

Les mâchefers d'incinération : stockage ou nouvelles voies de valorisation ?

Résumé L'activité humaine génère aujourd'hui une quantité de déchets extrêmement importante dont seulement une fraction est recyclée. Après la mise en décharge, l'incinération est le deuxième mode d'élimination des ordures ménagères. Toutefois, elle produit des déchets ultimes comme les mâchefers dont la valorisation en techniques de sous-couches routières n'est plus aujourd'hui environnementalement satisfaisante, le stockage en décharge devenant alors la seule alternative économiquement viable. Il apparaît donc important de trouver de nouvelles voies de valorisation de ces déchets s'inscrivant dans une démarche environnementale et s'intégrant dans une économie circulaire.

Mots-clés Mâchefers d'incinération, atomisation-séchage, recyclage, sol-gel, dépollution.

Abstract **Incineration bottom ash: storage or new recovery methods?**

Human activity today generates an extremely large quantity of waste, only a fraction of which is recycled. After landfill, incineration is the second most common way of disposing of household waste. However, incineration also produces end-of-life waste such as bottom ash, which can no longer be satisfactorily recycled for road-building purposes, leaving landfill as the only economically viable alternative. It is therefore important to find new ways of recovering this waste in an environmentally-friendly way, as part of a circular economy.

Keywords Bottom ash, spray drying, incineration, recycling, sol-gel, depollution.

Les déchets au niveau mondial

La gestion des déchets, notamment solides, est une problématique critique qui implique et impacte toutes les personnes vivant sur Terre, et ce, sur plusieurs générations. À titre d'exemple, plus de 2 milliards de tonnes de déchets ménagers sont générés chaque année au niveau mondial, avec des projections de l'ordre de 3,4 milliards de tonnes à l'orée des années 2050 [1]. Pour mieux appréhender ces chiffres, il apparaît nécessaire de les comparer à ceux des matières de premier rang comme l'acier, les céréales ou le ciment, avec respectivement des productions mondiales de 1,95, 2,8 et 4,3 milliards de tonnes en 2021.

Une autre caractéristique des déchets ménagers réside dans leur très grande variabilité au niveau de leurs constituants puisqu'on y trouve des déchets alimentaires, des déchets verts, des plastiques, des métaux, du verre, des céramiques, du carton, des papiers, du caoutchouc... et avec des compositions qui varient chaque jour et selon les régions, compliquant ainsi leur gestion au quotidien. En effet, selon les chiffres de la Banque mondiale, près de 37 % de ces déchets finissent dans des décharges réglementées, 33 % sont déversés dans des décharges à ciel ouvert, 19 % sont recyclés et/ou compostés et 11 % sont incinérés.

Leur placement en décharge avec les problématiques subséquentes de la pollution des sols, de l'eau et de l'air, de l'émission de gaz à effet de serre, de la vectorisation de maladies et de gaspillage des ressources naturelles ne peut être considéré comme une solution durable [2]. *A contrario*, il apparaît évident qu'une diminution significative de la quantité de déchets, un recyclage et un compostage plus efficaces apparaissent comme les meilleures alternatives possibles. Toutefois, ces dernières solutions nécessitent, entre autres choses, une collecte et/ou un tri spécifique, l'existence de filières de recyclage locales, des marchés porteurs pour les matériaux recyclés, un coût compétitif vis-à-vis des matières

premières en concurrence, cet ensemble ayant pour effet de compliquer et de limiter leur développement de par le monde.

L'incinération avec valorisation énergétique

Ainsi, l'incinération avec valorisation énergétique constitue une alternative de moyen terme qui permet de réduire les déchets en masse et en volume (respectivement de 70 et 90 %) [3]. Dans les faits, lorsque le recyclage ne peut être ou n'est pas effectué, l'incinération est souvent considérée comme la solution présentant le meilleur rapport coût/efficacité pour traiter les déchets ménagers et industriels, et ce avec une réduction significative des quantités mises en décharge [4]. Le procédé d'incinération présente aussi d'autres avantages tels que la destruction de matières organiques dangereuses ou d'agents pathogènes (microbes, bactéries, virus), la concentration de matières potentiellement d'intérêt ainsi que celle des métaux toxiques [5].

Cependant, la réduction en masse et en volume des déchets s'accompagne de l'émission de polluants atmosphériques comme SO_2 , NO_x , N_2O , HCl , HF , CO , CO_2 , dioxines, furannes, hydrocarbures aromatiques polycycliques, COV et métaux lourds (Hg, Cd, Pb...) [2, 5-6]. De fait, depuis les premières mises en service d'incinérateurs au XVIII^e siècle, de nombreuses améliorations techniques et scientifiques ont été réalisées permettant à la fois une valorisation énergétique (production d'électricité et/ou de chaleur) et une limitation de plus en plus efficace de l'émission de composés toxiques dans les effluents gazeux, et ce conformément aux législations en vigueur [5, 7]. À titre d'exemple, dans les pays de l'Union européenne, les incinérateurs de déchets ménagers doivent atteindre au moins 850 °C pendant deux secondes afin de décomposer significativement les matières organiques toxiques, et au moins 1 100 °C si les déchets contiennent des substances organiques halogénées [8]. Le contrôle de la température lors du processus de combustion n'est pas le seul moyen de limiter les émissions

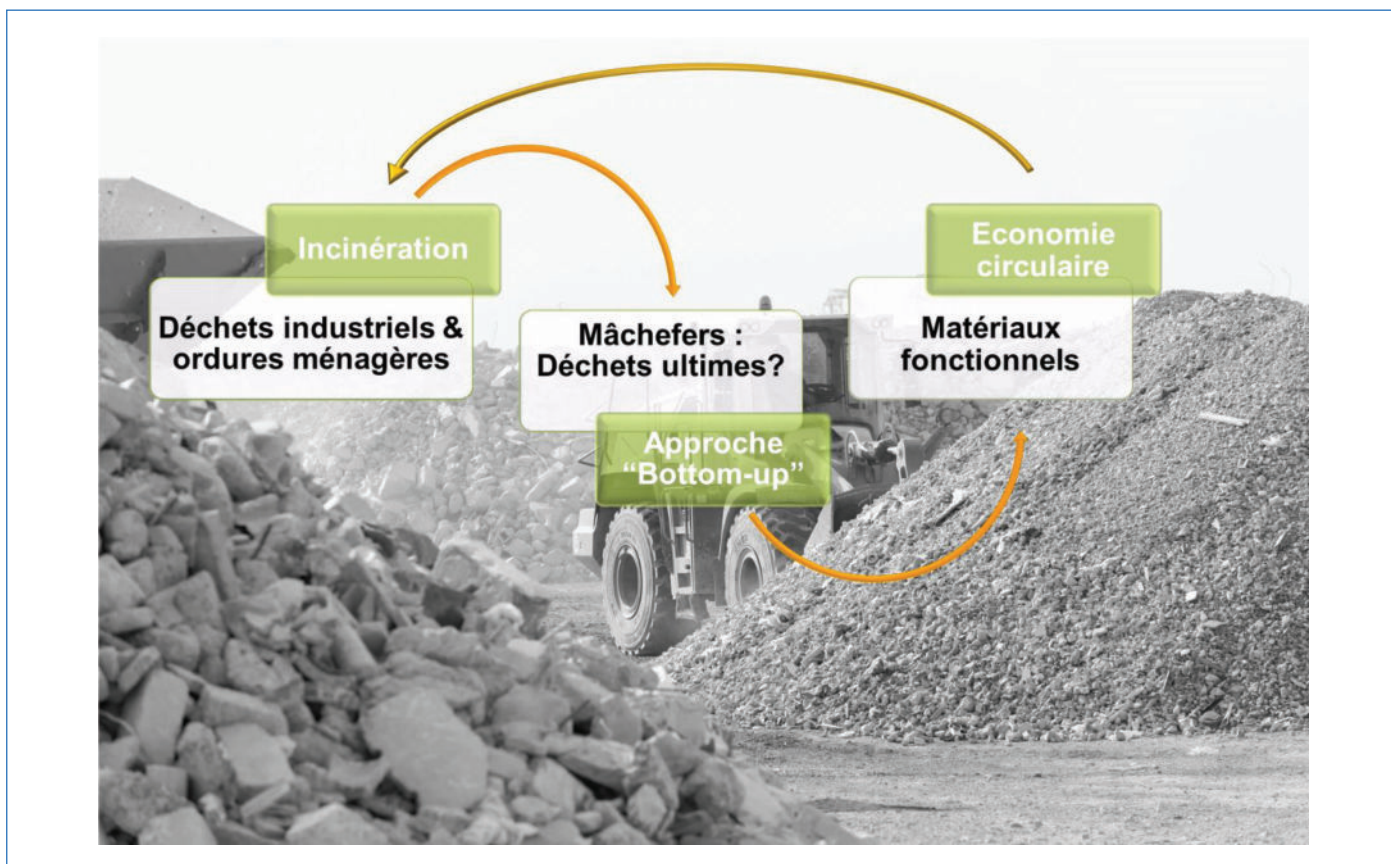


Figure 1 - Peut-on utiliser ces « montagnes minérales » comme ressource ?

de composés toxiques et de nouvelles technologies de filtration, avec des systèmes modernes de filtres à plusieurs étages et un contrôle efficace de la pollution de l'air, ont été développés pour répondre aux exigences des législations [5].

Les mâchefers d'incinération

Après combustion, les résidus solides sont composés de cendres volantes (~ 5 %) et de mâchefers (~ 25 %), ce qui représente annuellement 9 millions de tonnes pour la France et 102 millions de tonnes pour la Chine (chiffres 2019). Ce sont de véritables « montagnes minérales » de mâchefers (figure 1) et la question qui se pose est : peut-on utiliser ces minéraux comme une ressource ? La composition des résidus solides, dépendant directement de la composition des déchets industriels et/ou ménagers, peut donc varier fortement d'un jour à l'autre dans une même usine d'incinération et au cours d'une même journée entre des usines situées dans des régions différentes. Ce constat rend donc difficile la conception d'une stratégie globale de recyclage des déchets d'incinération. En raison de leurs caractéristiques intrinsèques proches de celles des matériaux naturels, de leur augmentation constante liée à l'accroissement de l'activité humaine et des limitations de leur mise en décharge, la réutilisation des mâchefers dans les applications de construction est devenue une pratique courante, notamment pour la construction routière (béton bitumineux, chaussée, agrégats de ballast) [9]. Cependant, les mâchefers peuvent contenir une certaine quantité de composés dangereux qui, après des processus de lixiviation dus aux eaux de pluie, pourraient contaminer les sols, les nappes phréatiques et les eaux souterraines, entraînant ainsi une pollution de la flore et de la faune [4]. Leur utilisation en tant que matières premières dans les applications de construction

a donc été soumise à de nouvelles limitations réglementaires et au développement de nouveaux traitements visant à réduire leur toxicité potentielle [10].

La valorisation des mâchefers comme matériaux de construction n'est cependant pas la seule option. En effet, les mâchefers peuvent être considérés comme un minerai intéressant qui peut être traité afin de séparer, d'extraire et de concentrer des matières premières d'intérêt pour une utilisation ultérieure (fer, aluminium, cuivre, zinc, silicium, etc., principalement sous forme d'oxydes cristallisés) [5, 11]. En effet, par rapport au domaine de l'exploitation minière, l'extraction de minéraux bruts à partir de déchets d'incinération nécessite moins d'énergie, d'eau, de transport, de matériaux et de terres, soit un impact moindre sur l'environnement (moins de pollution avec les usines d'incinération modernes). Un autre avantage du recyclage des déchets d'incinération concerne les aspects économiques avec un meilleur contrôle de la production des ressources. Le prix des ressources dépendant de leur disponibilité à l'échelle mondiale et, dans une moindre mesure, de considérations géopolitiques, une production locale et continue généralisée pourrait limiter la rareté des matières premières et réduire ainsi la forte volatilité de leurs prix.

C'est dans ce contexte que ce projet avec SARP Industries a été entrepris. Il s'agissait dans cette étude de répondre à un enjeu de société, à savoir recycler et valoriser les déchets que tout Français produit, avec l'objectif de trouver une solution qui soit techniquement industrialisable et économiquement viable. La principale difficulté dans cette étude était liée au matériau mâchefer lui-même puisqu'il s'agit d'un produit extrêmement complexe, caractérisé par une variabilité de composition et de structure dépendant de la localisation des usines de traitement et du jour d'arrivée des déchets.

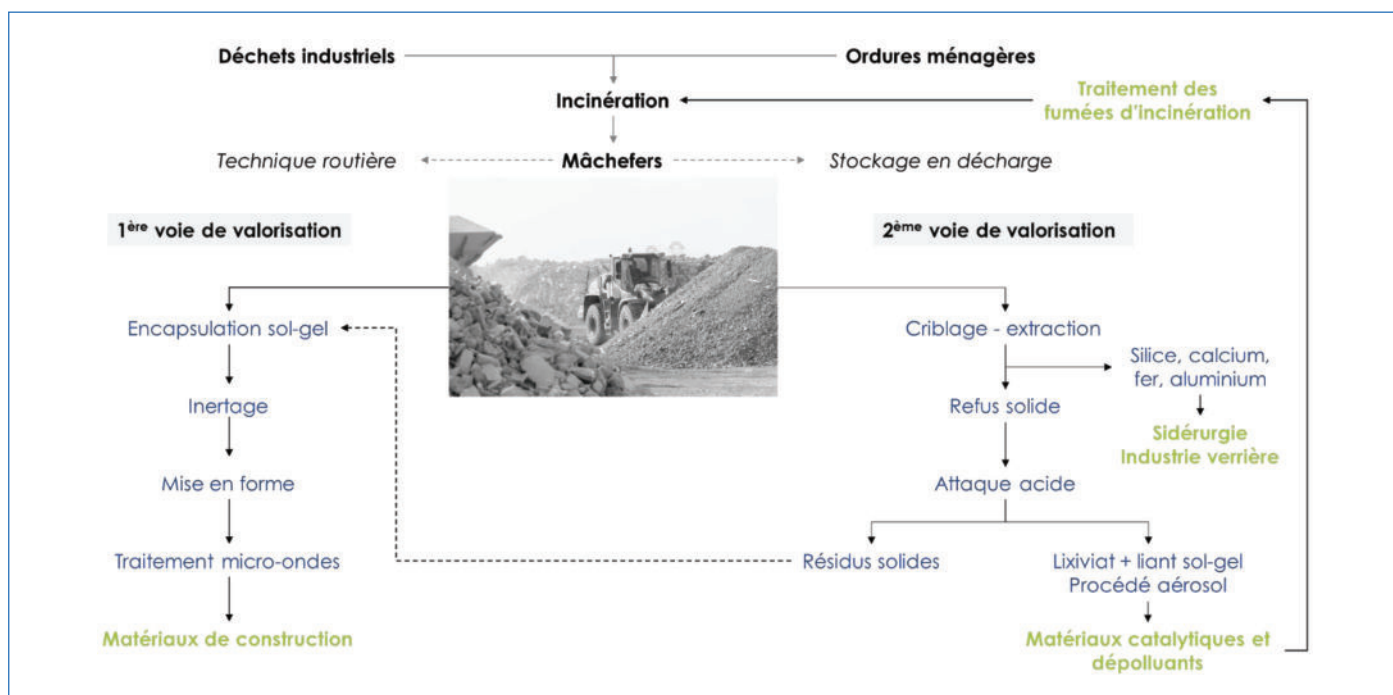


Figure 2 - Positionnement et développement de l'étude sur la valorisation des mâchefers d'incinération.

La seconde difficulté, une fois la preuve de concept réalisée, était de la traduire en faisabilité industrielle, *i.e.* viable d'un point de vue technique, en utilisant des matières premières financièrement compétitives et disponibles en grande quantité.

D'un point de vue scientifique, la première idée de valorisation reposait sur une approche d'inertage des mâchefers par voie sol-gel [12-13], suivie d'un traitement micro-ondes afin de les utiliser comme matériaux de construction [14] (figure 2). Elle impliquait ainsi la solidification et la stabilisation des résidus solides issus de l'incinération. Il ressort donc que, dans cette première stratégie, le matériau n'est pas réellement transformé mais juste compatibilisé avec un environnement et une application donnés. Cette idée a, au fil du temps, laissé la place à celle dans laquelle les mâchefers pouvaient être considérés comme un minerai intéressant qui, après des traitements de séparation et de purification, constituerait une source de matières premières d'intérêt (fer, aluminium, cuivre, zinc, silicium...) [15-16] (figure 2). Cette seconde approche se caractérise alors par une valorisation plus complète des mâchefers qui conduit *in fine* à une réutilisation fractionnée et ciblée de la matière. Du statut initial de déchet, la matière via ce procédé global peut être réintroduite dans des chemins d'exploitation conventionnels, favorisant ainsi une économie circulaire. Plus précisément, cette étude portait sur la réalisation de particules poreuses à base de résidus de mâchefers pouvant être utilisées dans le traitement des fumées des usines d'incinération, en remplacement des adsorbants actuels (charbons actifs et coke de lignite).

Synthèse chimique et procédé

Cette valorisation plus complexe impliquait alors plusieurs étapes dont la vocation consistait à valoriser un type de matière première, et ce avec le minimum de déchets résiduels. La première étape, réalisée au sein de SARP Industries, était une étape de criblage et d'extraction de composés chimiques d'intérêt à partir de mâchefers secs et broyés permettant de

valoriser la silice, le calcium, le fer et l'aluminium. Suite à cette première étape, une deuxième reposait sur la valorisation des refus solides issus de la première étape via un traitement chimique par attaque acide permettant l'obtention d'un lixiviat de mâchefers (figure 2). Dans cette étude, quatre lixiviats provenant de différentes usines d'incinération en France et à différentes périodes ont été utilisés. Il est intéressant de noter que malgré ces différences, les compositions des lixiviats étaient proches, avec des variations principalement liées aux concentrations des espèces présentes (Cl, Ca, B, Fe, Co, Al, Na, K, Mg, Zn, S) pour un extrait sec compris entre 90 et 110 g.L⁻¹.

Le lixiviat de mâchefers était ensuite mélangé à une solution aqueuse de « liants » sol-gel avant de subir une étape d'atomisation-séchage permettant ainsi d'obtenir des particules sphériques de taille micronique (figure 3). Ce procédé de production offre en effet plusieurs avantages. En premier lieu, il permet de synthétiser des matériaux en continu et en grande quantité, ce qui permet la production de forts tonnages, avec une grande efficacité énergétique et peu de main d'œuvre. En second lieu, ce procédé permet de mettre le produit sous forme de granules micrométriques directement adaptées à son emploi en tant que poudre adsorbante au sein des usines d'incinération. Enfin, ce procédé permet une récupération de l'eau initialement évaporée, qui pourra être recyclée et réutilisée par la suite dans les procédés de traitement des déchets.

Concernant la solution aqueuse de « liants », elle contenait différents composés tels que des précurseurs siliciques hydrolysés (inorganiques et/ou hybrides organique-inorganiques portant une ou plusieurs fonctions non hydrolysables), des tensioactifs et des catalyseurs acides. La quantité d'extrait sec de lixiviat incorporée dans le matériau final étant primordiale en termes de valorisation et de viabilité économique, une première étude a donc porté sur l'influence du taux de lixiviats sur la porosité des particules avec des taux allant de 25 à 100 % en masse de résidus. Par ailleurs, la porosité étant liée à la présence d'une phase organique sacrificielle, plusieurs

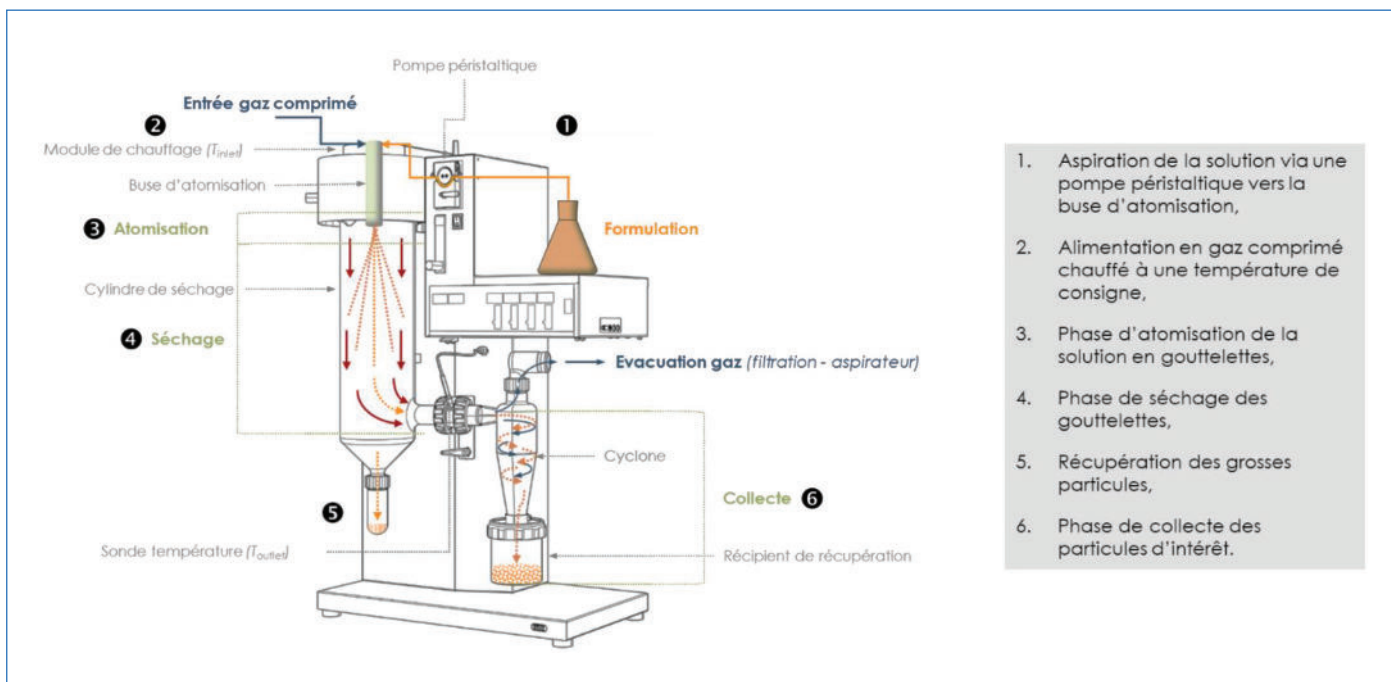


Figure 3 - Description schématique du procédé d'atomisation-séchage sur appareil Büchi B-290.

températures de calcination ont été étudiées (de 300 à 450 °C pendant deux heures) et ce en atmosphère réduite en O₂. Ce protocole de calcination avait été choisi afin d'obtenir une porosité optimale, tout en préservant une certaine quantité d'espèces carbonées résiduelles pour favoriser une capacité d'adsorption plus importante vis-à-vis des composés polluants d'origine organique.

Observation visuelle et morphologie

L'observation visuelle de ces poudres apporte quelques indices sur la composition et les propriétés catalytiques de ces dernières (figure 4). Si on prend le cas de la poudre contenant 25 % en masse d'extrait sec de lixiviats de mâchefers, on note une perte progressive de la couleur brune, par rapport à la référence sans lixiviats de mâchefers, ce qui est imputable à la présence d'oxydes de fer et d'alcalins au sein des lixiviats. En effet, les oxydes de fer sont reconnus pour leur activité catalytique dans l'oxydation des suies, qu'il s'agisse de magnétite, d'hématite ou de ferrate de potassium, sous forme de nanoparticules, supportées ou non.

L'incorporation de lixiviats de mâchefers au sein du matériau a aussi une influence sur la morphologie de la poudre obtenue après l'étape de calcination, et ce quelle que soit la température du traitement thermique. L'incorporation d'une quantité croissante d'extrait sec de lixiviat conduit à une perte de la morphologie sphérique et une augmentation de l'agrégation des particules. Cette observation est très probablement due à une perte de rigidité du réseau inorganique silicique à la fin de l'étape de séchage, conduisant à une coalescence partielle des particules. En effet, la très forte concentration en sel dans ces matériaux est susceptible à la fois de maintenir une teneur en eau assez élevée dans les particules dans les conditions atmosphériques, mais aussi de déstabiliser la matrice silicique au cours de l'étape de calcination, à l'instar des fondants utilisés dans l'industrie verrière. Ces deux facteurs peuvent donc affecter la morphologie macroscopique des matériaux et perturber leur structure nanométrique.

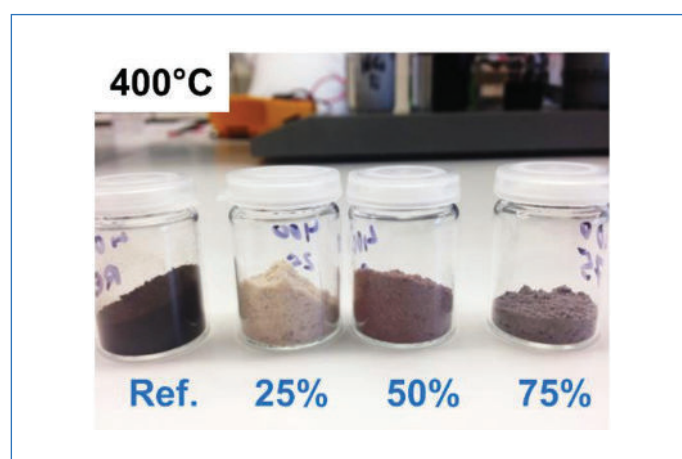


Figure 4 - Photographies des poudres obtenues après calcination. « Ref » correspond à la poudre de référence à base de silice uniquement. Les pourcentages correspondent aux pourcentages en masse d'extrait sec de lixiviats de mâchefers dans les poudres calcinées.

Analyse cristallographique

Par ailleurs, la présence en grande quantité d'ions métalliques (Fe³⁺, Al³⁺) et de sels (Na⁺, K⁺, Cl⁻) couplée à la fois à une concentration des espèces non volatiles lors de la phase d'atomisation-séchage, mais aussi à un traitement thermique à des températures susceptibles de favoriser le processus de cristallisation, nous a conduit à caractériser les particules par diffraction des rayons X. Cette analyse cristallographique a révélé principalement la présence de cristaux de NaCl (halite) et de α-Fe₂O₃ (hématite) dans les poudres, et ce d'autant plus que la quantité d'extrait sec était importante ; les pics de ces deux composés étant d'autant plus marqués que la température de calcination était élevée. Si la présence de NaCl est plutôt neutre vis-à-vis du processus d'auto-assemblage et des réactions sol-gel impliquées, la présence d'oxydes de fer peut *a contrario* modifier les caractéristiques texturales des poudres, notamment lors de leur cristallisation. Toujours d'après les données de diffraction des rayons X, ces cristallites

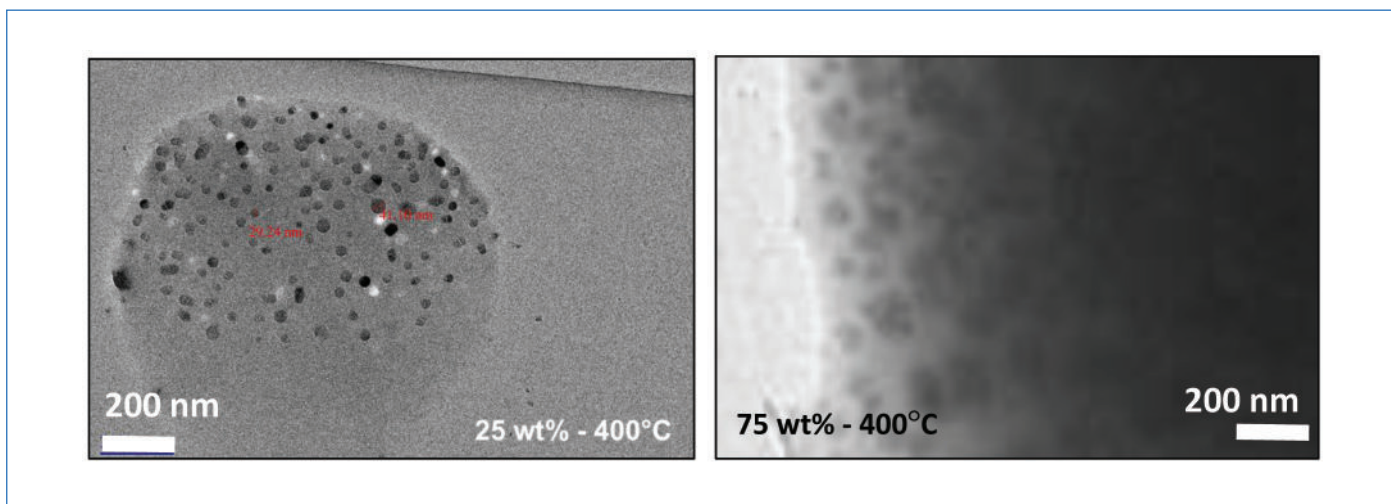


Figure 5 - Images TEM d'échantillons contenant 25 et 75 % en masse d'extrait sec de lixiviat et calcinés à 400 °C.

étaient de taille nanométrique de l'ordre de 40-50 nm, et ce qu'il s'agisse de NaCl ou α -Fe₂O₃. Par ailleurs, ces dimensions n'évoluent ni avec la température de calcination, ni avec la quantité d'extrait sec incorporé, ce qui démontre une bonne dispersion de ces espèces au sein des particules.

Les analyses de microscopie électronique en transmission (TEM) confirment les observations issues des diffractogrammes de rayons X avec la présence de cristallites de taille nanométrique dispersés au sein de la matrice silicique (figure 5). On peut conclure à ce stade que la cinétique des réactions sol-gel et le processus d'atomisation semblent favoriser la nanoségrégation de phase de différentes espèces (sels et oxydes métalliques) résultant en des matériaux où les nanoparticules formées sont accessibles aux milieux extérieurs via des canaux mésoporeux.

Porosité

Les éléments contenus dans le lixiviat ayant une influence sur la morphologie des particules d'une part, et d'autre part la capacité d'adsorption d'une poudre étant notamment liée à sa porosité, des analyses de physisorption des gaz ont été réalisées afin d'évaluer leur potentialité en termes de dépollution. Plus précisément, nous avons étudié les effets de la température lors de l'étape de calcination et de la quantité relative d'extrait sec de lixiviat sur les propriétés texturales des particules : surface spécifique, volume poreux et distribution de la taille des pores. Ces études nous ont permis de sélectionner deux températures de calcination optimales en termes de propriétés texturales (350 et 400 °C), une température trop basse (300 °C) limitant l'élimination de la phase tensioactive, et donc de facto la porosité accessible et une température trop élevée (450 °C), se traduisant par une perte de la méso-organisation et une diminution des caractéristiques texturales. Cette dernière observation montre que la présence d'extrait sec incorporé dans les particules a un effet déstabilisant vis-à-vis de la méso-organisation : ségrégation des phases entre une phase amorphe silicique et la cristallisation d'oxydes métalliques, présence de fondants comme Na⁺ et K⁺, obstruction de la porosité par la présence de cristaux de sels ; ces effets étant d'autant plus marqués que la quantité d'extrait sec incorporé dans les particules était important.

Une autre explication purement physico-chimique permet également d'expliquer une partie de la diminution des

surfaces spécifiques et des volumes de pores lorsque la teneur en extrait sec augmente. En effet, l'incorporation d'éléments de densité plus élevée que la silice réduit mathématiquement les valeurs de surface spécifique et de volume poreux (car elles sont toutes deux normalisées par gramme de matière). Nous pouvons donc conclure que l'incorporation de lixiviat affecte la texture des matériaux de trois manières : elle perturbe le processus d'auto-assemblage se déroulant lors du séchage par atomisation, conduit, via la présence de fondants, à une dépolymérisation partielle du réseau silicique et à l'effondrement de la mésoporosité, et provoque des ségrégations de phase à l'intérieur des particules à base de silice (présence de sels inorganiques et d'oxydes métalliques).

L'analyse cristallographique et l'imagerie MET nous a par ailleurs conduit à essayer d'optimiser la porosité des poudres en procédant à un cycle de lavage à l'eau. En effet, la présence de cristallites de NaCl au sein des poudres pourrait bloquer l'accessibilité à une fraction de la porosité. Or d'un point de vue économique, le matériau optimal doit réaliser le meilleur compromis entre surface élevée et grande quantité de lixiviat incorporée. Cette étape de lavage a ainsi permis de doubler la surface spécifique sur les échantillons d'intérêt (taux élevé en extrait sec), de 150 à 300 m².g⁻¹, et s'est traduite par la disparition sur les diffractogrammes de rayons X des pics de NaCl-halite et d'autres espèces cristallines indéterminées. Cette disparition a été confirmée par spectrométrie de fluorescence X (analyse élémentaire) réalisée sur les poudres avant et après l'étape de lavage et qui démontre une diminution de la teneur en Na, Mg, Cl, Ca (principalement Ca et Cl). Ce résultat confirme ainsi l'accessibilité des nanoparticules à base de lixiviat au milieu environnant (ici eau et azote gazeux).

Tests d'adsorption

Suite à ces résultats, la capacité d'adsorption des poudres synthétisées a été évaluée à l'aide d'une molécule modèle des polluants aromatiques chlorés classiquement présents dans les fumées d'incinération (1,2-dichlorobenzène, DCB). Nous avons étudié des poudres composées de 50, 62,5 et 75 % en masse préalablement calcinées à 350 et 400 °C et lavées à l'eau milli-Q. Le choix de synthétiser et de tester une composition intermédiaire (par exemple 62,5 % en masse) est lié au compromis mentionné précédemment entre une surface élevée et une teneur élevée en extrait sec de lixiviat. Une

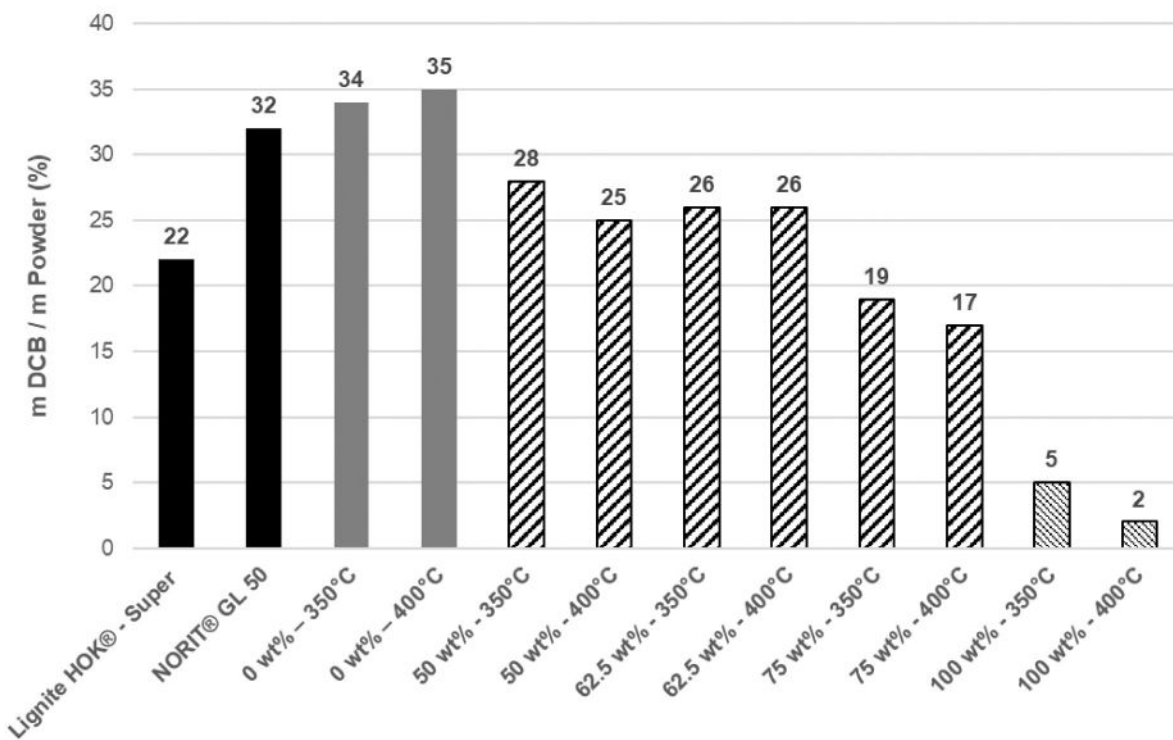


Figure 6 - Les tests d'adsorption du DCB en conditions saturées ont été effectués sur deux poudres commerciales (lignite HOK® - Super et NORIT® GL 50), deux références siliciques poreuses (sans extrait sec de lixiviat à savoir 0 % en masse), des échantillons contenant 50, 62,5 et 75 % en masse d'extrait sec de lixiviat, et enfin des poudres synthétisées avec uniquement de l'extrait sec de lixiviat et le tensioactif. Chaque test a été effectué dix fois avec différents échantillons de la même poudre. L'écart-type obtenu pour chaque série était compris entre 1 et 2 %. Les expériences d'adsorption ont été confirmées par des analyses thermogravimétriques.

première série d'expériences d'adsorption (dix tests d'adsorption pour un matériau donné calciné à 350 ou 400 °C après une étape d'activation à 130 °C pendant 10 heures) a été réalisée à 130 °C pour se conformer aux températures rencontrées dans les unités de filtration avec une atmosphère saturée en DCB gazeux. Les résultats des tests d'adsorption comprenant aussi les deux adsorbants commerciaux – lignite HOK® - Super et NORIT® GL 50 – sont rassemblés dans la *figure 6*. Il ressort de ce graphique que deux poudres et deux températures de calcination permettent d'obtenir des performances intermédiaires entre les deux produits commerciaux (50 et 62,5 % en masse et $T_{\text{calcination}}$ à 350 et 400 °C) et pourraient donc être considérées comme de bons candidats pour des recherches ultérieures à plus grande échelle. En ce qui concerne les échantillons contenant 75 % en masse, la capacité d'adsorption est légèrement inférieure à celle du lignite HOK® - Super. Enfin, les matériaux synthétisés uniquement à partir de lixiviat et de tensioactif présentent la capacité d'adsorption la plus faible de tous les échantillons testés. Cette faible adsorption pourrait s'expliquer par leur très faible surface spécifique ($S_{\text{BET } 350\text{ °C}} = 50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $S_{\text{BET } 400\text{ °C}} = 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Après ces premiers tests d'adsorption du DCB en atmosphère saturée, nous avons sélectionné l'échantillon à 62,5 % en masse d'extrait sec de lixiviat pour déterminer les isothermes d'adsorption à 60 et 100 °C (*figure 7*).

Dans cette série d'expériences, les meilleures performances à basse pression relative sont obtenues par le NORIT® GL 50 et la lignite HOK® - Super. Les propriétés d'adsorption à basse pression (par exemple $P/P_0 < 0,1$) ne sont pas radicalement affectées par les températures d'adsorption comprises entre 60 et 100 °C. À des P/P_0 plus élevés (par exemple $P/P_0 > 0,25$), nous avons observé que les matériaux à 62,5 % en masse

présentent de meilleures propriétés d'adsorption du DCB que la lignite HOK® - Super, ce qui avait été d'ailleurs décrit dans la littérature [17]. Ainsi, la microporosité semble avoir une influence positive sur l'adsorption à basse pression de polluants organiques tels que la dioxine, tandis que la mésoporosité favorise une adsorption élevée à une pression relative plus élevée. Il pourrait donc être intéressant de promouvoir également la microporosité dans les matériaux afin de concurrencer pleinement les charbons actifs. Plus globalement, les dioxines et les molécules lourdes de PCB ont une volatilité faible ou très faible à la température de fonctionnement des unités de filtration (par exemple, la dioxine Seveso a un point d'ébullition $> 400\text{ °C}$). Ces polluants sont produits de manière intermittente à haute température dans les fours d'incinération (850 °C ou plus). Même si leur concentration dans les gaz de combustion est inconnue (en raison de l'absence de capteurs en ligne spécialisés), leur volatilité à 130 °C est probablement extrêmement faible. En d'autres termes, dans les unités de filtration, leur pression relative devrait être relativement élevée, de sorte que les matériaux adsorbants ayant une surface mésoporeuse élevée sont, *a priori*, de bons candidats pour leur adsorption.

Points marquants de cette étude et projection

Cette étude a ouvert la voie à de nouvelles possibilités d'application des mâchefers d'incinération s'inscrivant dans un processus plus global d'économie circulaire. Elle a par ailleurs donné lieu à la délivrance de deux brevets [14, 16] et à la publication d'un article scientifique [15]. Les particules synthétisées présentent selon les conditions de synthèse mais de façon reproductible les caractéristiques suivantes : surface

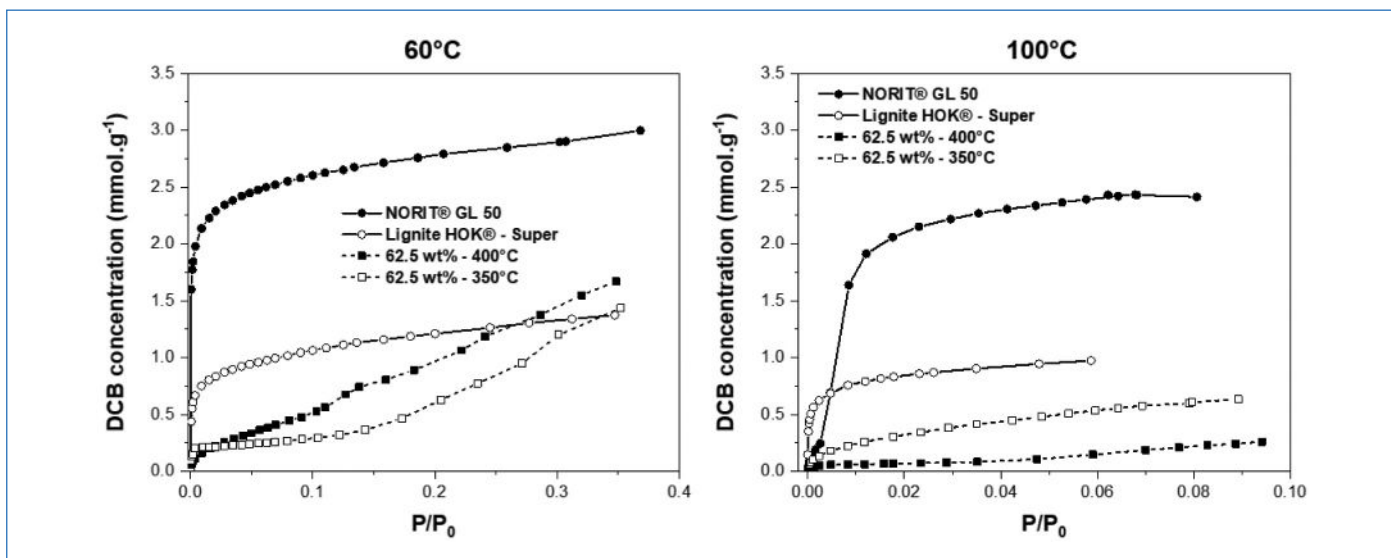


Figure 7 - Isothermes d'adsorption du DCB obtenu à 60 et 100 °C sur les deux poudres commerciales (lignite HOK® - Super et NORIT® GL 50) et sur les poudres contenant 62,5 % en masse d'extrait sec de lixiviat calcinées à 350 et 400 °C.

spécifique comprise entre 200 et 400 m²/g, diamètre de pores < 2 nm et/ou 2 < diamètre de pores < 10 nm, taille de particules centrée autour de 5 µm. En outre, le liant représente moins de 20 % en masse du matériau final, permettant ainsi de valoriser plus de 80 % des résidus solides du lixiviat de mâchefers. Ces matériaux présentent des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de la décomposition de suies, mais surtout des capacités d'absorption de polluants gazeux proches des produits actuellement utilisés pour le traitement des fumées lors de l'incinération des déchets. Plus précisément, les tests d'adsorption ne pouvant être réalisés avec des dioxines pour des raisons de sécurité ont été faits avec une molécule modèle représentative et classiquement utilisée dans les études scientifiques : le 1,2-dichlorobenzène (DCB). Les matériaux synthétisés ont démontré des capacités d'adsorption maximales de DCB supérieures à celles obtenues avec le coke de lignite et similaires à celles obtenues avec le charbon actif GL50, ces deux composés constituant deux produits de référence utilisés dans le traitement des fumées des usines de traitement [15].

Ce qui est intéressant dans ce projet, c'est qu'avec la seconde stratégie il a été possible de s'affranchir de la très grande variabilité intrinsèque des mâchefers en produisant des matériaux reproductibles en termes de morphologie, de caractéristiques texturales et de propriétés d'absorption. Cette étude a montré par ailleurs que 80 % des mâchefers pouvaient être recyclés par cette seconde stratégie, les 20 % restants (essentiellement du quartz) pouvant faire l'objet du processus d'inertage combiné au traitement micro-ondes pour être valorisé comme matériaux de construction (figure 2). Suite à cette première preuve de concept qui a permis de démontrer la faisabilité de cette voie de valorisation d'un point de vue technico-scientifique, un travail a été entrepris pour pérenniser sa viabilité économique en utilisant des matières premières disponibles à grande échelle (plusieurs milliers de tonnes/an) et à un coût adapté, mais aussi de travailler sur le passage à une échelle « pilote » avec une production de plusieurs kg de poudre.

Cette étude est le fruit d'une longue collaboration de cinq ans avec SARP Industries (Xavier Chaucherie, Bruno Gilardin, Thierry Gosset) et qui a impliqué de nombreuses personnes (Hiva Baradari, Alexis Corbin, Flavien Guenneau et Lise Guichaoua).

- [1] S. Kaza, L.C. Yao, P. Bhada-Tata, F. Van Woerden (eds), *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*, Urban Development, **2018**, World Bank, Washington DC.
- [2] L. Giusti, A review of waste management practices and their impact on human health, *Waste Manag.*, **2009**, 29(8), p. 2227-39.
- [3] D.A. Tillman, A.J. Rossi, K.M. Vick, *Incineration of Municipal and Hazardous Solid Wastes*, Elsevier Science, **1989**.
- [4] R.V. Silva, J. de Brito, C.J. Lynn, R.K. Dhir, Environmental impacts of the use of bottom ashes from municipal solid waste incineration: a review, *Resour., Conserv. Recycl.*, **2019**, 140, p. 23-35.
- [5] P.H. Brunner, H. Rechberger, Waste to energy – key element for sustainable waste management, *Waste Manag.*, **2015**, 37, p. 3-12.
- [6] L. Morselli, F. Passarini, M. Bartoli, The environmental fate of heavy metals arising from a MSW incineration plant, *Waste Manag.*, **2002**, 22(8), p. 875-881.
- [7] A. Liu, F. Ren, W.Y. Lin, J.-Y. Wang, A review of municipal solid waste environmental standards with a focus on incinerator residues, *Int. J. Sustain. Built Environ.*, **2015**, 4(2), p. 165-188.
- [8] Directive 201/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control), *Official Journal of the European Union*, **2010**, p. 41-42.
- [9] H.-c. Shih, H.-w. Ma, Assessing the health risk of reuse of bottom ash in road paving, *Chemosphere*, **2011**, 82(11), p. 1556-62.
- [10] R.K. Dhir, J. De Brito, C.J. Lynn, R.V. Silva, *Sustainable Construction Materials: Municipal Incinerated Bottom Ash*, Woodhead Publishing, **2018**.
- [11] C.J. Lynn, G.S. Ghataora, R.K. Dhir Obe, Municipal incinerated bottom ash (MIBA) characteristics and potential for use in road pavements, *Int. J. Pavement Res. Technol.*, **2017**, 10(2), p. 185-201.
- [12] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [13] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition-metal oxides, *Progr. Solid State Ch.*, **1988**, 18(4), p. 259-341.
- [14] C. Sanchez, C. Boissiere, L. Nicole, H. Baradari, X. Chaucherie, B. Gilardin, Process for manufacturing a porous material from incineration clinkers, FR3071494, WO2019058086, SARP Industries, Collège de France, **2019**.
- [15] L. Nicole, C. Sanchez et al., From waste incineration by-products to functional materials: a "chimie douce" route to VOCs mineral adsorbents, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2022**, 102, p. 550-561.
- [16] C. Sanchez, C. Boissiere, L. Nicole, H. Baradari, X. Chaucherie, B. Gilardin, Method for producing a material with a large specific surface, FR3063658, WO2018162861, SARP Industries, Collège de France, **2018**.
- [17] M.F. Ottaviani, R. Mazzeo, N.J. Turro, X. Lei, EPR study of the adsorption of dioxin vapours onto microporous carbons and mesoporous silica, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, 139(1), p. 179-188.

Cédric BOISSIÈRE, directeur de recherche au CNRS, **Lionel NICOLE***, maître de conférences HDR, et **Clément SANCHEZ**, professeur, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP - UMR 7574), Sorbonne Université-CNRS, Collège de France.

* lionel.nicole@sorbonne-universite.fr