	31%
	%	0%	50%	50%	0%	100%	
	capacité maximale (t/an)	0	150 000	200 000	0	350 000	23%
	%	0%	43%	57%	0%	100%	
nombre usines totales		2	11	11	2	26	100%
tonnage total traité	t/an	12 000	313 362	621 500	28 000	974 862	100%
capacité totale	t/an	16 000	409 650	1 084 500	33 000	1 543 150	100%

Tableau 19 : Résultats sur la classification des plateformes selon notre étude

Nota : les valeurs prépondérantes ont été mises en bleu dans ce tableau et dans les suivants.

Sur la base des résultats obtenus, plusieurs constats peuvent ressortir de ce tableau :

- ✓ les plateformes de type I sont plutôt des plateformes de petites capacités (< 10 000 t/an) ;
- ✓ quel que soit le type d'installations concernées, la majorité des plateformes est d'une capacité située entre 10 000 et 50 000 t/an ;
- ✓ lorsque la capacité des IME augmente, les plateformes ont tendance à s'équiper de manière à optimiser la valorisation des métaux.

Pour les 38 plateformes de type I, II ou III, les résultats sont les suivants :

Données totales de 38 IME	Types de procédé		Installations		Capacité	
	Type I		11%	4	1%	25 252
	Type II		42%	16	23%	465 523
	Type III		47%	18	76%	1 564 081
	Total		100%	38	100%	2 054 856

Tableau 20 : Répartition des IME selon notre étude

En 2002 les résultats de l'ADEME étaient les suivants (pour 32 sites étudiés):

Type de procédé	% Installations		% Capacité
Type I	19%	6	12
Type II	44%	14	21
Type III	38%	12	57

Tableau 21 : Répartition des IME selon l'étude de l'ADEME en 2002

En 12 ans, il semble que les installations de type III aient augmenté surtout en termes de capacité, les procédés seraient donc plus optimisés dans le tri des métaux non ferreux et dans le broyage des refus.

Cependant, il faut tout de même relativiser ces chiffres. Dans un même type, les plateformes peuvent être très différentes. La différence peut se singulariser à plusieurs niveaux : le nombre de fractionnement, le nombre de fractions traitées pour en extraire les ferreux et/ou les non ferreux... Par exemple, on peut retrouver des plateformes de petite capacité avec un seul courant de Foucault sur leur seule ligne de mâchefers et on peut trouver également des plateformes de grandes capacités ayant plusieurs fractionnements de mâchefers et un traitement différent avec plusieurs courants de Foucault positionnés sur certains des fractionnements. Ces deux IME sont pourtant bien répertoriées dans le même type malgré leur procédé différent.

Ces résultats peuvent être complétés par les résultats présentés dans le rapport d'enquête du CEREMA de juillet 2014 [57] :

- ✓ un criblage est réalisé sur 36 des 40 IME ayant répondu ;
- ✓ une séparation des métaux ferreux est réalisée sur 36 des 40 IME ayant répondu ;
- ✓ une séparation des imbrûlés est réalisée sur 29 installations ;
- ✓ un concassage est effectué sur 15 installations.

#### **Différentes étapes de traitement :**

Plusieurs opérations sont donc essentielles pour l'élaboration de la grave de mâchefers (les deux premières opérations n'ont pas lieu sur l'IME mais sur l'UIDND) :

- ✓ *Le refroidissement ou l'extinction* (sur l'UIDND) : en sortie du four d'incinération, les mâchefers sont refroidis généralement dans un siphon hydraulique. Le produit présentera donc une forte teneur en eau [59].
- ✓ *Le scalpage* (sur l'UIDND) : cette étape consiste à enlever les éléments grossiers. Selon le type de four, les mâchefers passent donc par une grille de coupure moyenne de 200 mm à 300 mm.

- ✓ *Le criblage* : les mâchefers scalpés peuvent être calibrés selon les exigences des utilisateurs du produit élaboré en technique routière entre 20,0 et 31,5 mm.  
Différents types de cribles existent : rotatifs, plans (vibrants ou non) ou étoiles (rares) et plusieurs criblages peuvent être réalisés en IME. Sur les installations possédant deux cribles, les deux équipements ne jouent pas exactement le même rôle : le premier sert à enlever les éléments grossiers au-delà de 20 mm environ, le second assure la division des mâchefers en deux fractions (division à 8, 10 ou 15mm) avant le passage sur la machine à courant de Foucault.
- ✓ *La séparation des ferreux* : pour séparer les métaux ferreux des mâchefers, des overbands sont mis en place.  
Selon l'étude AMORCE de 2012 (DT50), 61% des installations interrogées réalisent cette étape sur l'IME connexe à l'UIDND et 29% en IME privée. Enfin 10% réalisent cette étape en deux fois, un premier traitement en UIDND et un deuxième réalisé par une IME privée. Selon cette étude, 8,9% de ferreux ont été extraits des mâchefers en 2010 et 8,8% en 2011. Ces métaux sont ensuite vendus pour être recyclés à un prix moyen de 79 euros la tonne.
- ✓ *Séparation des non ferreux* : pour séparer les éléments non ferreux, une machine à courants de Foucault va exercer un flux magnétique à haute fréquence sur les mâchefers et cela repoussera les métaux non ferreux. Cette séparation est particulièrement utile pour éliminer l'aluminium qui provoque souvent des problèmes de gonflement des mâchefers valorisés en techniques routières. De plus, cela permet un recyclage et une revente des éléments non ferreux à un prix intéressant (665 euros la tonne en moyenne). Cette séparation se réalise davantage sur des IME privées (48% des installations étudiées en 2012 par AMORCE) car cela nécessite un matériel spécifique et assez coûteux. 16% des installations ne réalisent pas cette étape selon la même étude. Selon cette étude, 0,6% de non-ferreux ont été extraits des mâchefers en 2010 et 0,7% en 2011.
- ✓ *Broyage des refus* : pour éliminer les gros éléments, une centrale de concassage peut être utilisée. Cette étape se situe généralement après le premier criblage. Cela permet de diminuer la quantité de refus.
- ✓ *Séparation des imbrûlés* : les imbrûlés peuvent être séparés par tri aéraulique (méthode la plus utilisée). Cette séparation permet de renvoyer ces résidus en UIDND afin de les incinérer à nouveau ou de les envoyer en stockage de déchets non dangereux [4].

Le Guide SETRA présente un schéma type de traitement « classique » qui est reproduit ci-dessous :

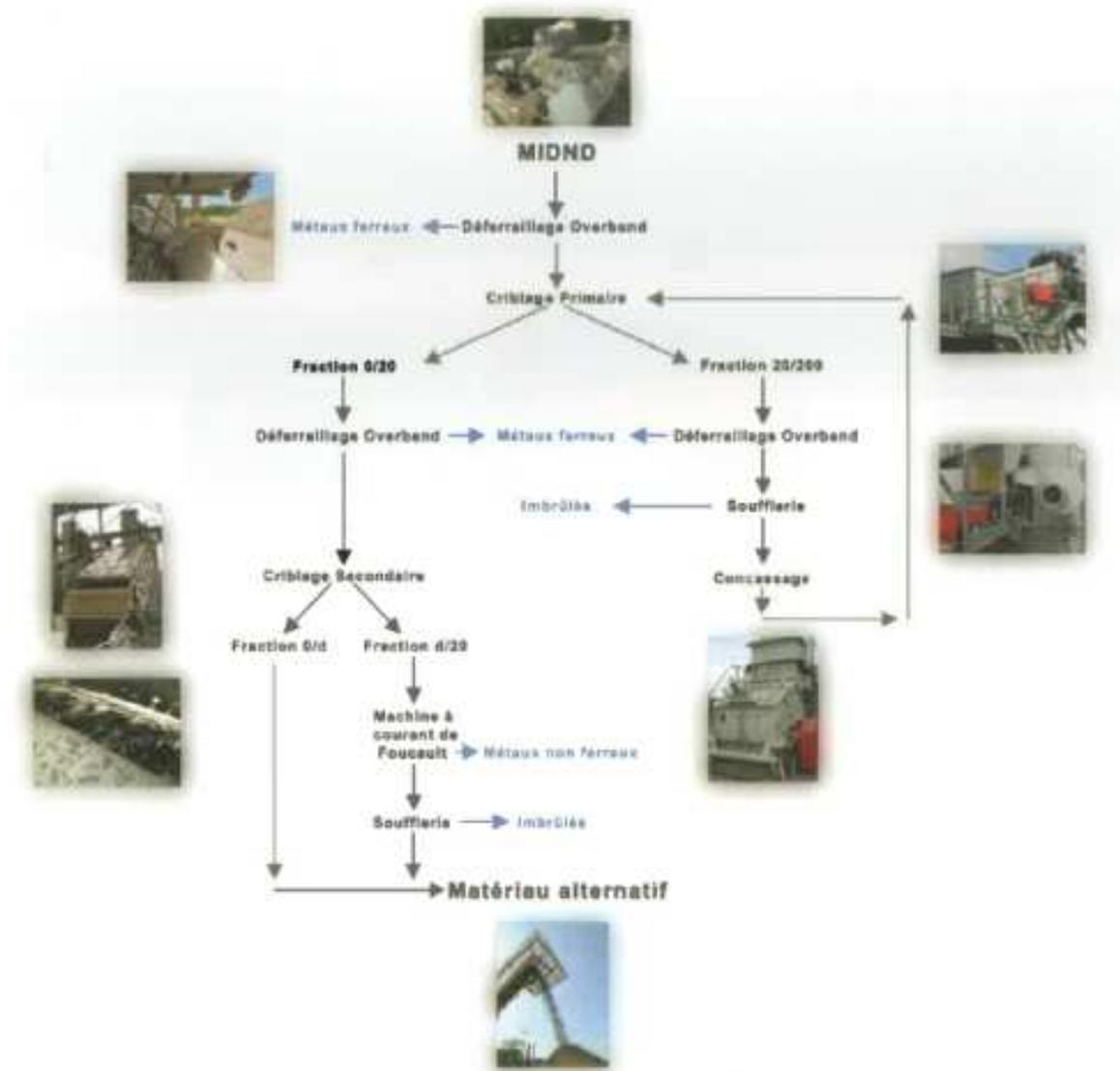


Figure 41 : Schéma de production de mâchefers élaborés [3]

La figure suivante présente un autre schéma :



Figure 42 : Schéma de production de mâchefers élaborés sur le site de Plabennec dans le Finistère (29)

Le procédé d'élaboration comprend :

1. Un entonnoir équipé d'une grille empêchant les gros éléments d'entrer dans l'installation ;
2. Un extracteur retirant les éléments supérieurs à 200 mm ;
3. Une boucle de concassage, équipée d'un aimant de tri des ferreux et d'une soufflerie de séparation des imbrûlés, ramenant la dimension du mâchefer à 20mm maximum ;
4. Un second aimant de tri des ferreux en sortie de boucle du concassage ;
5. Un crible secondaire séparant les éléments inférieurs à 8mm qui partent directement dans le tas de grave de mâchefers commercialisable ;
6. Les éléments supérieurs à 8mm issus de ce crible secondaire sont soumis à un tri des métaux non ferreux, avant de rejoindre le tas de grave de mâchefers commercialisable(7).

### 5.1.2.2 Traitement mécanique en Europe

Au niveau européen, toutes ces étapes ne sont pas toujours réalisées. Le tableau suivant montre quels sont les pays qui utilisent les étapes de traitement mécanique.

Pays	Criblage	Récupération des ferreux	Récupération des non ferreux	Exigence de maturation	Remarques
<b>Allemagne</b>	X	X	parfois	X (3 mois minimum)	
<b>Autriche</b>	X	X			
<b>Belgique</b>	X	X	parfois		
<b>Danemark</b>	X	X	X	X	
<b>France</b>	X	X	X	X (< 12 mois)	
<b>Grande Bretagne</b>	X	X	parfois		
<b>Italie</b>	X	X	parfois		Traitement par des ciments ou des agents chimiques possible
<b>Pays Bas</b>	X	X	X	X (6 semaines minimum)	Traitement par des ciments possible

Tableau 22 : vue européenne des traitements mécaniques sur les mâchefers [60]

La maturation et les traitements par agents chimiques ne sont pas obligatoires dans certains pays. Cela peut notamment se comprendre en Autriche où il n'y a pas de politique de valorisation ; la maturation n'est donc pas nécessaire.

Par ailleurs, comme en France, la récupération des non-ferreux n'est pas réalisée de manière systématique même si elle a tendance à se généraliser.

### Exemples de techniques de traitement des mâchefers en Europe :

Lors d'un colloque à Bruxelles sur les possibilités d'utilisation des mâchefers [7], le CEWEP a présenté des schémas de traitement des mâchefers en Europe.

Dans le schéma type classique, les mâchefers sont issus d'une UIDND après un refroidissement humide (le plus répandu) puis ils subissent le traitement décrit dans la figure suivante :

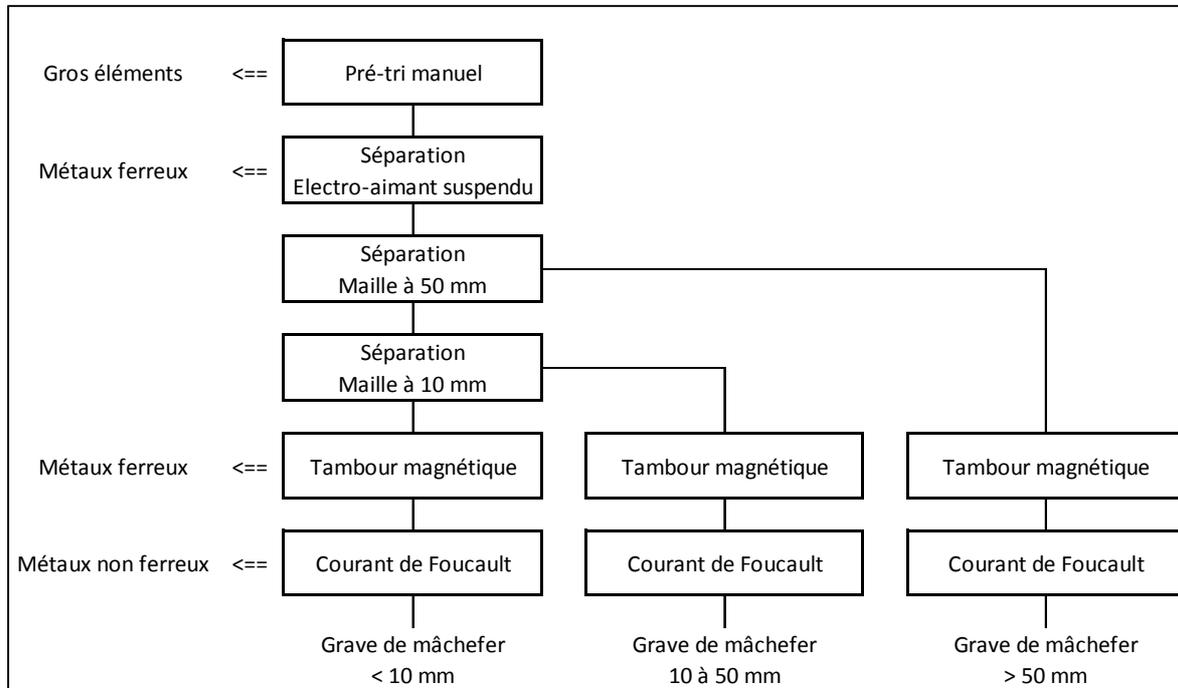


Figure 43 : Schéma européen type de production de mâchefers élaborés [7]

On peut noter que dans ce type de schéma, la valorisation des métaux est poussée. La destination des gros éléments n'est pas évoquée mais on peut imaginer une étape de broyage/concassage avant une réintroduction dans la boucle.

Selon le CEWEP, cette technologie est rentable de par les rendements obtenus pour la séparation des métaux ferreux et non-ferreux.

Ce schéma n'est pas très éloigné des schémas classiquement utilisés en France même si la séparation des métaux (surtout les non ferreux) est plus poussée.

#### 5.1.2.3 Evolution des traitements mécaniques

En France, l'optimisation des traitements mécaniques semble essentiellement passer par l'optimisation du nombre de fractions traitées afin d'améliorer la qualité de la grave de mâchefers mais surtout afin d'améliorer la récupération des métaux ferreux et non-ferreux.

Sur la base de notre étude, sur les 25 plateformes ayant fournies les informations nécessaires, 56% d'entre elles séparent les mâchefers en deux fractions et 36% vont au-delà (avec 3 voire 4 fractions). Les plateformes possédant plusieurs fractionnements ont plutôt des capacités assez importantes pour pouvoir investir dans un procédé optimisé.

La maille des différentes fractions est très variable mais en général on retrouve une petite fraction (maille inférieure 31,5 mm sur 35% des installations ; la maille va de 0-6 mm à 0-31,5 mm). C'est essentiellement sur cette petite fraction que les optimisations ont eu lieu.

Selon les installations, le nombre de cribles, d'overbands ou de machines à courant de Foucault varient. On trouve des installations pouvant être équipées de 5 overbands et de 3 machines à courant de Foucault. Le nombre d'équipements n'est pas forcément représentatif du nombre de fractions. En effet, il est possible qu'un flux soit divisé en 2 afin d'optimiser l'efficacité de l'équipement, c'est notamment le cas pour la séparation des non-ferreux.

La principale optimisation sur les plateformes semble donc se situer au niveau de la valorisation des métaux et notamment celle des non ferreux comme le montre le tableau suivant :

	Ferreux	Non ferreux
ADEME 2002	5,5 %	0,4 %
AMORCE 2010	8,9 %	0,8 %
Etude en cours	6,4 %	0,7 %

Tableau 23 : Part des métaux ferreux et non ferreux récupérés

Depuis un certain temps, le traitement mécanique a tendance à s'industrialiser et s'appliquer à différentes tranches granulométriques des mâchefers afin :

- ✓ d'en extraire le maximum de métaux,
- ✓ de mieux préparer la grave de mâchefers à son usage futur.

Des technologies récentes telles que celle développée initialement par l'Université Technologique de Delft aux Pays-Bas, reprise par la société Inashco, consistent à appliquer une succession de tris mécaniques et passage en courant de Foucault, à la fraction 2 à 12 mm. La société Inashco, qui n'existait pas en 2007, a déjà un CA de plus de 50 M€ en 2013 et a installé ses machines sur plus de 10 sites de maturation de mâchefers en Europe.

La société Inashco ne communique pas sur le cœur de son process (considéré comme secret industriel). Elle propose un modèle économique basé sur l'exclusivité de l'utilisation de son procédé et sur la « location » d'équipements et de personnels pour préparer les fractions qui seront ultérieurement traitées au Pays-Bas. Selon les informations recueillies auprès du commercial France, ce modèle n'a pas encore été testé en France mais des discussions sont en cours.

Outre ce modèle économique difficile à gérer pour les exploitants, la société Inashco ne s'intéresse, selon les contacts que nous avons pu avoir avec eux, qu'aux plateformes de plus de 100 000 tonnes (des études sont en cours pour diminuer ce seuil) ce qui limite son intervention potentielle en France (environ 7 plateformes ont été identifiées par la société dans le cadre de leur prospection).

D'autres sociétés comme l'allemand Elly Nickels procède d'une manière similaire (travail sur les fractions les plus fines et « location » d'équipements et de personnels) mais sur des plateformes de plus petites tailles. Au moins une plateforme est équipée par cette société.

La société LAB dispose également depuis peu d'un procédé, RecupLAB.

Après cette étape de traitement mécanique, les mâchefers élaborés deviennent utilisables pour les travaux en technique routière. Cependant, pour améliorer leur comportement, des traitements plus spécifiques peuvent être réalisés.

#### 5.1.2.4 Synthèse

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de traitement sec des mâchefers :

<b>Pertinence technique</b>	Bonne et à adapter en fonction des besoins des filières de valorisation
<b>Pertinence économique</b>	Dépend du niveau de valorisation des métaux
<b>Maturité de la technique</b>	Mature
<b>Filières adaptées</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Techniques routière</li><li>• Béton si performant</li></ul>
<b>Leviers</b>	-
<b>Freins</b>	-

Tableau 24 : synthèse de la filière de traitement sec des mâchefers

#### 5.1.3 Traitement et formulation des mâchefers

Pour pouvoir être utilisés dans une plus grande diversité de domaines et augmenter leur qualité, les mâchefers élaborés peuvent subir des traitements et des formulations. Ces opérations sont réalisées en IME. En 2012, 27% des IME pratiquaient ces traitements supplémentaires [1].

Trois types de traitements existent dont le but est de modifier les caractéristiques des mâchefers élaborés : le traitement aux liants hydrauliques, le traitement aux liants hydrocarbonés et la formulation.

##### 5.1.3.1 Traitement aux liants hydrauliques [20]

Le principe de ce traitement est d'ajouter un liant hydraulique aux graves de mâchefers afin d'optimiser leurs performances mécaniques.

Un liant hydraulique est une matière minérale qui au contact de l'eau fait prise et durcit et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous eau. Les liants utilisés pour le traitement des graves de mâchefers sont des ciments très souvent composés ou des liants hydrauliques routiers. Les dosages couramment pratiqués sont de quelques pourcents (2 à 5%).

Le traitement des graves de mâchefers aux liants hydrauliques est une orientation prise par certains opérateurs qui permet :

- ✓ une meilleure homogénéisation du matériau,
- ✓ l'obtention de performances mécaniques supérieures à celles d'une grave de mâchefers non traitée élargissant ainsi le domaine d'emploi.

Certains éléments comme le plomb ou le zinc peuvent, pour des teneurs relativement élevées générer un ralentissement des réactions d'hydratation et perturber ainsi le temps de prise du matériau et éventuellement ses performances mécaniques. Ce problème se posera davantage avec les fractions fines des mâchefers élaborés plus riches en métaux lourds.

Il est à noter également que l'introduction de liants hydrauliques peut favoriser l'oxydation de l'aluminium métal sous forme d'hydroxyde d'aluminium susceptible de générer des gonflements dans un matériau induré. Ces effets indésirables sont maintenant bien connus et généralement maîtrisés.

#### **5.1.3.2 Traitement aux liants carbonés [4]**

Le traitement aux liants carbonés correspond au mélange de la grave de mâchefers avec du bitume sous forme d'émulsions ou de mousse au matériau.

Les avantages de cette méthode sont les suivants :

- ✓ Une seule réaction de rigidification a lieu dans ce procédé ; aucune réaction chimique ne vient modifier la composition des mâchefers ;
- ✓ Le mélange obtenu est stable et supprime donc les risques de gonflement.

Actuellement, ce type de traitement est moins utilisé que le traitement aux liants hydrauliques. Les graves de mâchefers ainsi traités seront davantage utilisées dans les structures de chaussées souples.

#### **5.1.3.3 La formulation [3]**

Pour améliorer les performances mécaniques des graves de mâchefers et élargir leur domaine d'application, une troisième méthode existe : la formulation de grave de mâchefers. Il s'agit de recomposer un matériau en mélangeant à la grave de mâchefers d'autres fractions granulaires d'origine naturelle ou non. Le but principal est de diminuer la sensibilité à l'eau de la grave de mâchefers. De la même manière, la grave de mâchefers peut être utilisée comme correcteur granulaire d'un sable (apport de fines).

Les graves de mâchefers traitées ou formulées font l'objet de nouvelles caractérisations afin de déterminer leurs caractéristiques mécaniques et ainsi définir les types d'applications envisageables.

## **5.2 Valorisation en technique routière**

La valorisation en technique routière est la voie principale dans le recyclage de la grave de mâchefers. En effet, en 2012, 77% des IME valorisaient leurs mâchefers élaborés par cette technique (le reste étant valorisé en remblais de friches industrielles jusqu'au 1<sup>er</sup> juillet 2012 ou en ISDND) [1]. L'avantage principal est d'obtenir leur écoulement massif. La demande en granulats naturels ou recyclés est très importante mais les quantités de matière première diminuent. De plus, les caractéristiques que possèdent les graves de mâchefers (texture granuleuse) leur confèrent une bonne portance pouvant être utilisés dans ces techniques. Il est possible d'utiliser les lots de mâchefers élaborés dans plusieurs types de constructions : en remblai et en couche de forme. Pour n'importe quelle utilisation, les contacts entre les mâchefers élaborés et les eaux météoriques devront être limités afin d'éviter une lixiviation des polluants et de diminuer leur portance.

Pour que les mâchefers élaborés soient plus attractifs, les fournisseurs leur donnent souvent un nom commercial : YPREMA les vend sous le nom d'écograde, TIRU sous le nom de grave urbaine, CASSOUS GROUPE sous le nom de valograde, le nom de scrograve est donné par EUROVIA VINCI et écostrat par TTM environnement.

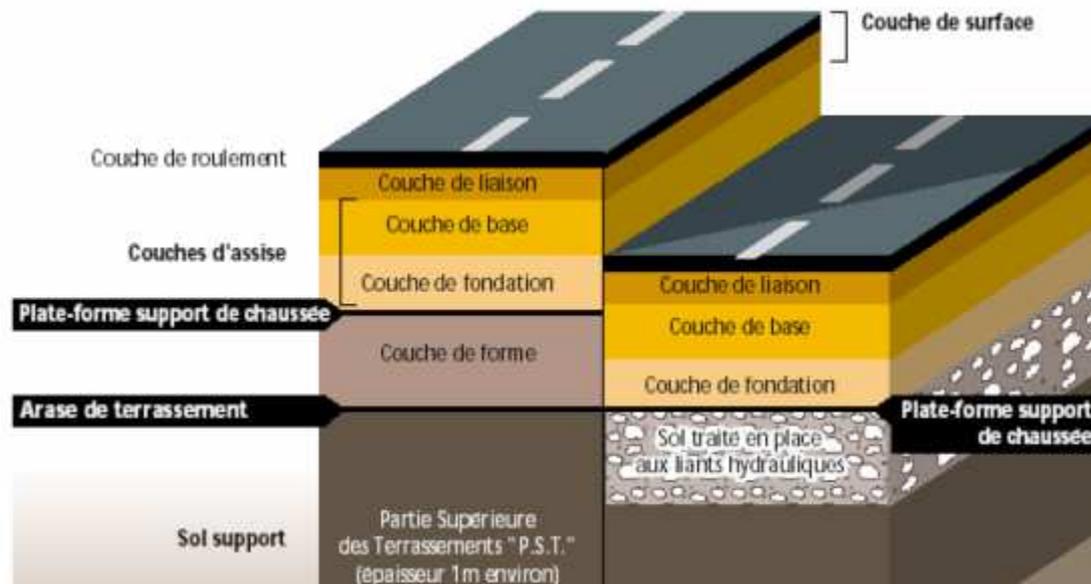


Figure 44 : différentes couches routières [61]

### 5.2.1 Remblai

Suite à l'arrêté du 18 novembre 2011, les graves de mâchefers peuvent être utilisées dans la construction de remblai. Ils rempliront des zones creuses ou des zones pour surélever un terrain.

Pour le type 1, les mâchefers élaborés seront utilisés pour des remblais :

- ✓ sous ouvrage revêtu ;
- ✓ sous des ouvrages d'art (pont, tunnel) ;
- ✓ de tranché en zone revêtue ;
- ✓ sous parking revêtu, pistes cyclables et piétonnes ;
- ✓ de voie de transport collectif de surface revêtue.

Pour le type 2, les mâchefers seront utilisés pour :

- ✓ des merlons phoniques ;
- ✓ des merlons paysagés ;
- ✓ des remblais de tranchée ;
- ✓ de plateformes < 6m au sein d'ouvrage routiers recouverts [3].

Durant le transport et la mise en forme des mâchefers dans les remblais, plusieurs problèmes peuvent se poser. Des techniques d'aération, d'arrosage ou d'humidification peuvent être employées afin de les limiter. Par exemple, les émissions de poussière des mâchefers peuvent être réduites par un traitement d'arrosage avant et après le transport. Le compactage réalisé durant la construction sera à optimiser en fonction de l'état hydrique des mâchefers ; un compactage faible quand il est humide et fort lorsqu'il est sec [4].

### 5.2.2 Couche de forme

Pour les remblais et les couches de formes, tous les types de mâchefers peuvent être utilisés (non traités, traités, formulés). Cependant, cette couche étant plus haute dans la structure routière, les mâchefers doivent satisfaire certains critères comme une insensibilité à l'eau, une résistance mécanique et un comportement au gel. Des couches de 3 à 70 cm d'épaisseur de mâchefers sont utilisées nécessitant des volumes plus faibles que pour l'utilisation en remblais. Si la couche d'assise n'est pas rapidement réalisée, la couche de forme devra être protégée par un enduit gravillonnaire pour éviter la dégradation du mâchefer (modification de l'état hydrique). De plus, une attention particulière doit être portée à la compatibilité entre l'enduit et le mâchefer, notamment en termes de pH. Selon l'usage routier de type 1 dans l'arrêté du 18 novembre 2011, les mâchefers pourront être utilisés plus spécifiquement dans les couches de formes de chaussée revêtue.

### 5.2.3 Couche d'assise

Selon l'usage de type 1, les mâchefers peuvent être utilisés dans des couches d'assises de chaussée revêtue et plus particulièrement dans la couche de fondation. Les conditions d'utilisation doivent respecter les normes XP P 18-540 (granulats) et NF P 98-129 (grave non traitée). Pour éviter tout problème de gonflement ou de contaminations des eaux de pluie par des polluants restants dans le matériau, seuls les mâchefers traités aux liants hydrauliques, carbonés ou formulés avec un autre matériau améliorant les caractéristiques physiques seront utilisés.

### 5.2.4 Utilisation en Europe

En Europe, chaque pays ayant sa propre réglementation, les valorisations des mâchefers élaborés sont différentes. La plupart des pays tentent de valoriser leurs déchets afin de limiter la consommation de granulats naturels utilisés notamment dans la construction (GC, routes, digues...).

A travers le tableau 5, on note que les mâchefers sont utilisés principalement en travaux routiers, travaux de génie-civil et utilisés comme matériel pour la construction de site d'enfouissement.

Ils sont parfois utilisés dans des digues comme aux Pays-Bas et au Danemark, mais cela est impossible à réaliser en France car les zones de présence d'eau sont interdites pour l'utilisation de mâchefers.

Au Danemark, les mâchefers sont également utilisés pour les travaux routiers mais pour une multitude d'autres applications. 98% des mâchefers élaborés danois sont utilisés comme granulats de sous base pour les bâtiments industriels, les petites routes, des parkings, des digues et des voies d'accélération des autoroutes.

En Allemagne, les filières de valorisation des mâchefers sont proches des pratiques françaises. Ils sont notamment utilisés en couche de base pour les routes et les parkings dans les secteurs publics et privés. Ils servent également de matériau pour les merlons. La plupart du temps, ils sont utilisés sans additif mais un traitement à hauteur de 8 à 10 % de ciment est réalisé dans certains cas pour améliorer les performances du matériau. Ce dernier produit est vendu sous le nom commercial de « emvaumix » [60].

### 5.3 Coût de la valorisation en technique routière

Le coût de la valorisation en technique routière peut être décomposé en deux étapes :

- ✓ le coût d'évacuation des MIDND en IME à partir des UIDND ;
- ✓ le coût de la valorisation en technique routière à proprement parlé.

Les différents contacts que nous avons pu avoir avec les exploitants de UIDND et des IME n'ont pas permis d'obtenir des coûts récents car ces informations sont considérées comme confidentielles surtout dans un contexte économique difficile.

La principale source d'informations sur ces sujets reste donc l'enquête de AMORCE sur l'état des lieux de la gestion des mâchefers datant d'octobre 2012.

Dans le cadre de cette enquête, AMOCE a sollicité 129 UIOM et 40 IME ; 63 UIOM et 12 IME ont répondu.

#### 5.3.1 Coût d'évacuation des MIDND en IME

Sur la base de cette étude, il a été établi que le coût d'évacuation des mâchefers en IME variait de 5,00 €/HT/t à 55,00 €/HT/t. La variabilité des coûts dépend de plusieurs paramètres :

- ✓ le contexte local ;
- ✓ la distance entre l'UIDND et l'IME (transport) ;
- ✓ le type de préparation des mâchefers (déferrailage ou extractions des métaux ferreux et non ferreux)

#### 5.3.2 Coût de la valorisation

Sur la base de cette étude (19 installations comprenant des IME et des UIDND), il a été établi plusieurs cas :

- ✓ 26% donnent gratuitement les graves de mâchefer aux sociétés de Travaux Publics ;
- ✓ 32% vendent les graves de mâchefer entre 1,00 €/HT/t à 2,50 €/HT/t ;
- ✓ 42% paient les sociétés de Travaux Publics entre 4,70 €/HT/t à 7,62 €/HT/t pour évacuer les graves de mâchefer.

On peut également noter que certaines sociétés publient des plaquettes de prix. A titre d'exemple, l'écograve d'Yprema est affichée à un prix de vente entre 3,50 €/HT/t et 7,10 €/HT/t en région parisienne selon le site de production. Il est à noter que ces prix affichés constituent un maximum nettement supérieur aux chiffres proposés par AMORCE.

## 5.4 Synthèse

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière classique de traitement et de valorisation des graves de mâchefers en technique routière :

<b>Traitement obligatoire (selon AM du 18/11/2011)</b>	Maturation, séparation des métaux (ferreux et non ferreux) et des imbrûlés...
<b>Pertinence technique</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Bonne si traitement approprié</li><li>• Performance en adéquation avec les besoins de la filière</li></ul>
<b>Pertinence économique</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Filière soutenue par le gain économique du tri des métaux</li><li>• En France, concurrence forte des matériaux naturels peu coûteux dans certaines régions et d'autres produits recyclés (bétons, laitiers...)</li></ul>
<b>Volumes considérés</b>	Adaptés : 209 Mt en 2013 de granulats utilisés en travaux routiers et ferroviaires, VRD...
<b>Maturité de la filière</b>	Mature - Possibilité d'optimisation des traitements amont (tri des métaux notamment)
<b>Leviers</b>	Implication forte des différents acteurs de la filière en vue de faire connaître et de privilégier l'utilisation de la grave de mâchefers
<b>Freins</b>	Contraintes administratives de suivi

Tableau 25 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers en technique routière

## 6 TRAITEMENT EN VUE D'UNE VALORISATION SPECIFIQUE

D'autres traitements, récents ou non, existent afin d'optimiser les caractéristiques des mâchefers : le refroidissement à l'air, la carbonatation accélérée et la vitrification.

Ces traitements sont peu mis en œuvre à l'échelle industrielle et pour ceux qui le sont, les applications n'ont eu lieu qu'à l'étranger.

### 6.1 Refroidissement à l'air

Cette technique de refroidissement à l'air des mâchefers a pour but d'obtenir une meilleure quantité et une meilleure qualité de métaux afin de les extraire par la suite et de les recycler. Cette méthode est actuellement uniquement utilisée dans une UIOM en Suisse. Ce projet nommé Zentrum für nachhaltige Abfall und Ressourcennutzung (ZAR) a été mis au point en 2009 dans le site de l'UIOM Hinwil en Suisse. Il a été lancé par le Service des déchets, de l'eau, de l'énergie et de l'air du canton de Zurich (AWELL), l'association suisse des chefs d'exploitation et exploitants d'installations de traitement des déchets (ASED) et le Zwekverband Kehrichtverwertung Zurcher Oberland (KEZO).

Selon les premiers retours d'expérience, les principaux avantages de cette technique par rapport à la technique classique sont :

- ✓ un brûlage plus complet par une postcombustion des résidus organiques ;
- ✓ une meilleure qualité des métaux car l'oxydation est diminuée ;
- ✓ une réduction de poids de 20% due à l'absence d'eau ;
- ✓ une possibilité de séparation directe en fraction fine (0 à 5 mm) et grossière (> 5 mm).

Les inconvénients de cette technique sont notamment l'augmentation d'émission de poussières et des valeurs plus élevées en lixiviation en Sb, Br et Pb.

A ce jour, il n'a pas pu être prouvé que l'utilisation de la grave de mâchefers issue de cette technique était possible. En effet, la valorisation des mâchefers est interdite en Suisse où ce procédé est utilisé. Elle est donc, pour l'instant, réservée au cas où la grave de mâchefers est destinée à être enfouie [7].

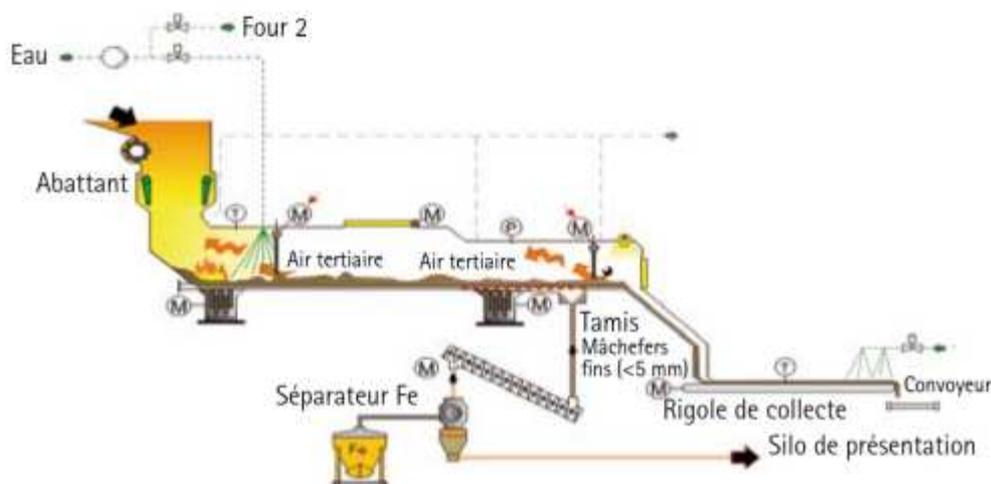


Figure 45 : extraction à sec des mâchefers dans l'UIOM du KEZO [62]

L'entreprise suisse exploite seulement les mâchefers fins (< 5 mm). En effet, ils contiennent davantage de métaux non ferreux. Dans leur procédé, les mâchefers sont tamisés afin d'éliminer les éléments inférieurs à 0,6 mm. La fraction gardée passe dans deux séparateurs magnétiques pour extraire les métaux ferreux. Pour les non ferreux, les mâchefers passent dans un courant de Foucault.

Le mélange de non ferreux obtenu est enfin trié afin d'en extraire de l'aluminium et un mélange de cuivre [62].

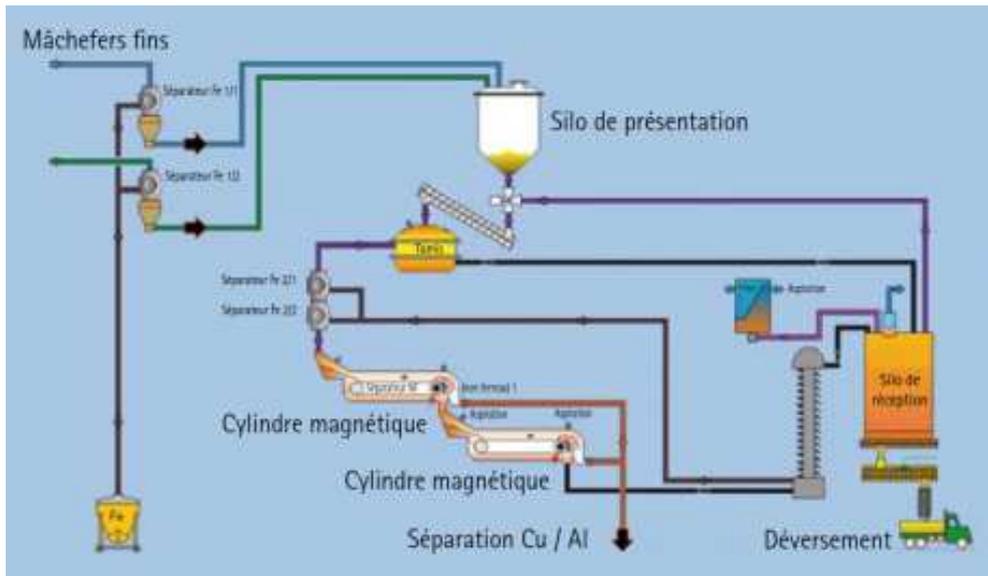


Figure 46 : traitement des mâchefers fins [62]

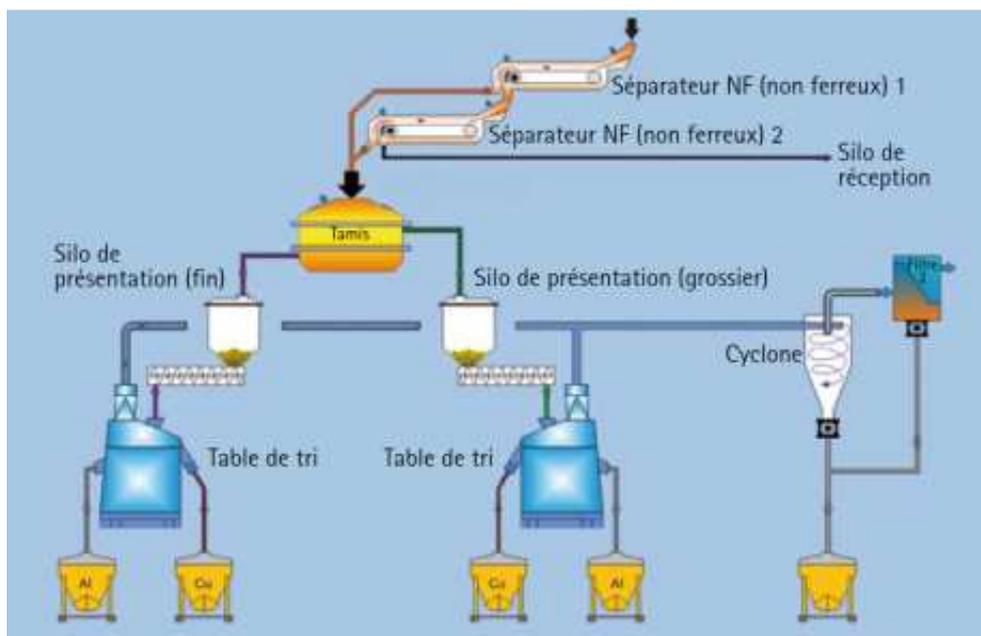


Figure 47 : traitement du mélange Non Ferreux [62]

Selon les chiffres publiés par le ZAR dans son rapport d'activités de 2013, les rendements (exprimés en masse de métaux recyclables par kilogramme de mâchefers pour des particules de 1,0 à 5,0 mm) est la suivante :

- ✓ Fer : supérieure à 98% ;
- ✓ Aluminium : supérieure à 95% ;
- ✓ Cuivre : supérieure à 90%.

D'autres sociétés développent également des technologies de refroidissement à l'air.

Le tableau suivant présente la synthèse du refroidissement à l'air des mâchefers :

<b>Pertinence technique</b>	Bonne pour la séparation des métaux notamment pour les fractions les plus fines des mâchefers (< 5 mm)
<b>Pertinence économique</b>	Fonction du niveau de séparation des métaux
<b>Maturité de la technique</b>	Technologie très peu utilisée en Europe utilisée en Suisse mais sans retour sur les possibilités de valorisation éventuelle (les mâchefers suisses vont en ISD)
<b>Filières adaptées</b>	A ce jour, aucune
<b>Leviers</b>	Prix de vente des métaux
<b>Freins</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Implantation nécessitant une surface importante et source de poussières (nécessitant un process intégralement fermé)</li> <li>• Nécessite une réflexion globale</li> <li>• Pas de filière de valorisation à ce jour</li> </ul>

Tableau 26 : synthèse du refroidissement à l'air des mâchefers

## 6.2 Carbonatation accélérée

Lors de la maturation, la carbonatation se réalise sur plusieurs mois et une stabilisation totale n'est pas possible. Cette réaction principale de la maturation peut être améliorée en augmentant le taux de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère sous laquelle les mâchefers sont exposés. Du point de vue économique, cette méthode n'est peut-être pas viable car cela signifierait enfermer les mâchefers dans une chambre avec un surplus de dioxyde de carbone et cela engendrerait des coûts supplémentaires (pompe, construction de la chambre, by-pass...). Pour diminuer ce problème, les fumées sortant du four d'incinération pourraient être utilisées comme source de CO<sub>2</sub>. Cette technique permettrait de traiter à la fois les fumées en diminuant la teneur en CO<sub>2</sub> et peut être d'améliorer le traitement des mâchefers [63]. Mais est-ce vraiment une bonne méthode ? Analysons d'abord les différents paramètres qui permettraient d'obtenir une carbonatation optimale des mâchefers sur une période très courte.

Les différents paramètres pouvant avoir un impact sur la carbonatation accélérée sont :

✓ *L'humidité*

Selon plusieurs études [21] [45], l'humidité est un facteur important dans le phénomène de carbonatation. Premièrement, la réaction ne démarrera pas si la teneur en eau est nulle. Le dioxyde de carbone a besoin d'être dissous dans l'eau. Une humidité optimale a été déterminée afin de capter un maximum de CO<sub>2</sub>, cette humidité est de 15%. Entre 5 et 10%, le volume de CO<sub>2</sub> capté augmente, après 15% une diminution de ce volume est observée. Cela peut être expliqué par une réaction limitée par la diffusion du CO<sub>2</sub> dans l'eau des pores. Dans notre cas actuel lors de la maturation, il n'est pas possible d'atteindre ce taux optimal. L'humidité des mâchefers est plutôt de 20-30% en sortie d'incinération.

✓ *La provenance des mâchefers [21]*

Les déchets introduits dans les fours d'incinération jouent également un grand rôle dans l'optimisation de cette méthode. En effet, de nos jours, le tri sélectif est beaucoup plus important qu'il y a une vingtaine d'années. Les papiers, les cartons et le verre sont triés. Si le tri est réalisé, cela signifie que moins de verre est incinéré. A la sortie du four, les mâchefers sont toujours composés de silice mais beaucoup moins que pour des mâchefers provenant d'une usine où le tri n'est pas réalisé. Or les phases silicatées contiennent du calcium mais n'ont pas la propriété de se dissoudre comme la portlandite.

Par conséquent, dans les cas où le verre est trié, le calcium se retrouve davantage dans les autres composés et plus particulièrement la portlandite favorisant la carbonatation.

✓ *La granulométrie des mâchefers*

Dans l'article d'Eva Rendek [45], une expérience a été réalisée pour savoir si la granulométrie des mâchefers était un paramètre important. Une carbonatation accélérée a donc été réalisée dans les mêmes conditions sur deux échantillons (même pression, même température, même humidité) ; le premier tamisé à 4 mm ; le deuxième non tamisé. Au final, l'échantillon tamisé absorbe un plus grand volume de CO<sub>2</sub> que le deuxième. L'explication se trouve dans la composition des mâchefers qui varie en fonction de sa granulométrie. En effet, la teneur en calcium augmente alors que la teneur en silice diminue dans les fractions fines. De plus, durant le tamisage, les éléments tels que le verre, les céramiques sont enlevées augmentant les proportions de calcium ainsi que de portlandite.

✓ *La pression partielle de CO<sub>2</sub> [45]*

Ce dernier paramètre influence la cinétique de la réaction. En effet, sous 17 bars, la réaction de carbonatation est complète au bout de 3h30 et de 2 jours sous 2 bars. Sous des conditions normales, la pression partielle sous condition atmosphérique est de  $3,6 \cdot 10^{-4}$  bar nécessitant une maturation de plusieurs mois. Cependant, ce facteur n'a pas d'impact sur le point de vue thermodynamique sur l'équilibre de la réaction. La même quantité de CO<sub>2</sub> sera absorbée par les mâchefers quelle que soit la pression partielle.

Finalement, d'après plusieurs études de paramètres (à l'échelle laboratoire), la carbonatation semble être un excellent traitement sur plusieurs points :

- ✓ La carbonatation accélérée permet d'obtenir une stabilisation totale sur des temps plus courts. Contrairement à la maturation qui se réalise sur plusieurs mois, ici en quelques semaines des résultats peuvent être obtenus [24].
- ✓ Ce traitement permet une réduction du temps nécessaire pour faire passer les teneurs des métaux lourds en dessous du seuil réglementaire. Avant maturation, les valeurs en métaux lourds tels que Cr, Pb, Cd sont au-dessus des limites autorisées. Après carbonatation accélérée (c'est-à-dire en moins de temps qu'une maturation classique), les teneurs de ces éléments sont en dessous des teneurs limites sauf pour le Cu. Cela s'explique par le pH qui se situe, après réaction, aux valeurs minimales de solubilisation de ces éléments polluants. De plus, ces éléments (Cd et Pb) ayant une forte affinité avec les calcites formées sont adsorbés avec ces composants. D'autres composés peuvent se former nommés hydroxydes avec les ions de fer ou d'aluminium par exemple [45].

Cependant, des défauts pour cette méthode ont été trouvés :

- ✓ Une estimation du pourcentage de CO<sub>2</sub> capté par les mâchefers a été réalisée. Pour 1 tonne d'OM, en moyenne 250 kg de mâchefers sont produits. Ces 250 kg réussiraient à capter seulement entre 0,5 et 1,0% du CO<sub>2</sub> contenus dans les fumées produites de cette tonne d'OM. Ces résultats sont décevants mais au final peuvent apporter un bénéfice sur les caractéristiques des mâchefers du point de vue de la maturation [45].
- ✓ Une fois traités par les fumées d'incinération, les mâchefers ne peuvent plus être valorisés en technique routière afin de prévenir du relargage des polluants potentiellement captés par les mâchefers lors de la carbonatation accélérée [24].
- ✓ Le projet est éventuellement à poursuivre car à ce jour il n'a été testé qu'en laboratoire mais économiquement, il ne paraît pas viable au stade industriel.  
La diminution des teneurs en dioxyde de carbone est un avantage mais créer un procédé pour capter seulement 1% de CO<sub>2</sub> n'est pas réalisable. De plus, les mâchefers ayant absorbé le CO<sub>2</sub> sont envoyés en centre de stockage ce qui revient plus chers que de les valoriser.

Selon l'étude AMORCE, le coût d'élimination des mâchefers est de 90 € la tonne alors que les exploitants payent en moyenne 10,15 € la tonne pour des mâchefers valorisables [1].

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de traitement des mâchefers par carbonatation accélérée :

<b>Pertinence technique</b>	Bonne pour les métaux lourds et le gain de temps mais faible sur les possibilités de valorisation ultérieure
<b>Pertinence économique</b>	Non pertinente au niveau industriel à ce stade des recherches
<b>Maturité de la technique</b>	R&D
<b>Filières adaptées</b>	-
<b>Leviers</b>	-
<b>Freins</b>	-

Tableau 27 : synthèse de la filière de traitement des mâchefers par carbonatation accélérée

### 6.3 Vitrification

La vitrification transforme complètement le matériau hétérogène que constitue les mâchefers en un matériau vitreux (ou amorphe selon les conditions d'élaboration et de refroidissement) présentant les caractéristiques d'un déchet inerte qui pourrait donc être utilisé à terme dans d'autres applications que dans les techniques routières (par exemple, ajouté dans du ciment ou de la céramique).

Dans un premier temps, il nous faudra expliquer ce principe puis étudier les procédés et ses particularités et enfin la viabilité du process.

#### 6.3.1 Principe

La vitrification est un procédé dans lequel les mâchefers subissent une fusion à haute température (entre 1 100 et 1 400°C environ). Le niveau de température doit être adapté de manière à atteindre une viscosité permettant l'écoulement du vitrifiat. A dire d'expert, la viscosité critique à atteindre est en général prise égale à 25 Pa.s ; au-dessus de cette valeur, il est considéré que la viscosité ne permettra pas l'écoulement du vitrifiat.

La viscosité est dépendante de la composition du résidu traité et notamment la répartition entre les différents éléments oxydes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ .

Les mâchefers sont plutôt riches en  $\text{SiO}_2$  (entre 41 et 51%) avec une teneur en  $\text{SiO}_2$  supérieure à celle en  $\text{CaO}$  (entre 18 et 21%). Ils contiennent également des composés alcalins en quantité significative mais en plus faible proportion (entre 4 et 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$  et au environ de 1% de  $\text{K}_2\text{O}$ ).

La température de vitrification doit être déterminée pour chaque type de mâchefers mais elle peut être estimée entre 1 150 et 1 350°C (température moyenne de fusion de 1 200°C).

Après refroidissement, on obtient un solide non cristallin (amorphe).

Le refroidissement peut être réalisé de 2 manières :

- ✓ lentement, dans ce cas la coulée est recueillie sous forme de lingot et l'on obtient un vitrifiat amorphe assimilable à un caillou ;
- ✓ rapidement, dans ce cas la coulée est plongée dans un bac d'eau et l'on obtient un vitrifiat granulaire ou techno-sable (solides noirs vitreux plus ou moins divisés ayant une masse volumique de l'ordre de 2 800 kg/m<sup>3</sup>).

### 6.3.2 Consommation d'énergie

L'inconvénient majeur de la vitrification est qu'elle nécessite un apport d'énergie important. L'énergie nécessaire pour amener 1 kg de mâchefers de 20°C à 1 200°C est de l'ordre de 0,8 kWh. Elle se calcule en cumulant la chaleur spécifique moyenne des mâchefers (environ 1,1 kJ/kg.°C entre 20 et 1 200°C) et la chaleur latente de fusion (environ 0,44 kWh/kg).

Il existe plusieurs moyens de faire baisser l'énergie spécifique nécessaire à la vitrification :

- ✓ Procéder à un refroidissement modéré des mâchefers ; celui-ci peut s'effectuer en utilisant un refroidissement à l'air en sortie d'incinération. Avec ce système, on peut envisager d'utiliser des mâchefers à une température plus élevée (à titre d'exemple, avec des mâchefers à 600°C, l'énergie calorifique spécifique est de l'ordre de 0,62 kWh/kg).
- ✓ Maintenir élevée la teneur en carbone fixe (imbrûlés) ; ce point peut notamment être obtenu en augmentant la vitesse d'avancement de la grille du four d'incinération. Avec un taux de carbone fixe de 5%, l'énergie calorifique spécifique est environ divisée par 2 (on passe de 0,8 kWh/kg à 0,34 kWh/kg). Ce point s'explique par le fait que les imbrûlés sont oxydés dans l'étape de fusion et que cette réaction est exothermique. Mais dans ce cas, il faut rester vigilant pour ne pas trop dégrader la qualité des mâchefers au regard de la réglementation.
- ✓ Utiliser des agents fondants (par exemple, Na<sub>2</sub>O) qui permettent de faire baisser la température de vitrification et/ou la viscosité.

### 6.3.3 Procédés

Il existe deux grands types de procédés de vitrification des résidus solides de l'incinération selon que le procédé est intégré ou qu'il constitue un post-traitement.

#### 6.3.3.1 Procédés intégrés

Les procédés intégrés sont des procédés où les mâchefers produits par le procédé de traitement thermique des déchets sont directement vitrifiés sans refroidissement intermédiaire.

Cette première technique est très peu utilisée dans le domaine de l'incinération contrairement aux opérations de traitement thermique des déchets par gazéification à haute température. Cette gazéification permet de craquer thermiquement les goudrons présents dans le syngaz produit dans le but de l'épurer avant son envoi dans une chaudière ou dans un moteur thermique de cogénération.

La gazéification permet de transformer à haute température les matières carbonées, pouvant se trouver dans la biomasse ou les déchets, en gaz combustible. Les déchets sont chauffés dans une atmosphère en défaut d'oxygène. Les types de déchets pouvant servir à ce procédé pourraient être du bois, des combustibles solides de récupération (CSR), des mousses de polyuréthane...

Le gaz chaud obtenu (syngaz) est directement envoyé au four de vitrification. Il transporte une importante énergie thermique mais également un pouvoir calorifique élevé.

Il existe de par le monde plusieurs exemples de ce type d'installation intégrée.

**En Allemagne**, on peut citer le procédé Carbo V de Choren qui met en œuvre un réacteur à contact direct solide-gaz descendant, en présence d'air ou de vapeur d'eau à haute température (entre 1 200 et 1 400°C).

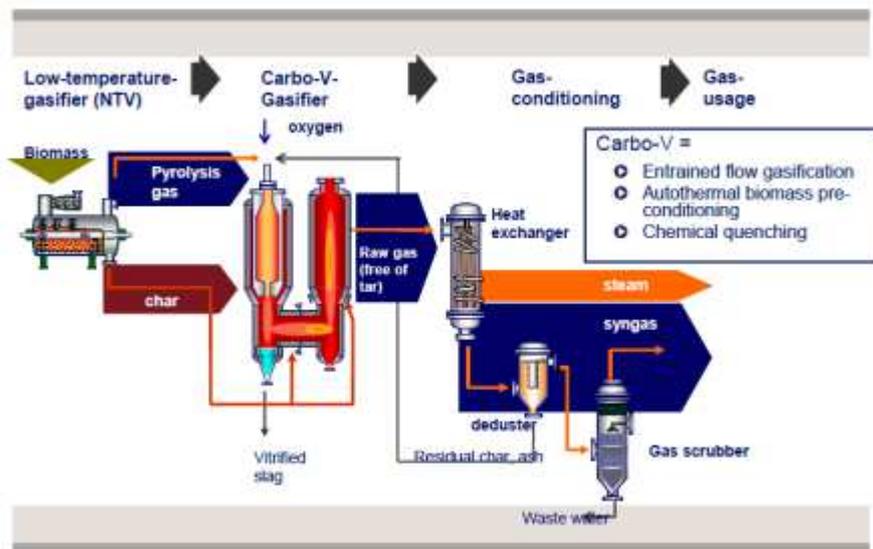


Figure 48 : Procédé de gazéification haute température (Carbo V)

Ce procédé est multi étagé avec :

- ✓ un étage à basse température (environ 450°C) pour la pyrolyse du déchet,
- ✓ un étage de broyage du coke produit (pour obtenir une granulométrie de l'ordre du millimètre),
- ✓ un étage de gazéification à haute température du coke broyé.

Il permet la vitrification in situ des résidus solides ainsi que le craquage thermique des goudrons produits.

**En Italie**, on peut citer l'exemple de l'unité JFE de l'usine de traitement des déchets de la ville de Rome. Le procédé utilisé de « Gasifying and Melting Furnace » permet une gazéification avec un air enrichi dans un réacteur travaillant à haute température (environ 1 600°C).

Ce procédé est celui de l'entreprise japonaise JFE qui l'a mis en œuvre sur différents types de déchets sur une dizaine de site au Japon.

**En France**, un prototype industriel est en cours de développement par CSA3D [64]; l'objectif étant d'affiner et d'optimiser le coût de traitement (en vue d'obtenir un coût de traitement inférieur au coût de traitement actuel, investissements et exploitation compris).

Le prototype envisagé n'est, à ce stade, pas un procédé intégré puisqu'il y a rupture de charge (les mâchefers ne sont pas directement vitrifiés à la sortie du four). Par contre, selon les résultats des essais réalisés sur ce prototype, il pourrait être envisagé de mettre en œuvre la vitrification dès la sortie du four. A ce stade, ce point n'est pas encore défini. Une autre solution pourrait être de mettre en place une installation de vitrification unique qui serait utilisée par l'ensemble des incinérateurs de la région. Dans ce cas, le procédé ne serait pas intégré mais il s'agirait d'un post traitement.

Le procédé envisagé est le suivant :

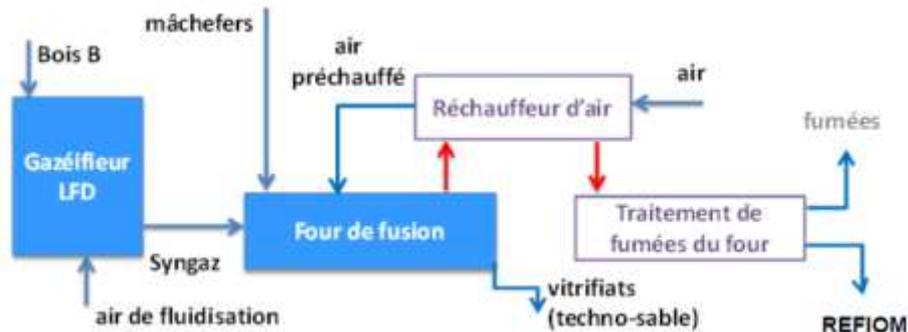


Figure 49 : schéma de principe du procédé de vitrification-gazéification [64]

Ce système nécessite tout de même de traiter les gaz en sortie de vitrification notamment car ils peuvent contenir des chlorures, des composés soufrés et des métaux lourds qui ne se dissolvent pas dans le liquide fondu.

### 6.3.3.2 Procédés de post-traitement

Cette seconde technique consiste à mettre en œuvre une unité de vitrification indépendante de l'incinération. Actuellement, c'est ce type de procédé qui peut être envisagé en France sur les installations d'incinération existantes.

Après ce type de traitement, les mâchefers auront une masse volumique supérieure et seront transformés en une matrice vitreuse (ou amorphe).

Plusieurs types de fours existent pour réaliser cette post-vitrification :

- ✓ fours à oxy-fuel ou oxy-gaz fonctionnant avec de l'air enrichi ou de l'oxygène ;
- ✓ fours à arc électrique ou électrodes, en bain de fusion ;
- ✓ fours à résistance électrique rayonnante ;
- ✓ fours de chauffage par induction en creuset froid ;
- ✓ fours à torche plasma.

Comme on peut le constater, ces fours utilisent un apport d'énergie calorifique produit soit par un combustible soit par l'électricité.

Pour les fours à torche plasma, deux types de torches existent : la torche à arc transféré et la torche à arc non transféré. La torche à arc transféré crée un arc entre la pointe de la torche et la paroi conductrice du four. Pour la torche à arc non transféré, l'arc est créé à l'intérieur de la torche et un gaz plasmagène est introduit puis chauffé, pour finalement s'échapper à travers la pointe de la torche.

### 6.3.4 Particularité de la vitrification

Le tableau suivant présente les principales caractéristiques de vitrifiats obtenus à partir de mâchefers en comparaison avec d'autres types de verres.

	MSWI bottom ash glass	Basalt fused cast [14]	Borosilicate glass [15,16]	Soda lime glass [16,17]
Density [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	$2.69 \pm 0.03$	2.9	2.22	2.5
Thermal exp. coeff. [ $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ] (20–600 $^\circ\text{C}$ )	$9.5 \pm 0.5$	10	3.3	9.3
Hardness [GPa]	$5.5 \pm 0.2$	5.2	5.1	5.3
Young's modulus [GPa]	$78.5 \pm 0.7$	104	63	72
Fracture toughness [ $\text{MPa m}^{1/2}$ ]	$0.28 \pm 0.04$	1.5	0.7	0.72
Fracture strength [MPa]	$75 \pm 6$	64	60	41–68
Brittleness index [ $\mu\text{m}^{-1/2}$ ]	1.96	3.5	7.2	7.4
Hydrolytic class [ISO 719] <sup>a</sup>	1	–	1	–
Alkali resistance [ISO 695] <sup>b</sup>	2	–	2	–

<sup>a</sup> 1 – Very high resistance; 2 – high resistance.

<sup>b</sup> 1 – Low alkali attack; 2 – slight alkali attack.

Tableau 28 : Comparatif des caractéristiques d'un vitrifiât de mâchefers, du basalte fondu, d'un verre borosilicaté et d'un verre sodocalcique [65]

Ces résultats ont été obtenus à l'échelle laboratoire sur environ 100g de poudre de mâchefers issus d'un incinérateur portugais. Les mâchefers ont été vitrifiés à 1 300-1 400 $^\circ\text{C}$  pendant 2h, recuits à 600 $^\circ\text{C}$  pendant 1h et enfin refroidis à température ambiante. A la fin de cette expérience, un matériau uniforme, noir et brillant a été obtenu.

Plusieurs analyses ont été réalisées pour déterminer plusieurs caractéristiques du produit obtenu :

- ✓ La présence ou l'absence de phases cristallines par une diffraction aux rayons X (XRD) ;
- ✓ La densité des vitrifiats par un pycnomètre à hélium ;
- ✓ Les caractéristiques thermiques par une analyse de différence thermique ;
- ✓ Les caractéristiques physiques en calculant le module de Young, la solidité et le point de fracture ;
- ✓ Les caractéristiques chimiques par lixiviation.

Ces analyses (réalisées en laboratoire) montrent que le vitrifiât obtenu est stable thermiquement et chimiquement, sa solidité et son point de fracture sont semblables aux différents verres trouvés dans le commerce. Il possède donc de très bonnes propriétés environnementales et technologiques. Sa densité est inférieure à celle du basalte, du fait de la présence d'oxydes de fer en quantité plus importante dans le basalte mais reste supérieure aux autres verres.

### 6.3.5 Avantages et inconvénients de la vitrification

La vitrification présente de nombreux avantages :

- ✓ Une homogénéité accrue ; la fusion puis le trempage pour le refroidissement des vitrifiats permettent d'obtenir des granulats assimilables à un techno-sable (particules de moins de 5 mm) beaucoup plus homogène que les mâchefers.
- ✓ Une possibilité de valorisation facilitée des métaux ferreux et non-ferreux ; de par leurs propriétés physico-chimiques différentes, les métaux ferreux et non-ferreux peuvent être aisément séparés après la vitrification. La séparation au niveau des mâchefers bruts n'est pas forcément indispensable.
- ✓ Une destruction complète des dioxines et des furannes ; les hautes températures nécessaires pour la vitrification entraînent la destruction complète des dioxines et des furannes et le refroidissement rapide des vitrifiats ne permet pas leur reformation.
- ✓ La vitrification permet de bloquer certains métaux lourds sous forme d'oxydes métalliques notamment si la température est basse (< 1 200 $^\circ\text{C}$ ).

Ces différents avantages peuvent permettre d'envisager d'autres types de valorisation et notamment l'utilisation en matériau de remblai, l'incorporation dans la fabrication des ciments ou des céramiques...

La vitrification présente également quelques inconvénients :

- ✓ La vitrification ne permet pas de bloquer ni les composés chlorés et soufrés qui sont peu solubles dans la solution fondue.
- ✓ Dans le cas de températures élevées (> 1 400°C), la vitrification ne permet pas de bloquer certains métaux qui peuvent se volatiliser (c'est le cas notamment du mercure, du plomb, du zinc et du cadmium).
- ✓ La vitrification a souvent un coût énergétique élevé.
- ✓ La vitrification est une technologie complexe avec une gestion des éventuelles phases non vitreuses (métaux, sels) qui peut également s'avérer délicate.
- ✓ Un traitement en aval du gaz est nécessaire pour capturer ses polluants.

La vitrification paraît être une technique de stabilisation des mâchefers à approfondir à condition d'étudier plus en détails le contrôle et l'optimisation de la consommation énergétique pour la rendre économiquement viable. La reproductibilité avec des MIDND français reste également à valider.

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de traitement des mâchefers par vitrification :

<b>Pertinence technique</b>	A relativiser au vu des filières de valorisation envisageables
<b>Pertinence économique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépend de l'optimisation et du contrôle de la consommation énergétique</li> <li>• A étudier, dans le cas d'une conception spécifique</li> <li>• A considérer de manière globale en incluant l'incinération et la production d'un vitrifiat</li> <li>• En l'absence de nouvelles voies de valorisation innovantes, l'utilisation de mâchefers vitrifiés pour des applications déjà autorisées est peu pertinente.</li> </ul>
<b>Maturité de la technique</b>	Technologies complexes plus ou moins développées selon les pays mais existence de références hors France
<b>Filières adaptées</b>	Techniques routière, ciment, techniques de construction (selon les pays)
<b>Leviers</b>	Réflexion globale aux niveaux technique et énergétique
<b>Freins</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût de l'énergie</li> <li>• Investissement économique lourd dans le cas d'une conception spécifique – Approche globale nécessaire incluant l'incinération</li> </ul>

*Tableau 29 : synthèse de la filière de traitement des mâchefers par vitrification*

## 6.4 Traitement humide

Une autre technologie innovante a fait ses preuves en Allemagne, en Belgique (Flandres) et aux Pays-Bas. Après une extraction humide des mâchefers en UIDND, ceux-ci subissent un second traitement humide qui a pour but d'améliorer la qualité de la grave de mâchefers obtenue (en fabriquant un matériau qui peut remplacer les matières premières de construction classiques au sens des réglementations de ces pays) ainsi que celle de la séparation des métaux.

Concernant les métaux, l'exemple de l'installation INDAVER (Belgique), donne une récupération de 11% de métaux ferreux et de 3% de métaux non ferreux. [7]

Par contre, elle présente un inconvénient majeur qui est l'utilisation d'eau (forte augmentation des volumes utilisés) et le traitement associé des effluents liquides.

Cette technologie peut également être combinée avec les technologies de type Inashco.

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de traitement humide des mâchefers :

<b>Pertinence technique</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Bonne mais à relativiser selon les possibilités de valorisation permise</li><li>• Très bonne pour la récupération des métaux</li></ul>
<b>Pertinence économique</b>	Bonne au vu de la récupération des métaux mais à vérifier selon le coût de l'approvisionnement et du traitement de l'eau
<b>Maturité de la technique</b>	Eprouvée dans quelques pays (Allemagne, Belgique, Pays-Bas) mais inexistante en France
<b>Filières adaptées</b>	Techniques de construction et routières
<b>Leviers</b>	Augmentation de la recette globale au niveau de la revente des métaux
<b>Freins</b>	Complexité des traitements des eaux et coût de l'eau

Tableau 30 : synthèse de la filière de traitement humide des mâchefers

## 7 AUTRES VOIES DE VALORISATION

D'autres pistes de valorisation existent ou peuvent être envisagées même si elles ne sont pas toutes mises en œuvre à l'échelle industrielle et si ces applications ne sont mises en œuvre qu'à l'étranger :

- ✓ Les matériaux cimentaires ;
- ✓ Les céramiques ;
- ✓ Le Biogaz

### 7.1 Valorisation dans les matériaux cimentaires

Trois axes sont étudiés ou pratiqués :

- ✓ L'introduction des MIDND dans le cru de cimenterie,
- ✓ L'introduction comme constituant secondaire dans les ciments permettant la production d'un ciment composé,
- ✓ L'utilisation comme granulats pour béton ou coulis.

#### 7.1.1 Valorisation des mâchefers en cimenterie comme matière première

Les quatre cimentiers Français ont élaboré une charte précisant les limites d'acceptabilité à l'entrée de l'usine des déchets ajoutés directement au cru.

Ces conditions restent très générales et comportent trois points :

1. une teneur minimale en éléments majeurs constitutifs du cru  
 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 80\%$  ;
2. des restrictions sur les teneurs en métaux lourds  
 $\text{Hg} \leq 10 \text{ mg/kg}$   
 $\text{Hg} + \text{Cd} + \text{Ti} \leq 100 \text{ mg/kg}$   
 $\text{As} + \text{Ni} + \text{Co} + \text{Se} + \text{Te} + \text{Cr} + \text{Pb} + \text{Sb} + \text{V} \leq 10\,000 \text{ mg/kg}$
3. une teneur limite en hydrocarbures totaux inférieure à 5 000 mg/kg.

Cependant, en pratique, chaque cimenterie possède des contraintes internes spécifiques à son installation, son approvisionnement et son mode de fonctionnement. Ces contraintes peuvent porter sur des caractéristiques physiques (teneur en eau, granulométrie,...) et chimiques. Outre les métaux lourds et les polluants organiques, les éléments dont les teneurs sont susceptibles d'être limitées sont le chlore et autres éléments halogénés (fluor, brome, iode), le soufre, le phosphore et les alcalins. La présence de corps étrangers est généralement exclue.

En France, l'industrie cimentière est plutôt réticente à la valorisation des MIDND dans le cru des cimenteries et cette voie ne semble pas étudiée actuellement de leur côté.

Les difficultés avancées pour argumenter cette position sont :

- ✓ La variabilité de la composition chimique des MIDND notamment au regard des composants principaux du clinker Si, Al, Fe, Ca qui nécessiterait des contrôles de la composition chimique et une adaptation de la constitution du cru plus fréquents ainsi qu'une étape de pré homogénéisation ;
- ✓ La présence de certains polluants comme les métaux lourds, le chlore, les alcalins ou les imbrûlés susceptibles de dégrader la qualité du clinker (le plomb et le zinc sont des retardateurs de prise bien connus des ciments) ou des fumées (chlore, soufre, COV, etc...).

Par ailleurs, la production de clinker en France étant de l'ordre de 20 000 kt par an, la filière cimentière ne pourrait valoriser qu'une proportion réduite (moins de 600 kT) des tonnages de MIDND produits.

Cette pratique est pourtant envisagée dans d'autres pays et même autorisée en Italie (DM 5/2/97 et 5/2/98, décret législatif 152/2006) et au Japon. Taiheiyō Cement Corporation a mis au point une technologie permettant l'incorporation de MIDND dans le cru de cimenterie. Selon Shimoda *et al.* (2000), la capacité de production du Japon serait de l'ordre de 295 000 T/an avec notamment une usine à Chiba (110 000 T/an) et une usine à Tokyo (130 000 T/an) [66] [67]. Les ciments produits sont de type Portland et baptisés Ecocement®. Deux gammes seraient produites, l'une présentant des teneurs en chlorures suffisamment faibles pour une utilisation en béton de structure, l'autre dont les teneurs en chlorures plus élevées interdisent ce type d'usage mais permettent la fabrication de blocs, chapes, pavées, etc...

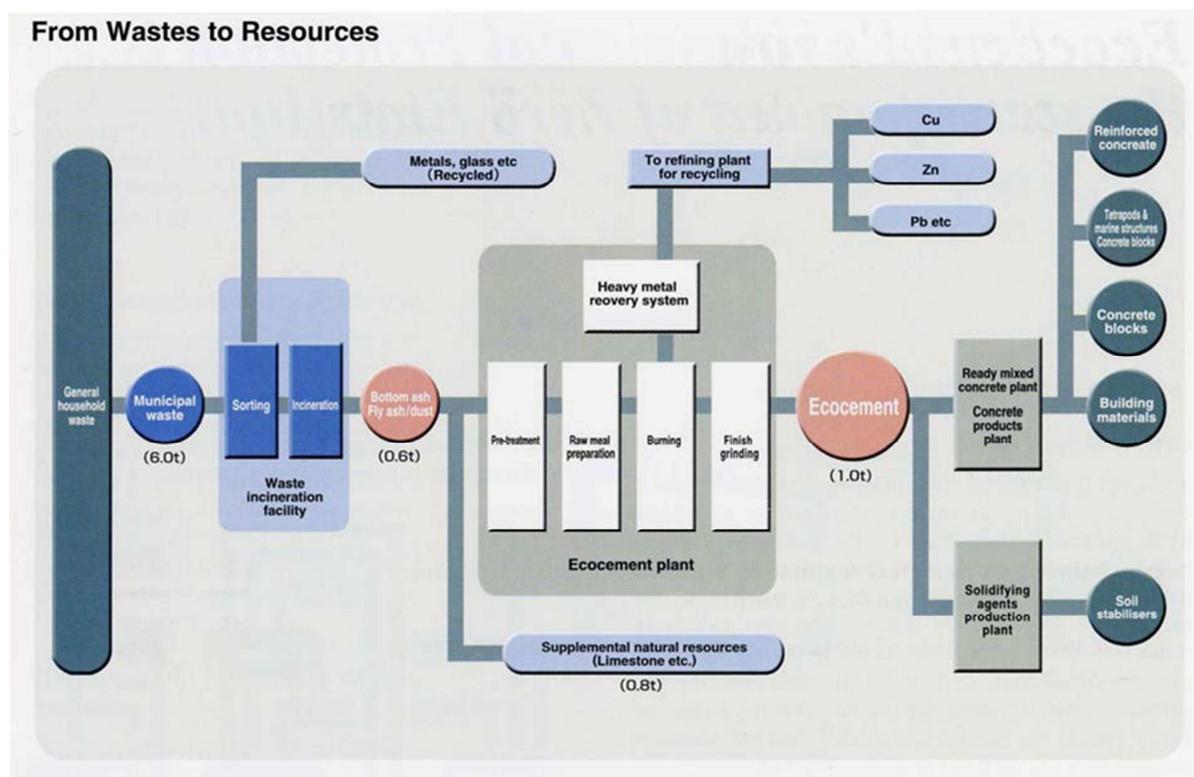


Figure 50 : Schéma de principe de la technologie d'incorporation au cru des MIDND de Taiheiyō Cement Corporation [66] [67]

Différentes études traitent de la valorisation des MIDND dans le cru cimentier, les problématiques qui s'en dégagent sont présentées ci-dessous.

Les quantités introduites sont limitées par la teneur en chlore. Des prétraitements ont été étudiés afin de réduire les chlorures des MIDND et augmenter les taux d'incorporation. Sur des essais en laboratoire, Pan *et al.* (2008) montrent que l'introduction de 3,5% de MIDND dans le cru ne modifierait pas de manière significative la qualité du clinker produit (composition chimique et minéralogique, temps de prise et développement des résistances) [68].

Une étude similaire a été réalisée par Shih *et al.* (2003) avec des mâchefers provenant d'une usine de Taipei (Taiwan). Dans ce cas, l'apport en chlorures est réduit en écartant les fractions les plus fines.

Les taux d'incorporation atteints ne dépassent pas les 5% du fait de la forte teneur en silice des mâchefers [69].

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme matière première en cimenterie :

<b>Traitement préconisé</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Au minimum séparation des métaux ferreux et non ferreux, séchage et broyage</li> <li>• Autres prétraitements envisageables selon les taux d'incorporation souhaités et les modifications du procédé cimentier</li> <li>• Le refroidissement à l'air apparait pertinent pour la filière</li> </ul>
<b>Pertinence technique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Taux d'introduction limité par la teneur en certains éléments (Cl) pour une introduction en cimenterie classique</li> <li>• La variabilité de la composition chimique nécessite un contrôle accru et des ajustements fréquents</li> <li>• Taux d'introduction beaucoup plus élevé dans le cas d'une conception spécifique</li> </ul>
<b>Pertinence économique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible filière cimenterie classique (les taux d'incorporation dans une cimenterie classique étant limités et les contraintes de réutilisation fortes : difficulté au broyage, variabilité de la composition chimique...)</li> <li>• A étudier, dans le cas d'une conception spécifique</li> <li>• A considérer de manière globale en incluant l'incinération et la production d'un ciment</li> </ul>
<b>Volumes considérés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faibles pour l'introduction dans une cimenterie standard (potentiel max. de 10 à 20% des MIDND produits en France /an)</li> <li>• A étudier dans le cas d'une conception spécifique : pourrait concerner la totalité de la production d'un ou plusieurs incinérateurs</li> </ul>
<b>Maturité de la filière</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Différente selon les pays ; peu avancée en France</li> <li>• Dispositifs industriels en fonctionnement dans le cas d'une conception spécifique</li> </ul>
<b>Leviers</b>	Réflexion globale – production de ciment
<b>Freins</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variabilité, broyage et séchage</li> <li>• Investissement économique lourd dans le cas d'une conception spécifique – Approche globale nécessaire incluant l'incinération</li> </ul>

Tableau 31 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme matière première en cimenterie

### 7.1.2 Valorisation comme constituant secondaire d'un ciment

Plusieurs études traitent de la valorisation des MIDND comme constituant secondaire d'un ciment (ajout minéral permettant la constitution d'un ciment composé tels que les ciments au laitier ou aux cendres volantes par exemple. Les travaux de Filipponi et al. (2003) montrent que les mâchefers ne développent qu'un faible pouvoir pouzzolanique [70]. Poletini et al. (2004, 2009) ont cherché à développer cette activité pouzzolanique par activation chimique. Leur travaux mettent en évidence que les activateurs à base de sodium ne sont pas efficaces mais que l'addition de CaCl<sub>2</sub> améliore le développement des résistances mécaniques aux jeunes âges permettant d'atteindre des performances similaires à celles du ciment Portland témoin [71] [72].

La valorisation comme constituant secondaire d'un ciment implique un broyage fin des MIDND qui ne peut s'opérer qu'après une séparation poussée des métaux ferreux et non ferreux. Le coût de ce traitement semble prohibitif en regard des propriétés médiocres des MIDND pour ce type d'application.

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire d'un ciment :

<b>Traitement préconisé</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Au minimum séparation des métaux ferreux et non ferreux + broyage fin</li> <li>• Vitrification à étudier</li> </ul>
<b>Pertinence technique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu pertinent a priori (très faible pouvoir pouzzolanique)</li> <li>• A étudier dans le cas d'un traitement par vitrification</li> </ul>
<b>Pertinence économique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peu pertinent dans le contexte actuel</li> <li>• Coût important du broyage chimique,...)</li> <li>• A étudier, dans le cas d'une conception spécifique</li> </ul>
<b>Volumes considérés</b>	En adéquation (constituants secondaires des ciments ≈ 3 000 kT/an dont ≈ la ½ de fillers calcaires) - Fortement liés à la qualité du mâchefer prétraité
<b>Maturité de la filière</b>	R&D
<b>Leviers</b>	-
<b>Freins</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Séchage, broyage</li> <li>• Intérêt technique faible</li> </ul>

Tableau 32 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire d'un ciment

### 7.1.3 Valorisation comme granulats pour béton ou coulis

L'utilisation des MIDND comme granulats pour béton a été envisagée très rapidement et les premières études sont relativement anciennes [73]. Très tôt la réactivité des MIDND en présence de ciment et les pathologies susceptibles d'en découler sont identifiées [73], [74].

L'aluminium métal présent dans les mâchefers s'oxyde en milieu basique conduisant à des dégagements d'hydrogène mais également à la formation d'hydroxydes d'aluminium susceptibles de provoquer des gonflements au moins localement [75]. Un autre type d'interaction MIDND/ciment a également été mise en évidence : certains types de verre présents dans les MIDND conduisent à la formation de gels similaires à ceux observés lors des réactions alcali-silice, pathologie des bétons

bien connue [75], [76]. Si les MIDND ou le matériau d'une manière plus générale sont riches en sulfates, ces gels d'aluminium peuvent provoquer la formation d'Ettringite délétère [75]. L'incorporation de MIDND dans les bétons pourrait conduire également à des modifications du comportement aux jeunes âges des bétons, ouvrabilité et retard de prise [76, 74].

Il est donc apparu rapidement que les étapes de traitement post combustion jouent un rôle primordial dans le potentiel de valorisation des MIDND comme granulats pour béton [77]. Les étapes de déferrailage, criblage et retrait des non ferreux sont bien sûr primordiales. Les performances de ces opérations de tri et plus particulièrement du retrait des non ferreux auront un impact direct sur la durabilité des bétons incorporant des MIDND.

Plusieurs équipes ont travaillé sur l'introduction de traitement spécifique améliorant les caractéristiques des MIDND dans un contexte de valorisation comme granulat béton : préoxydation de l'aluminium métal par lavage à la soude [78], lavage à l'eau [79], vitrification [80]. Une équipe italienne a mené des travaux originaux avec pour objectif de produire un granulat artificiel de faible densité à partir des MIDND pour une utilisation béton. Le MIDND est broyé à sec (<125µm) puis au moyen d'un granulateur, les fines ainsi obtenues sont transformées en agrégats de 5 à 20 mm par l'ajout d'eau et de liant (ciment de type CEM II/A-L 42.5R, chaux et/ou cendres volantes de centrales thermiques) [81].

Après deux ans de recherche, l'entreprise VALOMAC (SITA Belgique), a lancé en 2013 la fabrication de blocs de béton préfabriqués baptisés Valoblock® [82]. Il s'agit de blocs en béton empilables, de couleur rouge/rosé réalisés à partir de 70% de mâchefer, 25% de ciment et 5% d'addition.

La préparation des mâchefers s'étale sur 6 mois :

- ✓ 4 semaines de repos sur le site de préparation ;
- ✓ Criblage à 40mm et broyage de la fraction supérieure à 40 mm et réintroduction dans le circuit de traitement ;
- ✓ Broyage de la fraction inférieure à 40 mm et criblage à 20 mm ;
- ✓ Séparation des métaux ferreux par électro-aimants ;
- ✓ Séparation des non-ferreux par courant de Foucault ;
- ✓ Stockage à l'air pendant 18 semaines.

L'étape de traitement des mâchefers permet d'extraire 7% de ferreux, 2% de non-ferreux et 0,5% de plastiques retournant à l'incinérateur.

Les blocs ont subi des tests approfondis dans des laboratoires agréés, selon les normes techniques imposées par le Bureau fédéral de la Normalisation de Belgique : essais sur béton frais, détermination de la masse volumique, teneur en air et résistance à la compression, contrôle de la résistance au gel et aux agents chimiques de déverglaçage et résistance à la réaction alcali-silice. Le Valoblock® satisfait en outre aux exigences environnementales des Régions flamande et wallonne).

A priori, ce type de produit n'est pas encore commercialisé, l'entreprise utilise les premiers blocs pour son usage personnel ou celui de ses principaux clients. Les usages visés sont la mise en place rapide de murs sur chantier ou site industriel, la réalisation de délimitations pour voies de circulation, de logettes de stockage, etc...

Eurovia produit un béton de grave de mâchefers commercialisé sous le nom de Scorcan® spécifique au remblayage de tranchée. Il s'agit plus précisément d'un coulis permettant d'assurer la réalisation du lit de pose ainsi que l'enrobage continu et uniforme des canalisations. Son caractère autoplaçant et incompressible affranchit du compactage, opération souvent délicate en tranchée. La grave de mâchefers étant riche en fractions fines, elle est particulièrement adaptée à la production de coulis.

Les travaux sur l'incorporation des MIDND dans les bétons restent encore d'actualité [83]. Les enjeux sont liés à la maîtrise de la qualité du granulats de MIDND et de sa variabilité tant d'un point de vue environnemental que technique. Des étapes de prétraitement spécifiques apparaissent indispensables pour ce type de valorisation, tout l'enjeu étant de conserver un équilibre économique.

On notera que dans le projet de norme PR NF EN 12620, granulats pour béton, datant de juin 2011, les MIDND sont intégrés à la liste des matériaux sources pris en considération mais que des exigences complémentaires ont été identifiées en vue de leur inclusion.

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire d'un béton :

<b>Traitement préconisé</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Séparation poussée des métaux ferreux et non ferreux, tri des imbrûlés et maturation</li> <li>• Tri granulométrique, réalisation de fraction (sable, gravillon)</li> </ul>
<b>Pertinence technique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fortement liée aux étapes de préparation des mâchefers et à la qualité du tri des métaux</li> <li>• Formulation spécifique, plus adaptée à la préfabrication</li> <li>• Durabilité à étudier, notamment dans le cas de bétons armés</li> </ul>
<b>Pertinence économique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Idem filière technique routière</li> <li>• Plus adaptée aux filières intégrées (préfabrication proximité IME)</li> </ul>
<b>Volumes considérés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Marché plus limité que celui de la technique routière</li> <li>• Très liés à la qualité des bétons obtenus et les usages potentiels</li> </ul>
<b>Maturité de la filière</b>	Essais industriels
<b>Leviers</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Positionner les installations à proximité des plateformes</li> <li>• Maîtrise de la qualité des mâchefers et notamment du tri des non ferreux</li> <li>• Etude de durabilité (réactivité des verres, aluminium, corrosion des armatures...)</li> </ul>
<b>Freins</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durabilité des bétons</li> <li>• Faibles débouchés des produits non structuraux à durée de vie limitée</li> </ul>

Tableau 33 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire d'un béton

## 7.2 Céramique

La céramique pourrait être également une nouvelle voie de valorisation pour les mâchefers élaborés. Les céramiques sont des composés très hétérogènes et les mâchefers ont une composition proche du feldspath (composé de silice et d'alumine) ; ils pourraient donc remplacer ce composé dans la fabrication de la céramique.

Les mâchefers peuvent être incorporés dans diverses applications. Dans un premier temps, il nous faut expliquer les différentes familles de céramiques, les procédés de fabrication et faire le point sur les exemples d'introduction de mâchefers élaborés déjà réalisés.

### 7.2.1 Définition des céramiques

Les céramiques sont des matériaux inorganiques, composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures.

Généralement, elles sont caractérisées par des liaisons fortes de nature ionique ou covalente ce qui se traduit dans la pratique par :

- ✓ une très bonne tenue en température ;
- ✓ une excellente rigidité élastique ;
- ✓ une bonne résistance à la corrosion ;
- ✓ une bonne résistance à l'usure.

Ces caractéristiques peuvent être différentes d'une céramique à une autre. Il existe plusieurs types de classification :

- ✓ en fonction du procédé de fabrication ;
- ✓ en fonction de la température de fusion, de critères chimiques, de la microstructure...

Selon la norme européenne NF EN 14411, les carreaux céramiques sont classés selon leur procédé de fabrication (procédé par extrusion ou par pression) ou leur taux d'absorption d'humidité. De nombreuses études utilisent cette classification. [84]

Procédé de fabrication	Groupe I	Groupe II a	Groupe II b	Groupe III
Extrusion (A)	AI : %porosité < 3%	AII (a) : 3% < %porosité < 6%	AII (b) : 6% < %porosité < 10%	AIII : %porosité > 10%
Pressage (B)	BI : %porosité < 3%	BII (a) : 3% < %porosité < 6%	BII (b) : 6% < %porosité < 10%	BIII : %porosité > 10%

Tableau 34 : classification des céramiques de la norme NF EN 14411

Plus traditionnellement, les céramiques peuvent être classées selon leur température de fusion : [85]

- ✓ Haute fusion : de 1 289 à 1 390°C ;
- ✓ Moyenne fusion : de 1 090 à 1 260°C ;
- ✓ Basse fusion : de 870 à 1065°C ;
- ✓ Très basse fusion de 660 à 780°C.

Les céramiques peuvent également être classées selon plusieurs critères :

- ✓ La composition chimique:
  - Céramique feldspathiques (porcelaines, carreaux poreux) ;
  - Vitrocéramiques ;
  - Céramique hydrothermaux ;
  - Céramique alumineuses ;
  - Céramique à base d'oxyde de Zirconium ;
- ✓ La microstructure:
  - Matrice vitreuse avec charge dispersées ;
  - Matrice hautement voire totalement cristalline ;
  - Sans phase vitreuse ;
- ✓ Les procédés de mise en forme:
  - Avec armature métallique;
  - Sans armature métallique.

L'incorporation des mâchefers peut être envisagée dans plusieurs produits. Plusieurs études ont été réalisées et notamment sur les produits suivants :

- ✓ Les porcelaines sont caractérisées par une absorption d'humidité très faible et de hautes valeurs de densité et propriétés mécaniques. Elles sont composées de 25 à 50% de kaolin, de 50 à 60% de feldspath et de 5 à 10% de quartz. Elles appartiennent au groupe BI. [86]
- ✓ Les carreaux poreux, de moins bonne qualité, sont composés de 30 à 40% d'argile, de 20 à 50% de feldspath et de 10 à 15% de carbonate. [86]
- ✓ Les vitrocéramiques sont des matériaux mis en forme à l'état de verre qui subissent un traitement thermique de cristallisation volontaire, contrôlé et partiel. [85]

## 7.2.2 Procédé de Fabrication

La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont ensuite densifiées par un traitement thermique (le frittage).

### 7.2.2.1 Mise en forme [87]

Les procédés de mise en forme peuvent être classés en trois catégories :

- ✓ Procédés applicables aux matières grenues dit « procédé à sec » : compactage et façonnage sous forme de poudre dans le moule. Ce procédé est utilisé pour des pièces complexes.
- ✓ Procédés applicables aux pâtes plastiques : façonnage par extrusion de la pâte à travers une grille. Ce procédé est utilisé pour les briques.
- ✓ Procédés utilisant la barbotine : mélange à l'état liquide (barbotine), puis séchage dans un atomiseur. Ce procédé est utilisé pour les sanitaires.

Quel que soit le procédé de mise en forme, la matière est séchée pour extraire l'eau libre qui a servi au façonnage puis la matière est cuite.

### 7.2.2.2 Frittage [85]

Après la mise en forme, la céramique est frittée. En élevant la température juste en dessous de la température de fusion (aux environs de 940 à 980°C), le reste de l'eau est « évacué » puis la céramique devient élastique grâce à sa faible viscosité et deux phases se forment : une liquide et une phase cristalline, cette étape est caractérisée par des phénomènes de dissolution et de re-précipitation entre la phase liquide et les particules cristallines.

Au final, le produit obtenu est constitué de grosses particules (agglomération de petites particules), entraînant une diminution de la porosité.

L'étape finale consiste à recuire la céramique afin de fermer totalement les pores, de compresser les couches internes et d'obtenir une surface lisse et brillante.

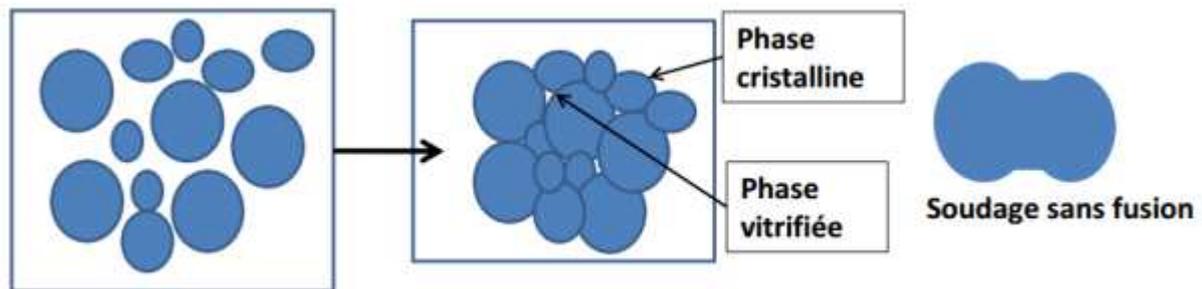


Figure 51 : Phénomène de frittage [87]

L'ajout de mâchefers élaborés pourra entraîner des modifications sur les propriétés mécaniques des céramiques et cela influera également sur le taux de porosité, les températures de cuisson, les contraintes internes et la microstructure de la céramique.

### 7.2.3 Etudes

Il existe plusieurs études concernant l'incorporation des mâchefers dans les céramiques. Les deux premières études présentées sont parmi les plus pertinentes et représentent un éventail de ce qui peut se faire avec les mâchefers sur des échantillons semi-industriels ou industriels.

#### 7.2.3.1 Incorporation dans de l'argile [88]

Une première étude datant de 2012 analyse l'utilisation des mâchefers dans les céramiques argileuses. Les carreaux de céramiques traditionnels sont essentiellement constitués d'argile, de silice et de feldspath.

Le feldspath devenant une ressource rare, il est peut-être économiquement intéressant de le remplacer par d'autres matériaux alternatifs comme les mâchefers. En les ajoutant, le mélange obtenu a d'autres caractéristiques telles qu'une viscosité et une température de frittage plus basse, et un pourcentage de phase vitreuse plus élevé diminuant la quantité de phases amorphes et améliorant ainsi ses propriétés mécaniques.

Pour former cette céramique, 60% de mâchefers et 40% d'argile réfractaire ont été mélangés.

## **Données**

Les mâchefers utilisés lors de l'étude sont épurés par différents procédés (maturation, criblage et lavage). Ils sont formés d'une phase siliceuse, riche en fer, en calcium et en oxydes d'aluminium. Deux types de mâchefers sont finalement utilisés :

- ✓ L : mâchefers ayant une granulométrie de 2 à 8 mm ;
- ✓ F : mâchefers ayant une granulométrie de 0 à 2 mm.

L'argile utilisée est composée de Kaolin (K).

Un premier lot de céramique a donc été fabriqué à partir de mâchefers fins et d'argile : CFK

Un deuxième lot a été fabriqué à partir de mâchefers de plus grandes granulométries et d'argile : CLK.

Ces céramiques ont été préparées par un procédé sec en broyant les mâchefers et l'argile ensemble. En ajoutant de l'eau, on arrive à moduler la pâte obtenue. Plusieurs températures de frittage ont été testées entre 1 100 et 1 240°C. Des échantillons semi-industriels ont été obtenus.

## **Résultats**

La composition de ces nouvelles céramiques se distingue de la composition des céramiques traditionnelles par leur faible quantité de silice et leur important pourcentage de calcium, de magnésium et de fer. Au niveau de leur composition minéralogique, les échantillons initiaux se composent de quartz, de kaolin, de calcite et d'akermanite. A 1 200 °C, les échantillons sont formés de quartz, de ghelenite et d'anorthite pour l'échantillon CFK et de quartz et d'anorthite pour l'échantillon CLK.

Cette différence peut entraîner une modification du matériau que ce soit au niveau mécanique ou caractéristique.

Au niveau de la porosité, elle est plus importante pour l'échantillon CLK (30 à 80 µm) que pour l'échantillon CFK (10 à 30 µm). Des pores de tailles réduites sont présents dans les deux échantillons, ce qui est rare dans les céramiques classiques. Cette réduction de taille permet une diminution d'absorption de l'eau.

Les deux échantillons peuvent être répertoriés dans le groupe BI ce qui suggère que le produit obtenu est de très bonne qualité. Ils possèdent également un bon coefficient d'expansion thermique permettant au matériau d'avoir une certaine élasticité et d'éviter les défauts de craquage lors du chauffage.

Des tests de lixiviation ont également été réalisés (référence les seuils réglementaires italiens). Les résultats montrent que la céramique forme une matrice siliceuse bloquant ainsi les métaux lourds. Le frittage est donc une excellente méthode pour bloquer tous les alcalins, métaux lourds et anions présents dans les mâchefers.

En conclusion de cette étude, les mâchefers peuvent être une excellente matière première dans les céramiques composées d'argile. Les phases cristallines obtenues ont permis de mettre en place une matrice  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  pouvant remplacer le feldspath. Le processus de fabrication est modifié par la présence de mâchefers mais les propriétés obtenues sont similaires à des céramiques traditionnelles et pourraient être classés dans la catégorie des céramiques de qualité : BI.

Aucune différence n'est à noter quant à l'utilisation des mâchefers en fonction de leur granulométrie. Les deux produits peuvent être utilisés.

### 7.2.3.2 Incorporation dans les céramiques composées de Silice. [86]

Cette étude de 2010 présente notamment l'intérêt d'utiliser des mâchefers vitrifiés et des mâchefers non vitrifiés pour un essai d'introduction dans une céramique à base de silice que ce soit dans la porcelaine ou dans les carreaux de céramiques.

#### Données

Les mâchefers incorporés sont des mâchefers non traités (U) ou vitrifiés (V). Concernant le prétraitement des mâchefers, les mâchefers U sont déferrailés, séchés et broyés afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 300  $\mu\text{m}$ . Les mâchefers vitrifiés (V) sont vitrifiés à 1 400 °C durant 1 heure. Ils ont servis à la réalisation d'un carreau de porcelaine et d'un carreau de céramique traditionnelle de qualité standard. Ces échantillons sont formés à l'échelle industrielle.

La porcelaine traditionnelle (P) est composée de 25 à 50% de kaolinite et d'argile, de 50 à 60% de feldspath et de 5 à 10% de quartz.

La céramique standard (M) est composée de 30 à 40% d'argile, de 20 à 50 % de feldspath et de 10 à 15% de carbonate.

5% de mâchefers U ont été ajoutés à la céramique simple, l'échantillon sera appelé M5U. Concernant la porcelaine, 4 échantillons ont été réalisés à l'aide de mâchefers vitrifiés et non vitrifiés :

- ✓ P2U : 2% de mâchefers non vitrifiés ont été ajoutés ;
- ✓ P5U : 5% de mâchefers non vitrifiés ont été ajoutés ;
- ✓ P5V : 5% de mâchefers vitrifiés ont été ajoutés ;
- ✓ P10V : 10% de mâchefers vitrifiés ont été ajoutés.

Les échantillons préparés ont été réalisés en broyant les mâchefers et les carreaux. La poudre est ensuite séchée dans un four à 110 °C. La granulométrie de la poudre est de 125  $\mu\text{m}$ . La poudre est ensuite compressée pour former un disque.

Pour la céramique standard, le frittage a été réalisé à trois températures : 1 100, 1 120 et 1 140°C. Pour la porcelaine, le frittage a été réalisé à quatre températures : 1 120, 1 140, 1 160 et 1 180°C.

#### Résultats :

Concernant la composition chimique, les mâchefers U et V sont composés de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de CaO ainsi que d'oxydes alcalins. Les spectres XRD montrent que les mâchefers U sont composés de minéraux tels que du quartz ( $\text{SiO}_2$ ), de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de gehlenite ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ ), d'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) et de traces de gypses ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). La présence d'anorthite révèle une cristallisation plus importante car sa présence est due à la recristallisation du quartz durant le procédé de frittage et sa cristallisation continue durant le refroidissement.

Mais quelles propriétés peuvent apporter à la céramique une cristallisation plus importante ? La céramique peut être plus rigide mais cela peut également apporter une certaine fragilité en cas de choc (risque de cassure).

Les mâchefers vitrifiés V sont quant à eux totalement amorphes.

Après analyses des lixiviats, les mâchefers U relarguent des métaux lourds avec essentiellement du Pb, du Cu et du Mn. Les mâchefers vitrifiés grâce à leur structure amorphe, fixent les métaux et en relarguent en quantité plus faible. Cependant, ces matériaux ne sont pas considérés comme inertes car ils causent des dépassements de seuils réglementaires en Pb et Cu au sens de la réglementation italienne.

En conclusion pour l'ajout de mâchefers dans de la céramique standard, peu de changements ont été remarqués. Une légère augmentation de CaO entraîne une diminution de SiO<sub>2</sub> et une diminution de quartz. Au niveau des caractéristiques, l'absorption de l'eau suit la même tendance que la céramique naturelle, elle est supérieure à 10%, la classant dans le groupe BIII de la norme NF EN 14411. L'accumulation d'eau à l'intérieur de la matrice, peut entraîner une porosité importante et un risque de fragilisation importante. Les résultats concernant la porosité ouverte, donnent des valeurs semblables pour les deux produits, ce qui implique les mêmes caractéristiques du matériau au niveau solidité. Au niveau composition minéralogique, les deux produits sont constitués de quartz, de plagioclase, d'anorthoclase et de phase vitreuse dans les mêmes proportions. Cette composition est due à l'ajout des matières premières dans les deux matériaux avec ou sans mâchefers.

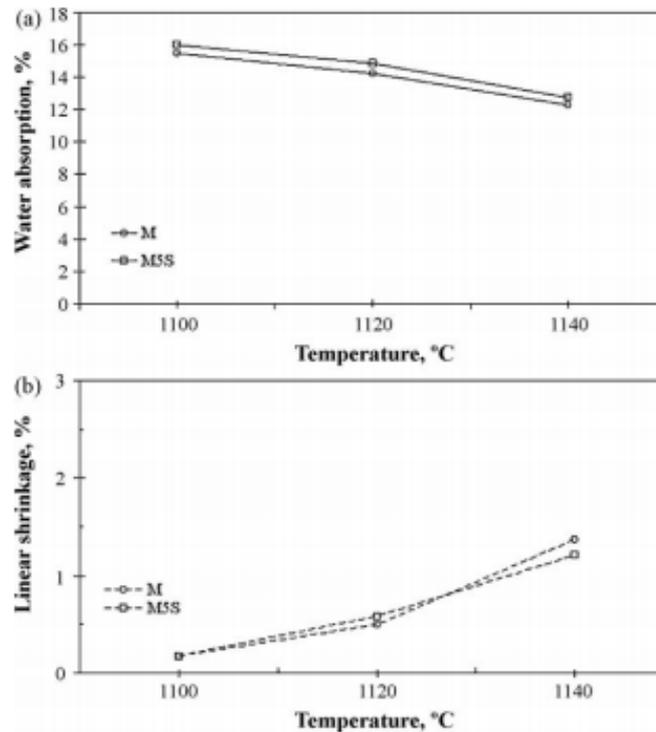


Figure 52 : Evolution du taux d'humidité absorbé et du retrait linéaire dans la céramique standard (M) et dans la céramique modifiée (M5U)

Pour le cas de la porcelaine, un ajout de 2 et 5% de mâchefers à la place du feldspath provoque certains changements du point de vue chimique : une augmentation progressive de CaO est observée ainsi qu'une diminution de SiO<sub>2</sub> et une augmentation d'oxydes chromophores (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>). Les profils d'absorption d'eau et de retrait linéaire varient en fonction de l'ajout de mâchefers U ou V. Avec des mâchefers vitrifiés, cela provoque une porosité quasi nulle dès 1140°C au lieu de 1160°C (température de frittage traditionnelle pour la porcelaine sans ajout de mâchefers). Ainsi, l'incorporation de mâchefers V permet une légère diminution de température ce qui peut entraîner une économie d'énergie sur le processus de frittage. L'ajout de mâchefers U est moins efficace, la porosité à 1040°C étant supérieure à celle obtenue pour la porcelaine traditionnelle sans ajout de mâchefers car une plus grande quantité d'eau reste dans la céramique jusqu'à 1160°C. Le processus est de moins en moins optimisé lorsqu'on ajoute des mâchefers U. Donc cette solution n'est pas rentable d'un point de vue énergétique.

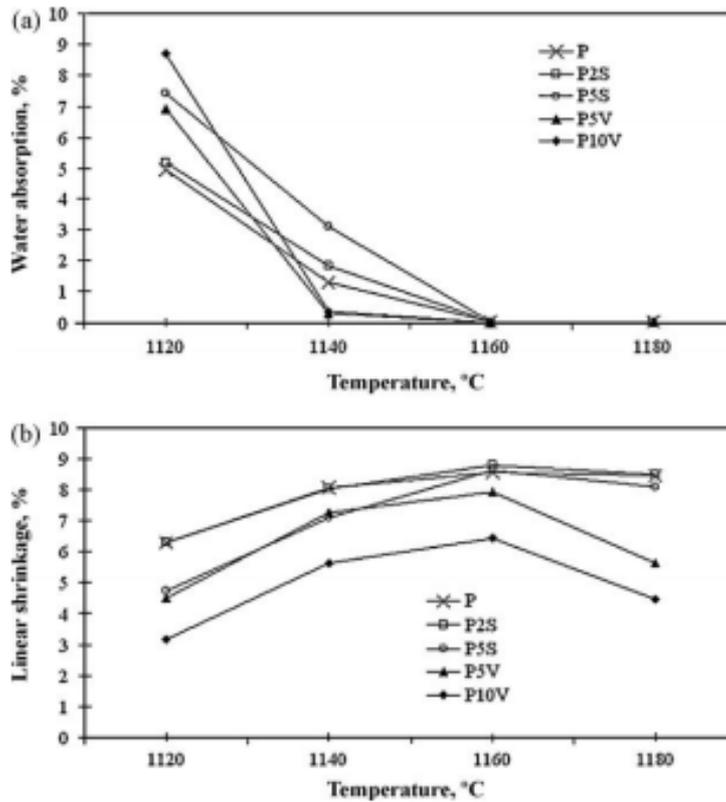


Figure 53 : Evolution du taux d'humidité absorbé et du retrait linéaire dans la porcelaine (P) et dans tous les autres échantillons réalisés : P2U, P5U, P5V et P10V.

Au niveau de la porosité, avec les mâchefers vitrifiés la porosité augmente à cause du phénomène de vitrification qui bloque les bulles d'air durant le chauffage dans la matrice vitrifiée des mâchefers. Cela peut entraîner davantage de fragilités dans le matériau final.

Pour la cristallographie, l'ajout de mâchefers U et V paraît faire augmenter la cristallisation de la céramique en augmentant la quantité de plagioclase (dû à l'augmentation du CaO).

Au niveau des analyses de lixiviats, qui ont été réalisées sur les céramiques selon la méthodologie italienne de la norme UNI 10802, les tests montrent, pour des résidus monolithique et granuleux, qu'au-delà de 1 000°C, le développement de la matrice siliceuse bloque les éléments potentiellement dangereux. Ces matériaux peuvent être classifiés comme inertes car le relargage de métaux lourds est très faible.

En conclusion de cette étude, l'intégration de mâchefers vitrifiés ou non dans de la céramique est techniquement faisable. Pour le carreau de céramique standard, l'ajout de 5% de mâchefers ne modifie pas significativement le produit. L'ajout de mâchefers vitrifiés permet une meilleure cristallisation mais aide également à l'optimisation du processus de frittage en diminuant légèrement la température (de 20°C). Les mâchefers vitrifiés ou non peuvent donc être utilisés en industrie céramique sans contrainte particulière dans l'incorporation de carreaux industriels standard et de carreaux de porcelaine.

### 7.2.3.3 Incorporation dans de la vitrocéramique. [89] [90] [91]

Des études montrent que les mâchefers peuvent être également utilisés dans les vitrocéramiques en les ajoutant avec divers composés (cendres de chaudières, déchets aluminiums). Des mâchefers vitrifiés ont même été utilisés. Cependant seules des analyses à l'échelle laboratoire ont été menées. Ces études montrent la faisabilité technique d'introduction de mâchefers vitrifiés ou non dans la vitrocéramique mais uniquement à l'échelle du laboratoire.

Aucune étude n'a été trouvée sur des utilisations industrielles mais dans tous les cas, la production annuelle de vitrocéramique étant vraiment faible en France, ceci ne sera pas la meilleure des pistes à envisager pour la valorisation des mâchefers dans les céramiques.

### 7.2.4 Synthèse

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire des céramiques :

<b>Traitement préconisé</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Séparation des métaux ferreux et non ferreux</li><li>• Tri granulométrique (&lt; 8 mm)</li></ul>
<b>Pertinence technique</b>	Bonne notamment pour les carreaux de céramique standard
<b>Pertinence économique</b>	Peu pertinent au vu des volumes considérés
<b>Volumes considérés</b>	Insuffisants pour développer une filière rentable (136 000 t/an de MIDND au maximum en considérant une application maximale dans tous les types de céramiques)
<b>Maturité de la filière</b>	R&D
<b>Leviers</b>	-
<b>Freins</b>	Absence de cadre réglementaire

Tableau 35 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme constituant secondaire des céramiques

### 7.2.5 Conclusion

Bien que les résultats paraissent concluants concernant l'incorporation de mâchefers dans de la céramique argileuse ou feldspathique, cette faisabilité au niveau technique s'oppose à la faisabilité du point de vue économique.

En effet, les tonnages des céramiques produits en France sont faibles par rapport au tonnage de mâchefers produits annuellement. Environ 733 000 tonnes de céramiques ont été produites au total en 2012. Sur ce tonnage, seulement 680 000 tonnes pourraient être utilisées pour la valorisation des mâchefers (matériaux réfractaires, carreaux, porcelaine et poteries).

Selon le responsable environnement de la société SFC (Société Française des Céramiques) que nous avons pu contacter (Monsieur Pillet) jusqu'à 20% de mâchefers pourraient être introduits dans ce genre de produits soit au maximum environ 136 000 tonnes chaque année. Ce tonnage reste très faible par rapport au 3 millions de tonnes de mâchefers produits annuellement.

De plus, des échantillons ont été réalisés à partir du procédé industriel de fabrication des céramiques mais aucune étude ne montre une incorporation de mâchefers totale sur tout un procédé, en effet les échantillons analysés ont été seulement testés sur quelques grammes de céramiques. Il faudrait donc tester ultérieurement l'incorporation de mâchefers sur un plus grand tonnage.

### 7.3 Biogaz

L'épuration des biogaz d'ISD peut également être une voie de valorisation. Actuellement, ce gaz qui est produit par la fermentation de matières organiques animales ou végétales dans des conditions anaérobies est souvent valorisé dans diverses applications :

- ✓ Production de chaleur seule (apport de chaleur dans les digesteurs ou en ISDND) ;
- ✓ Production d'électricité seule ;
- ✓ Cogénération ;
- ✓ Trigénération ;
- ✓ Injection de biogaz dans les réseaux de gaz naturels ;
- ✓ Carburant automobile.

Le principal problème de cette nouvelle énergie renouvelable est l'épuration qu'elle doit subir avant utilisation du fait de sa composition. Un des traitements qui pourrait être réalisé, est l'adsorption par des mâchefers [92].

#### 7.3.1 Composition du biogaz [92]

Le biogaz est composé essentiellement de méthane (CH<sub>4</sub>), de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et en faibles proportions d'azote, d'oxygène et d'eau. Le tableau suivant précise ce point :

Composé	Concentration	Caractéristiques	
		+	-
Méthane (CH <sub>4</sub> )	45 à 65 %	Combustible	Effet de serre
Gaz carbonique (CO <sub>2</sub> )	25 à 45 %		Effet de serre
Hydrogène sulfuré (H <sub>2</sub> S)	0 - 2000 ppm		Odorant/corrosif
Composés halogénés	< 300 ppm		Odorants/effet de serre
Azote ammoniacal	< 20 ppm		Odorants
Eau (H <sub>2</sub> O)	Saturé en eau en sortie de puits de captage (≈ 6 % après séchage)		
O <sub>2</sub>	≈ 2 %		
Hydrocarbures	< 0,2 %		Odorants
Mercaptans	traces		Odorants/Corrosifs

Tableau 36 : composition moyenne des biogaz d'ISDND et les caractéristiques de ses composés. [5]

Le méthane étant un composé provoquant un effet de serre (21 fois plus puissant que le dioxyde de carbone), la récupération du biogaz d'installation de stockage est obligatoire suivant l'article 19 de l'arrêté du 9 septembre 1997. S'il n'est pas valorisé, le biogaz est détruit par torchère qui le transforme en dioxyde de carbone neutre. La valorisation du biogaz d'ISD est plus particulièrement intéressante car la formation de méthane est importante alors que les teneurs en sulfure d'hydrogène sont généralement assez faibles. Si nécessaire un traitement du H<sub>2</sub>S peut être mis en place mais ce point peut avoir un impact important sur les coûts.

### 7.3.2 Epuration des biogaz [92]

Plusieurs traitements existent pour éliminer les composés parasites du biogaz.

Selon les effets négatifs de certains composés, les besoins en épuration ne sont pas les mêmes en fonction de la valorisation : [5]

- ✓ Pour une valorisation thermique, l'eau et éventuellement le sulfure d'hydrogène doivent être éliminés ;
- ✓ Pour une valorisation énergétique (électricité, cogénération), l'eau, le soufre et éventuellement les composés organo-halogénés et siliciés doivent être éliminés ;
- ✓ Pour une utilisation comme carburant, l'eau, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de carbone, les siloxanes, et éventuellement les métaux et les organo-halogénés doivent être éliminés ;
- ✓ Pour la réinjection du biogaz dans les réseaux, l'eau, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de carbone, les siloxanes et éventuellement les composés organo-halogénés, les métaux et l'oxygène doivent être enlevés.

Les principaux traitements du biogaz sont : [92]

- ✓ *La condensation par cryogénie* : cette méthode repose sur l'abaissement des pressions de vapeur des composés volatils en fonction de la diminution de température. A une température donnée, les composés ayant un point de rosée inférieur se verront condensés. Elle permet la condensation d'eau et des COV.
- ✓ *L'absorption (gaz-liquide)* : c'est un phénomène physique ou chimique lorsque des atomes, ions ou molécules pénètrent dans une autre phase. Les solutés sont fixés dans le volume de cette nouvelle phase. Les facteurs jouant sur la qualité de l'absorption sont le temps de contact entre les deux phases et la capacité d'évaporation du solvant. Deux absorptions existent : physique et chimique.  
L'absorption physique ne modifie pas la nature du soluté. Cette méthode est employée par exemple, avec un lavage à l'eau du biogaz à contre-courant. Cela élimine le CO<sub>2</sub> et les H<sub>2</sub>S qui se dissolvent dans l'eau.  
Dans l'absorption chimique, le gaz réagit chimiquement avec le solvant utilisé. Cela permet d'augmenter la vitesse d'absorption. Cette réaction peut être réversible ou non. Il faudra bien veiller à choisir le solvant adapté afin de pouvoir réaliser une régénération du solvant.

Cette méthode permet de réaliser l'élimination de H<sub>2</sub>S dans le biogaz en transformant ce composé en soufre élémentaire. Pour exemple, les solvants utilisés sont des solutions alcalines ou de soude.

- ✓ *L'adsorption (gaz-solide)* : cette méthode consiste à ce que des molécules d'un fluide (adsorbat) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant). Deux adsorptions existent : la physisorption et la chimisorption. La première méthode étant réversible, la deuxième irréversible. Généralement, l'adsorbant le plus utilisé pour le biogaz est le charbon actif. Des systèmes sont mis en place dans lesquels, le charbon actif est placé dans deux silos, l'un dédié au traitement, l'autre à la régénération du charbon. Les noms de ces procédés sont le Pressure Swing Adsorption (PSA) et le Temperature Swing Adsorption (TSA). Leurs principes reposent sur les capacités des adsorbants à être plus efficace à haute pression et basse température et à être régénérer dans les conditions inverses. Ces procédés sont essentiellement utilisés pour l'adsorption de H<sub>2</sub>S et des COV.

Enfin, d'autres méthodes existent également comme la biofiltration utilisée pour traiter H<sub>2</sub>S et les CO [93], la membrane à perméation pour épurer le CO<sub>2</sub> et l'oxydation pour traiter les COV.

### 7.3.3 Potentiel d'épuration du biogaz par les mâchefers

Une étude menée par le Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels de l'INSA de Lyon pour le compte de NOVERGIE [5] a permis :

- ✓ de s'assurer de l'aptitude physico-chimique des mâchefers à interagir avec certains des constituants indésirables des biogaz ;
- ✓ de quantifier ce potentiel épuratoire ;
- ✓ d'établir une première estimation du dimensionnement d'une mise en œuvre d'un procédé à l'échelle industrielle.

Une installation pilote a été mise en œuvre sur le site de Roche-la-Molière dans la Loire (42). Un piquage a été réalisé sur l'installation de récupération du biogaz et une colonne d'adsorption a été installée.

Le mâchefer utilisé (MIOM) provenait de l'UIOM de Rillieux-la-Pape dans le Rhône (69) et son humidité a été ramenée à 15% (valeur considérée comme moyenne).

### 7.3.4 Aptitude épuratoire physico-chimique

Parmi les éléments induisant une gêne, on trouve les composés soufrés et notamment l'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) ainsi que les mercaptans (malodorants et toxiques).

L'étude a montré que 1 kg de mâchefers (à 15% d'humidité) absorbe l'équivalent de tout le sulfure d'hydrogène contenu dans environ 19 à 20 Nm<sup>3</sup> de biogaz (à 100 ppm V).

Dans le cas des mercaptans, l'analyse est plus délicate car il apparaît que les différents types de mercaptans réagissent différemment avec le mâchefer.

Par exemple, le méthylmercaptan (CH<sub>3</sub>-SH) est capté entre 50 et 60% alors que le diméthylmercaptan (CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>3</sub>) n'est capté qu'aux environs de 20% (dans les conditions de l'expérience).

L'étude a également montré :

- ✓ l'amélioration du potentiel d'épuration des composés soufrés dans le cas d'un mélange mâchefers/coke (à 10% de coke) ;
- ✓ un potentiel d'épuration très variable pour les COV (bon pour les alcools et les cétones, faible pour les composés organiques chlorés, nul pour les alcanes).

Afin de s'assurer de l'efficacité de l'adsorption, l'étude a réalisé différentes manipulations afin de préciser, parmi les composants retenus par les MIOM, ceux qui étaient susceptibles d'être désorbés à une température inférieure à 50°C (conditions atteignables dans une ISD).

Il ressort de cette partie de l'étude que :

- ✓ les composés soufrés ne sont pas désorbés ;
- ✓ certains COV sont relargués mais à de très faibles concentrations (à la limite de sensibilité des chromatographes utilisés).

### 7.3.5 Applications

Les mâchefers peuvent être utilisés comme matériau filtrant sous différentes formes et notamment utilisés comme :

- ✓ couverture des ISD ;
- ✓ élément de process.

#### 7.3.5.1 Couverture des ISD

##### Rappel sur les ISD

Les installations de stockage :

- ✓ sont implantées dans un contexte géologique et hydrogéologique favorable (type de sol, inclinaison du terrain...) présentant une barrière sécurité passive efficace (perméabilité inférieure à  $10^{-9}$  m/s sur au moins un mètre et inférieure à  $10^{-6}$  m/s sur au moins cinq mètres) ;
- ✓ sont protégées par une barrière de sécurité active constituée par une géomembrane surmontée d'une couche de drainage (épaisseur supérieure à 30 cm) ;
- ✓ sont exploitées par casiers, eux-mêmes éventuellement subdivisés en alvéoles de 2 000 à 5 000 m<sup>2</sup> ;
- ✓ sont équipées d'un réseau de drains permettant l'évacuation des lixiviats vers un collecteur principal ainsi que d'une installation de stockage et de traitement de ces lixiviats ;
- ✓ sont équipées d'un réseau de drains permettant la captation du biogaz (pour mémoire, une tonne d'ordures ménagères permet de produire environ 150 m<sup>3</sup> de biogaz) et éventuellement d'installation de valorisation de ce biogaz (moteurs...).

Les déchets sont stockés en couches successives couvertes de matériels de recouvrement (terre, argile...) tous les 1 à 2 m et compactées de manière régulière. La hauteur totale de couche peut atteindre environ 20 m.

### **Dimensionnement théorique pour une alvéole « test » :**

Sur la base des taux de captation mis en évidence lors de la première partie de l'étude [5], il a été proposé un modèle de mise en œuvre d'une installation pilote sur une alvéole (3 500 m<sup>2</sup>) afin de permettre de valider les résultats obtenus. L'étude préconise d'isoler cette alvéole « test », notamment en ce qui concerne la récupération des lixiviats, afin de contrôler au mieux les opérations et les différentes interactions. L'opération et la comparaison avec une alvéole « témoin » permettra de confirmer l'épuration effective du gaz mais également, de s'assurer que la charge filtrante ne perturbe pas le processus biologique de dégradation des déchets, ni la qualité des lixiviats. Cette installation reste à mettre en œuvre.

Ces estimations sont résumées dans le tableau suivant :

	Sans drains horizontaux	Avec drains horizontaux
Hauteur de la couche de MIOM (pré-dimensionnée pour capter 100% des composés soufrés)	20 cm	20 cm et 20 cm autour des drains horizontaux
Quantité de MIOM par m <sup>2</sup> de surface de déchets recouverts	≈ 300 kg/m <sup>2</sup>	≈ 300 à 310 kg/m <sup>2</sup>
Rythme d'approvisionnement de MIOM pour traiter 1 couche d'OM de 3 500 m <sup>2</sup>	1 050 t (1 mois sur 2)	1 050 à 1 085 t (1 mois sur 2)
Quantité de MIOM nécessaire pour traiter une alvéole de 10 couches d'OM	10 500 t sur 20 mois	10 500 à 10 850 t sur 20 mois

Tableau 37 : pré-dimensionnement d'une alvéole « test » [5]

### **Mise en œuvre sur le terrain**

Selon les informations recueillies auprès de certains exploitants d'ISD, il existe des études en cours sur l'utilisation de mâchefers dans leurs centres de stockage, notamment pour participer à une première épuration du biogaz. En effet, comme vu ci-dessus, les mâchefers disposent d'un pouvoir d'adsorption notamment pour les composés soufrés.

A ce jour, ces exploitants ne souhaitent pas donner d'informations précises quant à la quantité de mâchefers à utiliser ou à leur répartition. Une nouvelle thèse est actuellement en cours sur le sujet à l'INSA de Lyon.

## Synthèse

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme couche filtrante dans les ISD :

<b>Traitement préconisé</b>	Minimum
<b>Pertinence technique</b>	Bonne notamment pour le traitement des composés soufrés du biogaz
<b>Pertinence économique</b>	Bonne mais variable selon les régions
<b>Volumes considérés</b>	Importants (très gros volumes)
<b>Maturité de la filière</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Essais pilotes</li><li>• En cours de développement</li></ul>
<b>Leviers</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Possibilité d'utiliser des mâchefers non valorisable à ce jour en technique routière</li><li>• Proximité des UIDND et des ISD</li></ul>
<b>Freins</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Eloignement des UIDND et des ISD</li><li>• Prix des mâchefers</li></ul>

Tableau 38 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme couche filtrante dans les ISD

### 7.3.5.2 Enceinte filtrante

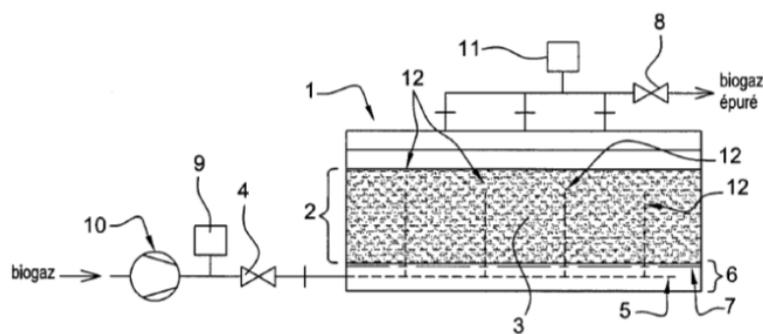
Des études ont été réalisées pour utiliser les mâchefers comme matériau filtrant et des brevets ont même été déposés

Selon le brevet déposé pour le compte de SITA Bioénergies [94], l'existence d'un tel procédé se justifie par la nécessité de disposer d'installation fixe ou mobile utilisable sur des champs d'application moins restreint que sur les ISD.

Les mâchefers sont placés dans une enceinte étanche sur des supports qui peuvent être fixes ou en mouvement. Cette enceinte est alimentée en biogaz à un ou plusieurs niveaux. La répartition du biogaz dans la charge filtrante peut être assurée par des moyens de circulation adaptés.

Selon les auteurs, des produits de charge ou additifs (de manière optimale avec moins de 20% en poids) peuvent être mélangés aux mâchefers en vue d'optimiser la capacité de filtration (amélioration de la porosité, de l'aération de la charge, des propriétés mécaniques ou chimiques de la charge traitante...).

La figure suivante présente un exemple de filtre :



Avec :

1	Enceinte étanche	7	Grille support
2	Charge traitante	8	Vanne de sortie du biogaz épuré
3	Mâchefer	9	Pressostat
4	Vanne d'alimentation	10	Compresseur
5	Rampe de dispersion	11	Pressostat
6	Espace vide sous la charge	12	Tubes de distribution

Figure 54 : Exemple d'installation de filtration du biogaz

La figure suivante présente le débit de biogaz (en Nm<sup>3</sup>/h) et le taux d'abattement (en %) en fonction du temps (en jours) :

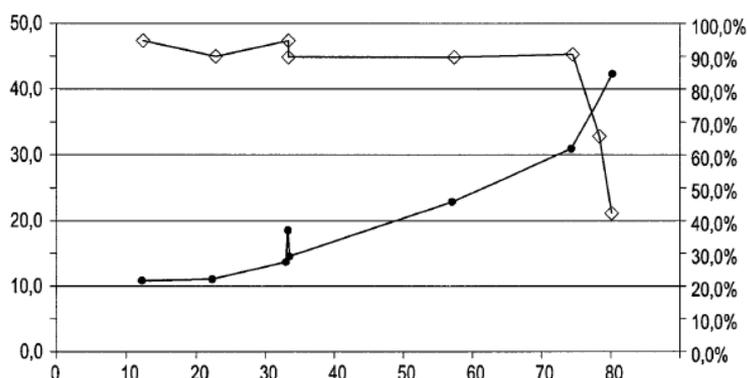


Figure 55 : débit de biogaz (en Nm<sup>3</sup>/h) et taux d'abattement (en %) en fonction du temps (en jours)

Les auteurs indiquent que la capacité d'abattement peut être de l'ordre de 90% en 80 jours ce qui est assez cohérent avec les éléments issus de la thèse citée précédemment [5].

La question de la destination des mâchefers saturés en éléments polluants n'est pas évoquée dans les documents étudiés mais il est probable que la seule voie de traitement soit l'élimination en ISDD (au vu des polluants absorbés) mais ce point nécessitera des études détaillées.

### Synthèse

Le tableau suivant présente la synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme enceinte filtrante :

<b>Traitement préconisé</b>	Minimum (élimination des métaux, granulométrie entre 0 et 40 mm, humidité inférieure à 30%)
<b>Pertinence technique</b>	Bonne notamment pour le traitement des composés soufrés du biogaz
<b>Pertinence économique</b>	A étudier en fonction du coût de l'élimination des mâchefers saturés
<b>Volumes considérés</b>	Difficile à préciser à ce stade d'avancement
<b>Maturité de la filière</b>	En cours de développement
<b>Leviers</b>	Possibilité d'utiliser des mâchefers non valorisable à ce jour en technique routière
<b>Freins</b>	Elimination des mâchefers saturés

Tableau 39 : synthèse de la filière de valorisation des mâchefers comme enceinte filtrante

## 8 CONCLUSION

En France, la valorisation des mâchefers, jusqu'alors soumise à la Circulaire du 09 mai 1994, est désormais cadrée par l'Arrêté Ministériel du 18 novembre 2011 (applicable depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2012) relatif au recyclage en technique routière des Mâchefers d'Incinération de Déchets Non Dangereux (MIDND).

Cette évolution n'a que très peu d'impact sur le flux valorisé (passage de 83% à 81%) selon le rapport d'enquête du CEREMA de juillet 2014 sur la gestion des MIDND.

Par contre selon les informations recueillies auprès des opérateurs, plus de difficultés sont rencontrées pour trouver les débouchés ; il semble notamment que les distances parcourues pour réaliser la valorisation en techniques routières aient tendance à augmenter.

Quand on examine les différents paramètres pouvant affecter la qualité des mâchefers (composition des déchets (liée à la zone géographique, à la saisonnalité, à la collecte sélective...), type de four et de mode d'extraction...), on peut constater une influence certaine mais au vu du nombre de paramètres variant en même temps (avec des effets très différents), il est difficile de quantifier cet impact d'autant plus que la composition des déchets est « bornée » de par leur définition et que les paramètres de conduite (préparation des entrants, injection d'air, temps de séjour, température...) permettent de lisser ces impacts.

Par contre lorsqu'on s'intéresse de manière plus précise à l'évolution de tel ou composant on peut faire apparaître des interactions plus précises. On notera notamment que les leviers concernant les teneurs en dioxines et en matière organique sont plutôt à rechercher au niveau de la conduite du four alors que les variabilités des teneurs en sulfates et en antimoine sont probablement plutôt liés à celle des déchets entrants.

La voie de valorisation autorisée actuellement en France est la technique routière.

Les traitements appliqués à la préparation de la grave de mâchefers pour cette voie de valorisation sont de plus en plus complets et structurés avec notamment une optimisation de la séparation des métaux ferreux et non ferreux qui joue également un rôle de soutien économique à la filière.

Ce soutien est nécessaire car la concurrence des granulats naturels (entre 6 et 10 €/t) et des autres matériaux recyclés (moins de 3 €/t) est de plus en plus importante.

L'étude a par ailleurs mis en évidence que l'implication forte dans la promotion de la filière par les collectivités locales avait un impact notable (ex : Savoie Déchet, Reims Métropole...). L'incitation des pouvoirs publics semble donc être un levier pertinent pour soutenir la valorisation en technique routière (préconisation de l'utilisation de la grave de mâchefers dans les cahiers des charges, intégration à l'échelle locale des mâchefers dans les réflexions actuelles d'économie circulaire...).

Outre les procédés classiques actuellement largement répandus en France et en Europe (maturation, criblage, séparation des métaux...), plusieurs autres types de traitement ont été identifiés :

- le refroidissement à l'air ;
- la vitrification ;
- la carbonatation accélérée ;
- le traitement humide.

Dans le contexte français, certains types de traitement (refroidissement à l'air et vitrification) paraissent difficiles à mettre en œuvre pour les installations existantes. En effet, la mise en place de ces traitements ne peut s'envisager que dans le cadre d'une réflexion globale de la gestion des déchets (le refroidissement à l'air nécessite une importante surface au sol et génère de la poussière ; la vitrification est un procédé énergivore pour lequel une réflexion spécifique doit être engagée...). Pour la carbonatation accélérée, l'intérêt se situe dans le raccourcissement du temps de maturation mais également dans la possibilité de captation d'une partie du CO<sub>2</sub> des fumées d'incinération (moins de 1% du CO<sub>2</sub>) mais au stade actuel du développement des technologies, cet usage limite la valorisation des MIDND par la suite.

Pour le traitement humide, la problématique est quant à elle liée au traitement des eaux.

L'évolution des traitements des mâchefers peut par ailleurs être un moyen d'intéresser d'autres filières de valorisation. Les principales filières identifiées sont les suivantes :

- valorisation comme matière première en cimenterie ;
- valorisation comme constituant secondaire des ciments ;
- valorisation comme granulats pour bétons ;
- valorisation comme constituant secondaire des céramiques ;
- valorisation comme matériau filtrant notamment pour le biogaz des ISD.

L'incorporation des MIDND au cru de cimenterie doit être considérée sous deux angles : la valorisation dans les cimenteries actuellement en fonctionnement et la mise en œuvre d'un procédé spécifique conçu pour l'utilisation des MIDND. Dans le premier cas, les taux d'incorporation des MIDND sont limités et les contraintes de préparation et de contrôle des MIDND en amont semblent lourdes en regard des bénéfices. Dans le second cas, le procédé étant mis au point pour favoriser l'utilisation des MIDND, les taux d'incorporation attendus sont beaucoup plus importants et la production de ciment devient un atout financier. Ce type d'installation ne peut s'envisager que dans une réflexion globale de gestion des déchets incluant la technique d'incinération. On notera également que le refroidissement à l'air apparaît plus favorable pour ce type de valorisation.

Les travaux réalisés sur l'utilisation des MIDND comme constituant secondaire des ciments n'ont pas permis de déceler d'atouts particuliers des mâchefers pour ce type d'application, leur pouvoir pouzzolanique semble très faible. Par ailleurs, ce type de valorisation nécessite forcément un séchage et un broyage poussé, rendant la filière économiquement défavorable. Dans ce cas encore, un refroidissement à l'air apparaîtrait plus approprié à la filière.

Le potentiel d'utilisation des MIDND comme granulats pour bétons est très lié à la qualité du traitement amont notamment en termes de tri des métaux. Des solutions industrielles commencent à voir le jour sur des applications de niche de type coulis de remblayage ou bloc de béton pour installations provisoires. Cette voie de valorisation ne semble envisageable qu'en considérant et maîtrisant la filière dans son ensemble jusqu'au produit fini (béton, coulis, etc...). Les enjeux sont doubles : l'aspect économique (coûts de production, marché pour ce type de produits...) et la durabilité des matériaux ainsi générés.

L'utilisation des mâchefers comme constituant secondaire des céramiques, de par les faibles quantités potentiellement concernées (moins de 150 000 t/an de mâchefers) rendent cette filière économiquement peu pertinente même si les essais industriels réalisés sont techniquement intéressants.

L'utilisation des mâchefers matériau filtrant pour le biogaz produit par les ISD est techniquement pertinente de par la bonne capacité des mâchefers à adsorber les composés soufrés et une partie des mercaptans (éléments problématiques pour la valorisation du biogaz et pouvant potentiellement induire une gêne olfactive pour le voisinage). Comme matériau de couverture (couches filtrantes), la pertinence économique peut être très variable selon les régions et notamment en fonction de la proximité entre les différents sites concernés. Comme matériau d'enceintes filtrantes (mobiles ou fixes), la pertinence économique est surtout liée au coût d'évacuation finale des mâchefers saturés mais elle dépend également de la proximité entre les différents sites concernés.

L'évolution de la réglementation française, par la promulgation d'un Arrêté Ministériel, constitue un net progrès. Malgré cela, il apparaît que la filière de valorisation de la grave de mâchefers actuellement préconisée (utilisation en techniques routières) reste économiquement difficilement rentable (concurrence des autres matériaux, naturels ou recyclés ; éloignement entre les sites de production de la grave et les sites d'utilisation ; contraintes de suivi...).

Des discussions entre les principaux acteurs de la filière (administrations, producteurs, exploitants, utilisateurs) sont toujours en cours afin de tenter d'optimiser ce mode de valorisation en améliorant la communication (sur la qualité du matériau et ses propriétés techniques ; sur la pertinence de réutilisation de matériau produit localement dans le cadre de la politique actuelle d'économie circulaire ; sur la pertinence de la promotion du matériau dans les cahiers des charges...) et en proposant des élargissements du périmètre concerné par son utilisation.

En s'appuyant sur des expériences locales ainsi que sur les techniques utilisées par nos voisins européens, ce présent document recense également les principales pistes de valorisation qui pourraient être envisagées dans le futur ainsi que des modes de traitements différents.

## SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] AMORCE, «Etats des lieux de la gestion des mâchefers en France, DT50,» 2012.
- [2] ADEME, *ITOM: Les installations de traitement des ordures ménagères en France*, 2010.
- [3] SETRA, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière: les mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND), 2012.
- [4] P. Pantione et E. Autret, *Mâchefers d'incinération des ordures ménagères*, ADEME/BRGM, DUNOD, 2008.
- [5] D. RADU TIRNOVEANU, «Etudes des propriétés épuratoires des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères et de leur mise en oeuvre,» INSA Lyon, 2004.
- [6] Code de l'Environnement, *Article R. 541-8 (Annexe 2)*, 2011.
- [7] D. J.-P. B. & D. E. A. V. B. -. CEWEP, «Recycling potentials of MSWI bottom ash,» Brussels, 25 septembre 2014.
- [8] O. GUIBAULT, *Gestion comparée des mâchefers au Québec et dans d'autres juridictions*, Université de Sherbrooke, 2013, pp. 24-33.
- [9] COVADE (Coopération Valorisation Déchets), *Etats des lieux mâchefers*, 2012.
- [10] Green Deal, *Accord de valorisation durable des mâchefers issus de la production d'énergie par incinération des déchets*.
- [11] SVDU , *Protocole technique pour la détermination du potentiel polluant des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères*, 2000, p. 6.
- [12] P. Piantone et F. Bodéan, «Mise au point d'un protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération,» BRGM - Association RECORD, 1999.
- [13] D. DABO, «Impact environnemental des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) valorisés en technique routière : caractérisation, expérimentations multi-échelles et modélisation hydro-géochimique,» Mines ParisTech, 2008.
- [14] N. Delville, «Etude minéralogique et physico-chimique des mâchefers d'incinération des ordures ménagères (MIOM) en vue d'une utilisation en technique routière,» Université Blaise Pascal, 2003.
- [15] K. H. Gardner, «Characterization of leachates from municipal incinerator ash materials,» Maste's thesis, Clarkson University, 1991.
- [16] A. Shaddad, «Caractérisation et analyse du comportement à la lixiviation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Nature et rôle des fractions fines et ultrafines,» thèse, Université d'Orléans, 1999.
- [17] I. Johansson et B. Bavel, «Polycyclic aromatic hydrocarbons in weathered bottom ash from incineration of municipal solid waste,» *Chemosphere*, vol. 53, pp. 123-128, 2003.
- [18] D. François, «Comportement mécanique et environnemental de MIOM dans des chaussées sous trafic : Retours d'expériences,» *Déchets Sciences et Techniques- revue Francophone d'écologie industrielle Spécial MIOM*, pp. 27-31, 2003.
- [19] F. Hartmann et H. P. Bader, «Model simulations for describing water transport in a landfill with bottom ash from a municipal solid waste of incinerator : model validation and scenarios,» *Waste Management and Research*, vol. 22, pp. 324-333, 2004.
- [20] G. BRONS LAOT, *Evaluation environnementale de la valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères en remplissage de carrière*, INSA Lyon, 2002.
- [21] S. KAIBOUCHI, «Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères: contribution à l'étude des mécanismes de stabilisation par carbonatation et influence de la collecte sélective,» INSA Lyon, 2004.
- [22] S. Remontet-Dugenest, *Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : Caractérisation physico-chimique de la matière organique. Étude cinétique et mécanistique*, Ph.D. thesis,

Université Claude Bernard de Lyon I, 1997.

- [23] S. Remontet-Dugenest, *Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : Caractérisation physico-chimique de la matière organique. Étude cinétique et mécanistique*, Ph.D. thesis, Université Claude Bernard de Lyon I, 1997.
- [24] I. Moulin, *Spéciation du plomb, du cuivre, du zinc du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciments*, Thèse de doctorat en sciences de l'Université d'Aix Marseille III, 1999.
- [25] E. RENDEK, «Influence des procédés de la filière traitement thermique sur les caractéristiques et les évolutions bio-physico-chimiques des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM),» INSA Lyon, 2006.
- [26] ADEME, *campagne nationale de caractérisation des ordures ménagères*, 2010.
- [27] Indigo ; SICTOBA, *Synthèse des résultats du MODECOM*, 2013.
- [28] Commission Européenne, «Document de référence sur les meilleurs techniques disponibles - Incinération des déchets,» Août 2006.
- [29] A.-L. BADIN, «traitement des orudres ménagères par incinération: analyse comparative de queques filières et des impacts des procédés sur les carctéristiques des résidus solides (mâchefers) en vue de valorisation,» INSA Lyon, 2005.
- [30] F. Paoletti, P. Sirini, H. Seifert et J. Vehlow, «Fate of antimony in municipal solid waste incineration,» *Chemosphere*, vol. 42, pp. 533-543, 2001.
- [31] D. Van Velzen, H. Langenkamp et G. Herb, «Antimony, its sources, applications and flow paths into urban and industrialwaste : a review,» *Waste Manage. Res.*, vol. 16, n° %11, pp. 32-40, 1998.
- [32] A. J. Chandler, S. E. Sawell et H. G. Rigo, «The waste analysis, sampling, testing and evaluation (WASTE) program,» University of New Hampshire, Waste Water Technology Centre, 1993.
- [33] K. Nakamura, S. Kinoshita et H. Takatsuki, «The origin and behavior of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator,» *Waste Manage.*, vol. 16 (5/6), pp. 509-517, 1996.
- [34] ADEME, *La composition des odures ménagères et assimilées en France*, 2010.
- [35] J. Klein, S. Dorge, G. Trouvé, D. Vendetti et S. Durecu, «Behaviour of antimony during thermal treatment of Sb-rich halogenated waste,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp. 585-593, 2009.
- [36] A. J. Chandler, T. T. Eighmy, J. Hartlén, D. S. Kosso, S. E. v. d. S. H. Sawell et H. Vehlow, «Municipal solid waste incineration residues,» chez *International Ash Working Group-IAWG*, Amsterdam, 1997.
- [37] P. Le Cloirec, «Traitement des fumées,» *Techniques de l'ingénieur*, vol. BE 8 856, 2006.
- [38] S. Gallotti et C. Thomann, «Dioxines, furanes et PCB de type dioxine: Evaluation de l'exposition de la population française,» Afssa, Novembre 2005.
- [39] G. McKay, «Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 86, p. 343-368, 2002.
- [40] G. Mininni, A. Sbrilli, E. Guerriero et M. Rotatori, «Dioxin and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine,» *Chemosphere*, vol. 54, pp. 1337-1350, 2004.
- [41] J. Vehlow, «Reduction of dioxin emissions from thermal waste treatment plants : a brief survey,» *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 11, pp. 393-405, 2012.
- [42] T. Hatanaka, A. Kitajima et M. Takeuchi, «Role of copper chloride in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans during incineration,» *Chemosphere*, vol. 57, pp. 73-79, 2004.
- [43] L. C. Wang, W. J. Lee, W. S. Lee, G. P. Chang-Chien et P. J. Tsai, «Effect of chlorine in feeling wastes of incineration on the emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins / dibenzofurans,» *The Science of the Total Environment*, vol. 302, pp. 185-198, 2003.

- [44] International Ash Working Group (IAWG) : Chandler, A.J.; Eighmy, T.T.; Hartlén, J.; Hjelm, O.; Kosson, D.S.; Sawell, S.E.; van der Sloot, H.A.; Vehlow, J., *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*, Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo: Elsevier.
- [45] Y.-C. Lin, J.-H. Yen, S. K. Lateef, P.-K. Hong et C.-F. Lin, «Characteristics of residual organics in municipal solid waste incinerator bottom ash,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 182, pp. 337-345, 2010.
- [46] E. RENDEK, G. DUCOM et P. GERMAIN, «Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. B128, pp. 73-79, 2006.
- [47] S. Dugenest, H. Casabianca, J. Combrisson et Grenier-Loustalot, «Municipal solid waste incineration bottom ash : characterisation of kinetics studies of organic mater,» *Environnement Sciences et Technologies*, vol. 33, pp. 1110-1115, 1999.
- [48] L. Quilici, «Le carbone organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères: extraction, structure et rôle sur l'environnement,» Thèse Université de Toulon et du Var, 2001.
- [49] S. Zhang, J. Herbell et B. Gaye-Haake, «Biodegradable organic matter in municipal solid waste incineration bottom ash,» *Waste Management*, vol. 24, pp. 673-679, 2004.
- [50] E. Rendek, G. Ducom et P. Germain, «Influence of organic matter on municipal solid waste incinerator bottom ash carbonation,» *Chemosphere*, vol. 64, pp. 1212-1218, 2006.
- [51] Y.-C. Lin, A. C. Panchangam, C.-H. Wu, P.-K. A. Hong et C.-F. Lin, «Effects of water washing on removing organic residues in bottom ashes of municipal solid waste incinerators,» *Chemosphere*, vol. 82, pp. 502-506, 2011.
- [52] A. Guimaraes, T. Okuda, W. Nishijima et M. Okada, «Chemical extraction of organic carbon to reduce the leaching potential risk from MSWI bottom ash,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. B125, pp. 141-146, 2005.
- [53] S. Ferrari, H. Belevi et P. Baccini, «Acid neutralizing capacity of municipal solid waste incinerator residues,» *Waste Management*, vol. 22, pp. 303-314, 2002 .
- [54] L. Guérin, «Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration de tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation.,» Université de Toulon et du Var, 2000.
- [55] Z. Abbas, A. Moghaddam et B. Steenari, «Release of salts from municipal solid waste combustion residues,» *Waste Management*, vol. 23, pp. 291-305, 2003.
- [56] L. Sivula, A. Väisänen et J. Rintala, «Treatment of leachate from MSWI bottom ash landfilling with anaerobic sulphate-reducing process,» *Water Research*, vol. 41, pp. 835-841, 2007.
- [57] CEREMA, Rapport d'enquête - Gestion des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux (MIDND) - Application de l'arrêté ministériel du 18 novembre 2011 : bilan pratique, juillet 2014.
- [58] ADEME, «Plate-formes de traitement et de maturation de mâchefers: bilan de 32 opérations françaises désignées par l'ADEME,» 2002.
- [59] ADEME; IDRRIM; Bourgogne Conseil général; UNICEM, Guide technique pour l'utilisation des matériaux alternatifs de bourgogne, Bourgogne, 2012.
- [60] ISWA, «Management of bottom ash from WTE Plants,» 2006.
- [61] CIMBETON, Voiries et aménagements urbains en béton, vol. 1, Collection technique CIMBETON, 2009.
- [62] D. CHRISTEN, «Pour une utilisation durable des déchets et des ressources,» *Fondation auto recycling Suisse*, n° 115, 2010.
- [63] S. ARICKX, T. VAN GERVEN et C. VANDECASTEELE, «Accelerated carbonation for treatment of MSWI bottom ash,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. V137, pp. 235-243, 2006.
- [64] CSA3D; AMORCE, «Nouvelles voies de valorisation de mâchefers: présentation du projet de gazéification/vitrification,» 2013.
- [65] R. MONTEIRO, S. ALENDOURO, F. FIGUEIREDO, M. FERRO et M. FERNANDES, «Development

- and properties of a glass made from MSWI bottom ash,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 130-135, 2006.
- [66] T. Shimoda, S. Yokoyama et H. Hirao, «Eco-cement : A new Portland cement to solve municipal and industrial waste problems,» *Teiheiyo semento Kenyu Hokoku*, vol. 138, pp. 5-15, 2000.
- [67] K. Ampadu et K. Torii, «Characterization of ecocement pastes and mortars produced from incinerations ashes,» *Cement and concrete Research*, vol. 31, pp. 431-436, 2001.
- [68] J. R. Pan, C. Huang, J.-J. Kuo et S.-H. Lin, «Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement,» *Waste Management*, vol. 28, pp. 1113-1118, 2008.
- [69] P. Shih, J. Chang et L. Chiang, «Replacement of raw mix in cement production by municipal solid waste incineration ash,» *Cement and concrete research*, vol. 33, pp. 1831-1836, 2003.
- [70] P. FILIPPONI, A. POLETTINI, R. POMI et P. SIRINI, «Physical and mechanical properties of cement-based products containing incineration bottom ash,» *Waste Management*, vol. 23, pp. 145-156, 2003.
- [71] A. Poletini, R. Pomi et G. Carcani, «The effect of Na and Ca salts on MSWI bottom ash activation for reuse as pozzolanic admixture,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 43, pp. 403-418, 2005.
- [72] A. Poletini, R. Pomi et E. Fortuna, «Chemical activation in view of MSWI bottom ash recycling in cement-based systems,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, pp. 1292-1299, 2009.
- [73] «Scories d'ordures incinérées comme granulats pour béton,» *Bulletin du ciment*, n° 11, juillet, pp. 1-8, 1986.
- [74] L. Coutaz, J. Ambroise, M. Chabannet et J. Pera, «Bétons de mâchefers d'usines d'incinération d'ordures ménagères traités,» *Annales du bâtiment et des travaux Publics*, n° 1, avril, pp. 27-32, 1997.
- [75] U. Müller et K. Rübner, «The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component,» *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 1434-1443, 2006.
- [76] B. Quénée, G. Li, J. Siwak et V. Basuyau, «The use of MSWI (Municipal Solid Waste Incineration) bottom ash as aggregates in hydraulic concrete,» *Waste Materials in Construction*, vol. 1, pp. 422-437, 2000.
- [77] L. Courard, R. Degeimbre, A. Darimont, A. Laval, L. Dupont et B. L., «Utilisation des mâchefers d'incinérateur d'ordures ménagères dans la fabrication de pavés en béton,» *Materials and Structures*, vol. 35, n° 1, July, pp. 365-372, 2002.
- [78] J. C. L. A. J. Pera et Chabannet, «Use of incinerator bottom ash in concrete,» *Cement and concrete Research*, vol. 27, n° 1, pp. 1-5, 1997.
- [79] W.-T. Kuo, C.-C. Liu et D.-S. Su, «Use of washed municipal solid waste incinerator bottom ash in pervious concrete,» *Cement & Concrete Composites*, vol. 37, pp. 328-335, 2013.
- [80] M. Ferraris, M. Salvo, A. Ventrella, L. Buzzi et M. Veglia, «Use of vitrified MSWI bottom ashes for concrete production,» *Waste Management*, vol. 29, pp. 1041-1047, 2009.
- [81] A. Cioffi, F. Colangelo, F. Montagnaro et L. Santoro, «Manufacture of artificial aggregate using MSWI bottom ash,» *Waste Management*, vol. 31, pp. 281-288, 2011.
- [82] «Eco-conception & zéro déchet,» *Usine entreprise*, vol. Juin/juillet, n° 13117, pp. 10-13, 2013.
- [83] A. Abbà, M. C. Collivignarelli, S. Sorlini et M. Bruggi, «On the reliability of reusing bottom ash from municipal solid waste incineration as aggregate in concrete,» *Composites*, vol. Part B 58, pp. 502-509, 2014.
- [84] BSI: British Standards, *Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marking*, 2007.
- [85] J. DEJOU, *Les céramiques*, 2010.
- [86] E. Rambaldi, L. Esposito, F. Andreola et L. Barbieri, «The recycling of MSWI bottom ash in

- silicate based ceramic,» *Ceramics International*, vol. 36, pp. 2469-2476, 2010.
- [87] S. BRAHIM, *Procédés et mise en forme des matériaux: Les produits céramiques*.
- [88] L. Schabbach, F. Andreola, L. Barbieri, I. Lancellotti, E. Karamanova, B. Ranguelov et A. Karamanov, «Post treated incinerator bottom ash alternative raw material for ceramic manufacturing,» *Journal of the European ceramic society*, vol. 32, pp. 2843-2852, 2012.
- [89] M. Aloisi, A. Karamanov, G. Taglieri, F. Ferrante et M. Pelino, «Sintered glass ceramic composites from vitrified municipal solid waste bottom ashes,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, pp. 138-143, 2006.
- [90] D. Vu, K. Wang, J. Chen, B. Nam et B. Bac, «Glass ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash,» *Waste management*, vol. 32, pp. 2306-2314, 2012.
- [91] P. Appendino, m. Ferraris, I. Matekovits et M. Salvo, «production of glass ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators,» *Journal of the European Ceramic society*, vol. 24, pp. 803-810, 2004.
- [92] C. CHOTTIER, *Composés organiques volatils du silicium et sulfure d'hydrogène- Analyse-Traitement-Impact sur la valorisation du biogaz*, Lyon, 2011.
- [93] G. DUCOM, D. RADU TIRNOVEANU et C. PASCUAL, «BIOGAS- Municipal solid waste incinerator bottom ash interaction: sulphur compounds removal,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp. 1102-1108, 2009.
- [94] C. P. e. B. N. SPILLEMAECKER Michel, «Installation d'épuration de biogaz, procédé de traitement de biogaz et utilisation de mâchefers pour un tel traitement». France Brevet 11 60086, 07 11 2011.
- [95] L. RIZET et P.-E. CHARPENTIER, «Metallurgie extractive - Hydrométallurgie,» *Technique de l'ingénieur*, 2000.
- [96] A. Damien, «Etude des caractéristiques intrinsèques de certains déchets des usines d'incinération d'ordures ménagères et de déchets industriels spéciaux,» Etude réalisée par TIRU pour le ministère de l'Ecologie (DPPR), 1997.
- [97] Y. Ham, Y. Kam et D. Lee, «Leaching characteristics of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs from landfills containing municipal solid waste and incineration residues,» *Chemosphere*, vol. 92, pp. 1685-1693, 2008.
- [98] H. Hsi, L. Wang et T. Yu, «Effects of injected activated carbon and solidification treatment on the leachability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from air pollution control residues of municipal waste incineration,» *Chemosphere*, vol. 67, pp. 1394-1402, 2007.
- [99] T. Malkow, «Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal,» *Waste Management*, 2004.
- [100] M. Osako, N. Machida et M. Tanaka, «Risk management measures against antimony in residue after incineration of municipal waste,» *Waste Management*, vol. 16, pp. 519-526, 1996.
- [101] J. Vehlow, H. Hunsinger et F. E. Mark, «Effects of combusting plastic in WTE plants on dioxin formation and ash quality,» chez *2nd Fall WTER Meeting 2003 November*, Columbia University, 2003.
- [102] N. Watanabe, S. Inoue et H. Ito, «Antimony in municipal waste,» *Chemosphere*, vol. 39, pp. 1689-1698, 1999.
- [103] N. Watanabe, S. Inoue et H. Ito, «Chlorine promotes antimony volatilization in municipal waste incineration,» *J Mater Cycles Waste Manag*, vol. 2, pp. 10-15, 2000.
- [104] H. Moller, «Sampling og heterogeneous bottom ash from municipal waste incineration plants,» *Chemometrics and intelligent laboratory system*, vol. 74, pp. 171-176, 2004.
- [105] E. Rendek, G. Ducom et P. Germain, «Assessment of MSWI bottom ash organic carbon behavior: A biophysicochemical approach,» *Chemosphere*, vol. 67, pp. 1582-1587, 2007.
- [106] P. Kijjanapanich, A. Annachhatre, G. Esposito, E. van Hullebusch et P. Lens, «Biological sulfate removal from gypsum contaminated construction and demolition debris,» *Journal of*

- Environmental Management*, vol. 131, pp. 82-91, 2013.
- [107] P. Kijjanapanich, A. Do, A. Annachhatre, G. Esposito, D. Yeh et P. Lens, «Biological sulfate removal from construction and demolition debris leachate : Effect of bioreactor configuration,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 269, pp. 38-44, 2014.
- [108] A. Hoteit, E. Bouquet, C. Schönnenbeck et P. Gilot, «Sulfate decomposition from circulating fluidized bed combustors bottom ash,» *Chemical Engineering Science*, vol. 62, pp. 6827-6835, 2007.
- [109] R. Badreddine, B. Bartet, D. François et G. Pepin, «Impact sur les sols des dioxines de MIOM utilisés en technique routière,» *DECHETS*, vol. 29, pp. 16-21, 2003.
- [110] G. Pecqueur, C. Crignon et B. Quénéée, «Behaviour of cement-treated MSWI bottom ash,» *Waste Management*, vol. 21, pp. 229-233, 2001.
- [111] R. Kikuchi, «Recycling of municipal solid waste for cement production : pilot-scale test for transforming incineration ash of solid waste into cement clinker,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 31, pp. 137-147, 2001.
- [112] C. H. K. Lam, A. W. M. Ip, J. P. Barford et G. McKay, «Use of incineration MSW ash : a review,» *Sustainability*, vol. 2, pp. 1943-1968, 2010.
- [113] H. Belevi, D. Stampfli et P. Baccini, «Chemical behavior of municipal solid waste incinerator bottom ash in monofills,» *Waste Management Research*, vol. 10, pp. 153-167, 1992 .
- [114] B. J. M., C. Comel, A. Navarro, P. Revin, J. Veron et G. Pillay, «Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. I. Principales propriétés,» *TSM*, vol. 3, pp. 127-132, 1989.
- [115] C. Johson, M. Schaap et K. Abbaspour, «Model comparison of flow through a municipal solid waste incinerator ash landfill,» *Journal of hydrology*, vol. 243, pp. 55-72, 2001.