

REMERCIEMENTS

Nous remercions sincèrement:

- Patrick Germain, notre tuteur du PFE, pour sa gentillesse et sa disponibilité,
- Marion Crest pour son aide et ses renseignements sur les cendres sous chaudières à partir de ses travaux de doctorat,
- Sonia Kaibouchi et Eva Rendek pour les informations apportées sur les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères,
- Julien Fanjeaux et Nathalie Barbar pour leur coopération dans la réalisation des analyses chimiques,
- les équipes de PFE qui ont partagé avec nous le sous-sol de GEN dans la bonne humeur pour un travail coopératif et efficace,
- enfin, merci à tous les étudiants de GEN pour les mémorables moments passés ensemble (!!).

RESUME

Ce projet se centre principalement sur le phénomène de carbonatation. En effet, une réaction chimique a lieu entre le dioxyde de carbone et certains constituants alcalins ou alcalinoterreux du mâchefer pendant la phase de maturation. Ceci permet notamment de piéger les métaux lourds présents dans des composés essentiellement calciques et comportant des risques environnementaux.

L'objectif de ce projet de fin d'étude est de quantifier la capacité d'absorption des MIOM de provenances différentes dans un premier temps. Il s'agira de comprendre entre autres quels paramètres peuvent influencer ce phénomène de carbonatation.

Pour la réalisation des ces mesures, on va utiliser le dispositif existant, c'est-à-dire, la colonne.

Après, un autre dispositif expérimental (bombe calorimétrique) est développé pour mesurer les quantités de dioxyde de carbone absorbées par les différents résidus de procédés thermiques (MIOM, cendres sous chaudière) et déterminer les conditions optimales de carbonatation.

Cette capacité d'absorption pourrait être exploitée dans le cadre de la réduction des émissions de gaz à effet de serre (Protocole de Kyoto) et fait l'objet de ce présent projet de fin d'études.

On suppose que la portlandite est l'élément majeur de la carbonatation.

ABSTRACT

This project focuses on carbonatation phenomenon. In fact, a chemical reaction is produced between carbon dioxide and some alkaline constituents or alkaline earthy of bottom ashes during maturing phase. It notably allows picking up the heavy metals being present at essentially calcical's compounds involving an environmental risk.

The aim of this end of study project is to quantify the bottom ash's different source absorption capacity to carry out these measures; we are going to make use of the existing device.

This capacity of absorption can be exploited within the scope of the reduction of greenhouse effect gases emissions (Kyoto agreements) and is the purpose of this project.

An experimental device is developed so as to measure the quantities of absorbed carbon dioxide by the different residues and to determine the optimal conditions for carbonatation.

SOMMAIRE

TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	6
GLOSSAIRE.....	8
INTRODUCTION.....	9
I. GENERALITES	10
A. ETAT DES EMISSIONS DE CO ₂	10
1. <i>Le protocole de Kyoto</i>	10
2. <i>Système européen d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre</i>	12
3. <i>Position du programme français</i>	13
4. <i>La troisième voie pour le protocole de Kyoto : la séquestration du carbone</i>	14
B. LES RESIDUS.....	15
1. <i>Les résidus de procédés thermiques</i>	15
2. <i>Les boues de papeterie</i>	25
C. ASPECT REGLEMENTAIRE	26
1. <i>Cas des MIOM</i>	26
2. <i>Cas de REFIOM</i>	27
3. <i>Cas des CSC de fours à lit fluidisé</i>	27
4. <i>Cas des boues de papeterie</i>	28
D. LA CARBONATATION	28
1. <i>Généralités</i>	28
2. <i>Cas des MIOM</i>	29
3. <i>Cas des REFIOM</i>	30
E. RESULTATS DES PRECEDENTS TRAVAUX	30
II. OBJECTIFS FIXES ET PLANNING D'EXPERIENCE.....	31
A. OBJECTIFS FIXES.....	31
B. PLAN D'EXPERIENCE REALISE.....	3231
1. <i>Comparaison initiale des dispositifs</i>	31
2. <i>Etude des paramètres influençant la carbonatation</i>	31
III. APPROCHE EXPERIMENTALE	33
A. LES DISPOSITIFS	33
1. <i>Le dispositif existant: La colonne</i>	33
2. <i>Le nouveau dispositif: la bombe calorimétrique</i>	34
3. <i>Validation du nouveau dispositif</i>	37
B. ANALYSE CHIMIQUE	39
1. <i>Lixiviation des mâchefers</i>	40
2. <i>Mesure du pH</i>	40
3. <i>Analyse de la composition des résidus</i>	40
IV. RESULTATS	42
OPTIMISATION DE L'ABSORPTION DU CO ₂	42
1. <i>Etude de l'influence de la provenance et du tri sélectif</i>	42
2. <i>Cinétique de la réaction</i>	49
3. <i>Influence de la pression</i>	50
4. <i>Influence du taux d'humidité</i>	54

5.	<i>Influence de la granulométrie</i>	60
6.	<i>Influence de la nature du résidu considéré</i>	61
B.	ANALYSE CHIMIQUE	63
1.	<i>Conséquences sur le pH</i>	63
2.	<i>Conséquences sur la composition des lixiviats</i>	64
V.	ETUDES FUTURES A ENVISAGER	69
VI.	PERSPECTIVES	70
A.	LES EMISSIONS POLLUANTES D'UNE USINE D'INCINERATION	70
B.	CONFRONTATION AVEC NOS RESULTATS	71
1.	<i>Ce qui est émis par les UIOM</i>	71
2.	<i>Ce qui est absorbable par les MIOM</i>	71
3.	<i>Confrontation des 2 résultats</i>	72
CONCLUSION	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
BIBLIOGRAPHIE		74
ANNEXES		76
ANNEXE 1 : PLANNING		77
ANNEXE 2 : PROTOCOLE COLONNE		80
ANNEXE 3 : FICHES UTILISATEURS COLONNE ET BOMBE CALORIMETRIQUE		81
ANNEXE 4 : COMPOSITION DES RESIDUS		82
ANNEXE 5 : LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE		86
ANNEXE 6 : BILAN FINANCIER		89
ANNEXE 7 : TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS		90

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE 1: BILAN ET PROJECTION DES EMISSIONS DE CO ₂ EN FRANCE [20].	13
FIGURE 2 :REPARTITION DES QUANTITES INCINEREES PAR NATURE DES DECHETS [1]	16
FIGURE 3: SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE USINE D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES [4]	17
FIGURE 4 : COMPOSITION DES RESIDUS DE L'INCINERATION D'UNE TONNE D'OM	18
FIGURE 5: PHOTO DU DISPOSITIF EXISTANT	34
FIGURE 6: PHOTO DU NOUVEAU DISPOSITIF MIS EN PLACE	35
FIGURE 7: COMPARAISON DE DEUX ECHANTILLONS DIFFERENTS	38
FIGURE 8: COMPARAISON DES DEUX DISPOSITIFS	39
FIGURE 9: INFLUENCE DE LA PROVENANCE (ET DU TRI SELECTIF DU VERRE) SUR LA CARBONATATION DES MACHEFERS D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES.	44
FIGURE 10: MISE EN EVIDENCE DE L'INFLUENCE DE LA PROVENANCE DES MIOM ET DU TRI SELECTIF DU VERRE SUR LA DISPONIBILITE DU Ca POUR LA CARBONATATION.	48
FIGURE 11: CINETIQUE DE LA REACTION DE CARBONATATION.	49
FIGURE 12: INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA CINETIQUE DE LA REACTION.	51
FIGURE 13: INFLUENCE DE LA PRESSION (ECHELLE LOGARITHMIQUE).	51
FIGURE 14: EVOLUTION DE LA PRISE DE MASSE EN FONCTION DE LA PRESSION	52
FIGURE 15: COMPARAISON DES RESULTATS POUR 2 ET 17 BARS	53
FIGURE 16: EVOLUTION DU TAUX D'HUMIDITE EN FONCTION DU TEMPS DE SECHAGE DANS LE FOUR	55
FIGURE 17: INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA CARBONATATION DES MIOM LS 04/04 (1BAR)	56
FIGURE 18: INFLUENCE DE L'HUMIDITE ET DU TEMPS SUR LA CARBONATATION DES CSC	58
FIGURE 19: INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA CARBONATATION DES BOUES DE PAPETERIE (1BAR)	59
FIGURE 20: INFLUENCE DE LA NATURE DES RESIDUS	61
FIGURE 21: RELARGAGE DU CALCIUM PAR RAPPORT AU PH [4].	66
FIGURE 22: RELARGAGE DU SODIUM PAR RAPPORT AU PH [4]	67
FIGURE 23: RELARGAGE DU PLOMB ET ZINC PAR RAPPORT AU PH. [4]	68
FIGURE 24: GRANULOMETRIE DE CSC	83
FIGURE 25: COMPOSITION GLOBALE DES CSC	84
FIGURE 26: COMPOSITION MINERALE DES CSC	84
TABLEAU 1: GISEMENTS FRANÇAIS EN 2000 [1]	18
TABLEAU 2: COMPOSITION TYPE DES MACHEFERS [5]	19
TABLEAU 3: COMPOSITION DE MIOM ISSU DE COLLECTES DIFFERENTES	19
TABLEAU 4: ANALYSE ELEMENTAIRE DES MIOM [4]	21
TABLEAU 5: ANALYSE ELEMENTAIRE DES REFIOM [4]	22
TABLEAU 6: COMPOSITION MOYENNE DE CENDRES SOUS CHAUDIERES [4]	24
TABLEAU 7: GISEMENT DES BOUES DE PAPETERIES	19
TABLEAU 8: COMPOSITION EXTREMES DES BOUES DE PAPETERIES	19
TABLEAU 9: CATEGORIES DE MACHEFERS EN FONCTION DE LEUR POTENTIEL POLLUANT (TESTS DE LIXIVIATION)	28
TABLEAU 10: COMPARAISON DES DEUX DISPOSITIFS	39
TABLEAU 11: COMPOSITION (EN % MASSIQUE) EN ELEMENTS MAJEURS DES MACHEFERS TESTES	19
TABLEAU 12: VOLUMES DE CO ₂ ABSORBE DE MIOM DES DIFFEREMTE PROVENANCES	19

TABLEAU 13: MISE EN EVIDENCE DE L'IMPACT DU TRI SELECTIF DU VERRE SUR LA DISPONIBILITE DU CALCIUM _____	19
TABLEAU 14: INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE _____	60
TABLEAU 15: INFLUENCE DE LA COMPOSITION EN CALCIUM SUR LA CARBONATATION _____	19
TABLEAU 16: PH DES LIXIVIATS AVANT ET APRES CARBONATATION _____	63
TABLEAU 17: COMPOSITION DES LIXIVIATS AVANT ET APRES CARBONATATION _____	64
TABLEAU 18: GISEMENT FRANÇAIS EN 2000 _____	19
TABLEAU 19: COMPOSITION DES MIOM DE LS _____	82
TABLEAU 20: COMPOSITION DES BOUES DE PAPETERIE _____	85

GLOSSAIRE

ADEME:	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AGHTM:	Agence Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux
BRGM:	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CET:	Centre d'Enfouissement Technique
CSC:	Cendres Sous Chaudières
DBE:	Déchets Banals des Entreprises
DIB:	Déchets Industriels Banals
DIS:	Déchets Industriels Spéciaux
DRIRE:	Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement
IFEN:	Institut Français de l'Environnement
ITOM:	Installation de Traitement des Ordures Ménagères
LAEPSI:	Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels
LFR:	Lit Fluidisé Rotatif
MIOM:	Mâchefers d'Incinération des Ordures Ménagères
MIDI:	Mâchefers d'Incinération des Déchets Industriels
OM:	Ordures Ménagères
PNLCC:	Programme National de Lutte contre le Changement Climatique
PNAQ:	Plan National d'Affectation des Quotas
REFIDI:	Résidus d'Épuration des Fumées Déchets Industriels spéciaux
REFIOM:	Résidus d'Épuration des Fumées d'Ordures Ménagères
SITCOM:	Syndicat Intercommunal de Traitement et de Collecte des Ordures Ménagères
UIOM:	Usine d'Incinération des Ordures Ménagères

INTRODUCTION

La gestion des déchets est un enjeu environnemental pour les collectivités locales. Aujourd'hui, conformément à la loi, la plupart des déchets sont incinérés au lieu d'être placés directement en décharge. L'incinération a permis de réduire le volume occupé par les déchets, mais l'épineux problème de l'élimination ou de l'utilisation des résidus (mâchefers, cendres) occasionnés par cette opération reste entier.

De nombreux projets, notamment en relation avec NOVERGIE (SITA), développés au LAEPSI, ont déjà traité du problème de ces résidus thermiques, et plus particulièrement de leur valorisation en bâtiments et travaux publics. Le projet de fin d'études de l'année précédente s'est penché sur la question de la stabilisation du mâchefer en vue de sa valorisation par absorption de dioxyde de carbone lors de la phase de maturation.

La maturation est une phase de stockage des mâchefers durant quelques mois à l'air libre pour stabiliser des polluants contenant dans les mâchefers (notamment des sulfates et des métaux lourds).

Durant cette phase, les mâchefers absorbent du CO₂ et se carbonatent.

La carbonatation est le phénomène majeur de la maturation qui permet de fixer les métaux lourds et ainsi de diminuer l'impact des mâchefers.

A notre tour, nous nous intéressons à cet important problème, mais cette fois, sous un angle différent. En effet, à l'aube de l'application des accords de Kyoto en 2005 se pose un autre problème : celui de la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Or des études précédentes ont prouvé que certains résidus de procédés thermiques absorbaient une quantité non négligeable de CO₂ lors de leur maturation. Notre projet consiste donc à trouver une utilité à ces résidus en utilisant leur capacité de séquestration du dioxyde de carbone pour limiter les émissions de ce gaz dans l'atmosphère.

Pour ce faire, nous allons procéder de la façon suivante :

- développement d'un nouveau dispositif expérimental permettant d'évaluer la capacité d'absorption du CO₂;
- optimisation du phénomène de carbonatation en étudiant l'influence de différents paramètres (pression, humidité, etc.);
- comparaison des capacités d'absorption des MIOM de provenances différents et aussi, comparaison des capacités d'absorption des différents résidus.

Notre objectif final est de replacer les résultats obtenus dans le contexte national pour déterminer la pertinence qu'aurait la carbonatation des résidus dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre en France.

I. GENERALITES

Nous nous sommes tout d'abord intéressées aux connaissances actuelles sur l'objet de notre projet afin d'avoir une vision d'ensemble du problème. Nous avons également relevé les résultats existant déjà sur le sujet afin d'avoir certaines références pour valider nos résultats.

Dans cette première partie, nous allons donc tenter de présenter les connaissances essentielles nécessaires à la compréhension et à l'approfondissement de notre projet ; connaissances sur les résidus que nous allons utiliser d'une part, sur la réglementation en vigueur les concernant, et connaissances sur la carbonatation d'autre part.

Enfin nous présenterons les résultats obtenus lors de PFE précédents afin d'avoir un premier ordre de grandeur.

A. *Etat des émissions de CO₂*

1. Le protocole de Kyoto

Adoptée en mai 1992 et entrée en vigueur en mars 1994, la CCNUCC (convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques) a été la première mesure internationale arrêtée pour résoudre le problème de la pollution de l'air. Elle impose à tous ses signataires de mettre en place des programmes nationaux de réduction des émissions de gaz à effet de serre et de soumettre des rapports périodiques. En outre, les pays industrialisés signataires, contrairement aux pays en voie de développement, doivent, d'ici à l'an 2000, stabiliser leurs émissions de gaz à effet de serre aux niveaux de 1990. Cet objectif est toutefois non contraignant.

En établissant une distinction entre les pays industrialisés et les pays en voie de développement, la CCNUCC reconnaît que les pays industrialisés sont responsables de la majeure partie des émissions de gaz à effet de serre et ont la capacité institutionnelle et financière de réduire ces émissions. Les parties se réunissent chaque année pour faire le point sur les progrès accomplis et examiner de nouvelles mesures potentielles, et divers mécanismes de surveillance et de notification à l'échelle planétaire ont été institués pour inventorier les émissions de gaz à effet de serre.

Dès 1994, il a été reconnu que les engagements contractés initialement dans le cadre de la CCNUCC ne permettraient pas à eux seuls de stopper l'augmentation globale des émissions de gaz à effet de serre. Le 11 décembre 1997, les gouvernements ont franchi une nouvelle étape en adoptant un protocole à la CCNUCC dans la ville de Kyoto, au Japon. Dans le cadre mis en place par la CCNUCC, le **protocole de Kyoto** fixe des valeurs limites juridiquement contraignantes pour les émissions de gaz à effet de serre des pays industrialisés et prévoit, pour maintenir le coût de la réduction des émissions à un niveau peu élevé, des mécanismes d'application innovateurs et fondés sur le jeu du marché.

En vertu du protocole de Kyoto, les pays industrialisés doivent réduire leurs émissions de six gaz à effet de serre (le CO₂, le plus important, le méthane, l'oxyde d'azote, les hydrofluorocarbures, les perfluorocarbures et l'hexafluorure de soufre) en moyenne de 5,2 % par rapport aux niveaux de 1990 pendant la première « période d'engagement » (2008-2012). Il n'est pas fixé d'objectifs d'émission pour les pays en voie de développement.

Il a été jugé préférable de choisir une période d'engagement de cinq ans plutôt qu'une année précise afin d'atténuer l'impact des fluctuations annuelles des émissions dues à des facteurs incontrôlables tels que le temps. C'est en 2005 que doivent débiter les négociations internationales concernant une deuxième période d'engagement (après 2012) dans le cadre du protocole de Kyoto.

Les engagements deviendront juridiquement contraignants à compter de l'entrée en vigueur du protocole de Kyoto. L'entrée en vigueur du protocole est subordonnée à sa ratification par au moins 55 parties à la CCNUCC, dont des pays industrialisés responsables ensemble d'au moins 55 % des émissions de CO₂ en 1990. Le protocole de Kyoto ayant déjà été ratifié par 111 pays, le premier seuil est atteint. Toutefois, les pays ayant ratifié le protocole ne représentent que 44,2 % des émissions de CO₂ (la part de l'UE est de 24,2 %). Cinq pays n'ont pas encore ratifié le protocole: l'Australie, le Liechtenstein, Monaco, la Russie et les États-Unis. Toutefois, seule la ratification du protocole par la Russie, responsable de 17,4 % des émissions mondiales de CO₂, ou par les États-Unis, qui représentent 36,1 % de ces émissions, peut faire pencher la balance, dans la mesure où les trois autres pays ne représentent ensemble que 2,1 %. Les États-Unis s'étant retirés du protocole de Kyoto début 2001, c'est de la Russie que dépend sa mise en œuvre. La Russie a annoncé qu'elle procéderait bientôt à la ratification.

Après l'adoption du protocole de Kyoto, les négociations concernant les modalités de fonctionnement des mécanismes prévus et les règles d'application se sont poursuivies. Les négociations finales se sont achevées par les accords de Marrakech en 2001. L'UE a contribué de manière appréciable à l'aboutissement des négociations concernant le protocole de Kyoto, en particulier après le retrait des États-Unis.

Au titre du protocole de Kyoto, l'UE s'est engagée à réduire ses émissions de gaz à effet de serre de 8 % au cours de la première période d'engagement (2008-2012). Cet objectif est partagé entre les États membres aux termes d'un accord communautaire sur la répartition de la charge qui fixe des objectifs d'émission pour chaque État membre. Le 31 mai 2002, l'UE et tous ses États membres ont ratifié le protocole de Kyoto.

Les progrès initiaux sont dus pour une large part à la réduction spectaculaire des émissions en Allemagne (réduction de 18,3 %, attribuée pour moitié à la restructuration économique de l'ancienne Allemagne de l'Est) et au Royaume-Uni (réduction de 12 %, due en partie au passage du charbon au gaz), ainsi qu'au Luxembourg (44,2 %, cette réduction étant due essentiellement à la restructuration de l'industrie sidérurgique). Dix des 15 États membres sont très loin de respecter les obligations qui leur échoient au titre de l'accord communautaire sur le partage de la charge.

En termes de secteurs, la baisse des émissions par rapport à 1990 s'est située dans les industries manufacturières, le secteur énergétique (production d'électricité et de chaleur) et les petites installations de combustion, y compris les ménages. En revanche, les émissions de

CO₂ des transports ont augmenté de 18 % entre 1990 et 2000, la part des transports dans les émissions totales de gaz à effet de serre s'établissant ainsi à 21 %.

Le protocole de Kyoto prévoit trois « **mécanismes de flexibilité** » fondés sur le marché : l'échange des droits d'émission, l'application conjointe et le mécanisme de développement propre. Ces mécanismes visent à permettre aux pays industrialisés d'atteindre leurs objectifs en échangeant entre eux des droits d'émission et en obtenant des crédits supplémentaires en mettant en œuvre des projets de réduction des émissions à l'étranger. L'application conjointe se rapporte aux projets lancés dans des pays qui doivent eux aussi respecter des objectifs d'émission, et le mécanisme de développement propre concerne les projets menés dans des pays en développement auxquels il n'a pas été attribué d'objectifs. Le raisonnement qui sous-tend l'établissement de ces trois mécanismes est que les émissions de gaz à effet de serre sont un problème mondial et que l'endroit où les réductions ont lieu est secondaire. Les réductions peuvent ainsi être réalisées là où les coûts sont les moins élevés, du moins pendant la phase initiale de la lutte contre le changement climatique.

[1]

2. Système européen d'échange de quotas d'émission de gaz à effet de serre

L'Union européenne est en train de mettre en place un système de **marché de permis d'émission** pour les gaz à effet de serre pour contribuer à respecter ses engagements de Kyoto. Il devrait connaître une première phase de trois ans, relativement expérimentale, à partir de 2005, puis une seconde phase qui correspond à la période des objectifs de Kyoto, soit 2008-2012.

Le programme devrait concerner plusieurs milliers d'installations industrielles (sans doute plus de 14.000, dont environ 1.500 en France) à partir de 2005, représentant plus de 40 % des émissions européennes de dioxyde de carbone.

Pendant la première phase, seul le dioxyde de carbone est considéré. Pendant la phase II, les États membres peuvent prendre en compte certains des 5 autres gaz suivants : méthane (CH₄), oxyde nitreux (N₂O), hydrocarbures fluorés (HFC), hydrocarbures perfluorés (PFC), hexafluorure de soufre (SF₆).

Les États membres sont responsables de l'allocation des permis. Chaque État doit définir des plafonds annuels, décroissants, d'émission de CO₂ pour chaque secteur participant au système. Ces plafonds doivent permettre à l'État de respecter ses objectifs définis par le Protocole de Kyoto et la décision européenne sur la répartition des efforts. Les États membres doivent distribuer tous les permis gratuitement lors de la première phase. Lors de la deuxième phase, ils devront octroyer au moins 90 % des quotas à titre gratuit et pourront donc en vendre 10 % aux enchères.

Le 30 avril de chaque année au plus tard, tout exploitant d'une installation restitue un nombre de quotas correspondant aux émissions totales de cette installation au cours de l'année civile écoulée. Ces quotas sont ensuite annulés.

Les émissions sont estimées sur la base de calculs ou de mesures.

Les pénalités sont fixées à 40 € par tonne d'équivalent CO₂ émise en excès des permis pendant la première phase et à 100 € par tonne pendant la seconde phase.
[2]

3. Position du programme français

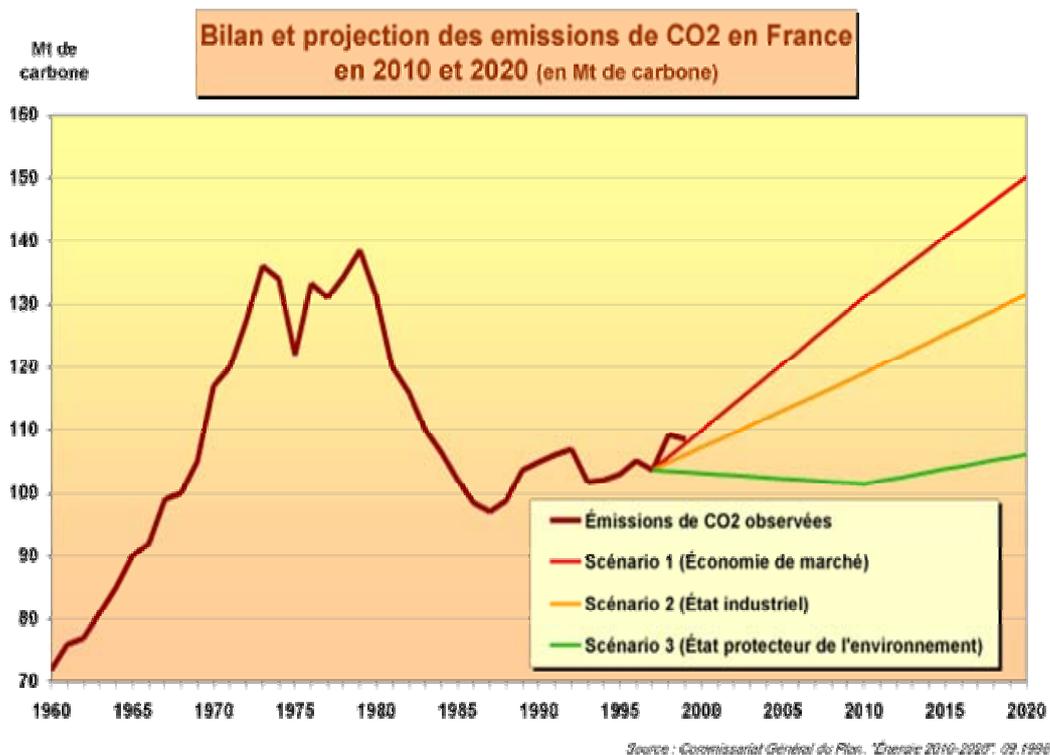


Figure 1: Bilan et projection des émissions de CO₂ en France [20]

La France s'est engagée, à travers la signature du protocole de Kyoto et conformément à la décision conjointe des Etats membres de l'Union européenne, à maintenir en 2008-2012 ses émissions de gaz à effet de serre à leur niveau de 1990.

La France s'est dotée en 2000 d'un **programme national de lutte contre le changement climatique (PNLCC)**. Le bilan dressé en novembre 2002 relève toutefois que ce programme n'a pas permis de contenir les émissions de gaz à effet de serre de la France. Le secteur industriel a fortement réduit ses émissions de gaz à effet de serre depuis 1990, et les secteurs des transports et du bâtiment sont responsables pour l'essentiel de la hausse des émissions de la France. Fort de ce constat, le gouvernement a décidé d'approfondir et de rééquilibrer l'action entreprise au travers des différentes mesures du **Plan Climat**. Ce Plan Climat est en cours d'élaboration, mais il a permis d'ajuster les projections d'émissions qui constituent la base de référence des calculs du projet de plan national d'affectation des quotas.

La France a choisi une méthode qui concilie au mieux le maintien de la compétitivité économique et le respect de ses engagements internationaux. Elle s'appuie sur le constat des émissions passées des installations concernées par la directive tout en incluant les

perspectives de croissance ainsi que les potentiels techniques de réduction des émissions de CO₂ des installations couvertes par le PNAQ (Plan National d'Affectation des Quotas).

Cette méthode aboutit au résultat suivant : la quantité totale de quotas affectés par la France pour les installations concernées par la directive sur son territoire est de **368,13 MtCO₂** pour les trois années 2005-2006-2007 (hors réserve de croissance et réserve pour les nouveaux entrants).

Ces quotas seront affectés de façon gratuite aux exploitants de ces installations. En moyenne annuelle :

- **56,83 MtCO₂** sont dédiées aux sources relevant des secteurs **industriels** visés par la directive ;
- **65,88 MtCO₂** sont dédiées aux sources relevant de la production **d'énergie** visée par la directive.

Au total, **122,71 MtCO₂** seront distribués chaque année. L'enveloppe de quotas est donc **incitative** puisqu'elle correspond à un **effort supplémentaire de réduction des émissions de - 2,47 % par rapport à la 1ère évaluation de quotas sous contrainte de taux de progrès**. C'est un effort **ambitieux** mais qui reste compatible avec les possibilités techniques et économiques des secteurs concernés.

C'est donc par une approche globale, cohérente et équitable entre tous les secteurs concernés que la France atteindra l'objectif fixé au protocole de Kyoto de maintien des émissions globales nationales de gaz à effet de serre au niveau de 1990. [21]

4. La troisième voie pour le protocole de Kyoto : la séquestration du carbone

La mise en œuvre du Protocole de Kyoto requiert une approche qui comprend la réduction de la consommation d'énergie (que ce soit au niveau domestique, industriel ou des transports), l'utilisation de sources d'énergie pauvres en carbone (par exemple l'hydroélectricité, l'énergie éolienne ou autres), ainsi que la séquestration du carbone. La séquestration du carbone consiste à capter et emmagasiner du carbone émis par des sources diffuses ou ponctuelles.

Le carbone peut être séquestré par 4 types de réservoir qui ont des caractéristiques différentes. La biomasse terrestre constitue un réservoir à court terme (décennies) du carbone qui offre l'avantage supplémentaire d'améliorer les écosystèmes. L'océan est un vaste réservoir de carbone mais les impacts de l'injection de carbone sur les écosystèmes et la dynamique océanique demeurent préoccupants. La troisième solution consiste à séquestrer le carbone dans des réservoirs géologiques qui offrent un potentiel significatif pour emmagasiner le carbone pour une longue période de temps. La carbonatation minérale est la seule forme de séquestration permanente de carbone. En effet, on peut séquestrer le CO₂ en le convertissant par des processus chimiques en des minéraux carbonatés.

En conclusion, l'alternative qui consiste à réduire la consommation d'énergie est limitée aux sociétés industrialisées comme la société française, car l'augmentation de la population et du niveau de vie à l'échelle mondiale s'accompagnent automatiquement d'une croissance de la consommation d'énergie. Par conséquent, les alternatives qui consistent à utiliser des sources d'énergie pauvres en carbone et la séquestration de carbone offrent des solutions technologiques à long terme pour réduire les émissions des gaz à effet de serre.

[5]

S'inscrivant dans cette recherche de solutions alternatives visant à la réduction des émissions de CO₂, notre projet de fin d'étude a pour objet l'étude de la séquestration du CO₂ par les résidus des procédés thermiques dont entre autres les mâchefers et les cendres volantes. Notre objectif est donc de mettre en place des protocoles expérimentaux destinés à produire la réaction de carbonatation du CO₂ au contact d'éléments constitutifs des résidus, puis de déterminer les conditions optimales d'absorption. Ce sujet va donc parfaitement dans le sens des objectifs fixés par le protocole de Kyoto.

B. Les résidus

Un déchet est défini de la façon suivante: « Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné, ou que son détenteur destine à l'abandon. » (Article 1 de la loi n°75-633 du 15 juillet 75) [1].

Cette définition reste vaste et laisse sous-entendre la diversité des déchets produits (ménagers, industriels...). Les résidus issus de leurs traitements seront donc également très variés et leurs natures dépendront de la solution de traitement choisie.

Nous allons principalement nous intéresser à **deux grands types de résidus** : les résidus de procédés thermiques (principalement de l'incinération) et les boues de papeterie. Ces dernières ont été considérées lors de ce PFE, qui a pour but l'étude du comportement des résidus de procédés thermiques, car le traitement des boues par calcination leur confère des propriétés intéressantes au niveau de la carbonatation.

1. Les résidus de procédés thermiques

a) Origine des résidus

En France, en 1998, ont été produits annuellement 627 millions de tonnes de déchets (source ADEME et IFEN):

- 47 millions de tonnes de déchets municipaux (déchets ménagers et déchets des communes);
- 62 millions de tonnes de déchets industriels, banals et spéciaux ;
- 100 millions de tonne de déchets inertes (chantiers de démolition et déchets de mines et carrières);

- 418 millions de tonnes de déchets agricoles et d'industries agroalimentaires. [2]

Les résidus de procédés thermiques proviennent principalement de l'incinération. Cette technique de traitement des déchets se caractérise par:

- la réduction la plus complète et la plus rapide du volume des déchets au moyen d'une minéralisation presque totale des produits incinérés. Dans le cas d'ordures ménagères, l'incinération permet de détruire plus de 70 % de la masse des déchets entrant et en réduit le volume de plus de 90 %;

- une préparation des déchets en amont du traitement réduite au minimum. Elle se limite à homogénéiser, par un mélange dans la fosse au moyen d'un grappin, les déchets avant introduction dans la trémie d'alimentation du four;

- un fonctionnement adapté à une variation du pouvoir calorifique liée à l'hétérogénéité des déchets et à son évolution au cours du temps;

- une valorisation énergétique sous forme de chaleur distribuée par un réseau ou sous forme de production d'électricité.

Ce traitement s'applique principalement:

- aux ordures ménagères brutes ou mélangées à des DIB ou à des boues;
- aux DIS dans des fours spécifiques, en général en présence d'un appoint de combustible;
- aux refus de tri visant le recyclage ou le compostage. [3]

Les OM représentent environ 21,1 millions de tonnes par an, soit 352 kg par habitant et par an dont 50 % environ ont été traités par incinération (en 2000).

Ainsi en 2000, il existait 210 usines d'incinération qui traitaient 11750 kT de déchets (dont 88% avec valorisation d'énergie) correspondant à 10186 kT d'OM (ordures ménagères), 826 kT de DBE et 646 kT d'autres déchets (boues, refus de tri et de compostage, déchets dangereux). La majeure partie des déchets incinérés est donc constituée d'OM. [1]

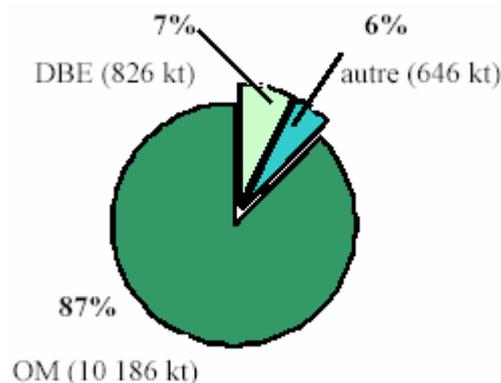


Figure 2: répartition des quantités incinérées par nature des déchets [1]

b) Les différents types de résidus

L'incinération des déchets va donc produire des sous-produits : parmi ceux ci, on distingue les résidus sortant du four, les mâchefers, et les déchets produits par les unités de

traitement des fumées, les REFIOM ou les REFIDI (Résidus d'Épuration des Fumées d'Ordures Ménagères ou de Déchets Industriels spéciaux).

Les REFIOM comprennent essentiellement les cendres volantes, les résidus de neutralisation des fumées, les gâteaux de filtration des eaux de lavage des fumées, les cendres sous chaudière. Cependant il existe plusieurs techniques d'incinération (four à grille, lit fluidisé) et elles vont influencer sur les caractéristiques de ces différents résidus. [12]

En effet, le principal déchet solide produit par un four traditionnel en terme de quantité est le mâchefer d'incinération (MIOM pour les ordures ménagères, MIDI pour les déchets industriels) qui représente entre 25 et 30 % de la masse des déchets entrants.

Dans une incinération en four à grille, 90 % à 95 % des résidus sont des mâchefers (soit 220 à 230 kg/tonne) et 5 à 10 % des REFIOM (20 à 30 kg/tonne).

Dans une incinération à lit fluidisé, le taux d'envol est très supérieur, et la répartition entre mâchefers et cendres volantes est de 40/60 %. Ainsi, les sous-produits d'incinération en lit fluidisé ont des caractéristiques très différentes de celles de l'incinération classique. Les **sous-produits** sont différents, avec une diminution sensible des mâchefers. Alors que 90 % des résidus d'une incinération à grille sont constitués de mâchefers, cette proportion tombe à 40 % dans le cas de fours à lit fluidisé. Le mâchefer est, en outre, de meilleure qualité. [13]

Les cendres volantes constituent le sous-produit le plus toxique et représentent 3 % de la masse des déchets entrants.

Les eaux usées provenant du procès de l'incinération sont collectées par des réseaux d'égouts. Le traitement des ces eaux usées en station d'épuration conduit à la formation de boues. [3]

Le schéma suivant montre le fonctionnement d'une UIOM classique.

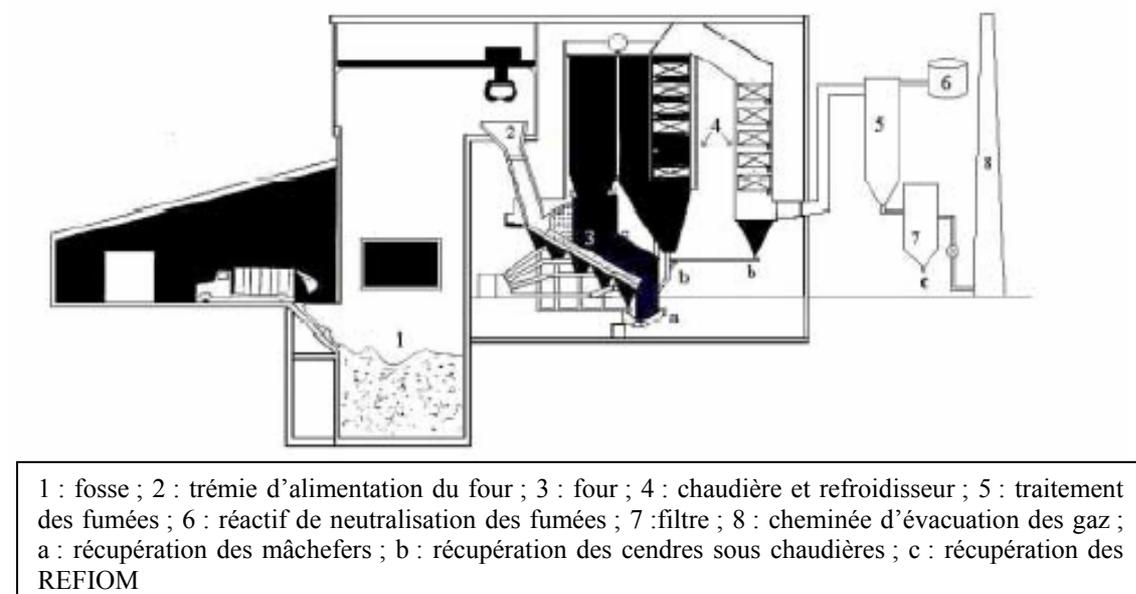


Figure 3: Schéma de principe d'une usine d'incinération d'ordures ménagères [4]

Ainsi, une tonne d'ordures ménagères incinérée conduit à la production de :

- 230 à 250 kg de MIOM;
- 25 à 40 kg de REFIOM;
- 20 à 22 kg de métaux ferreux;
- 0.5 à 1.5 kg de métaux non ferreux. [1]

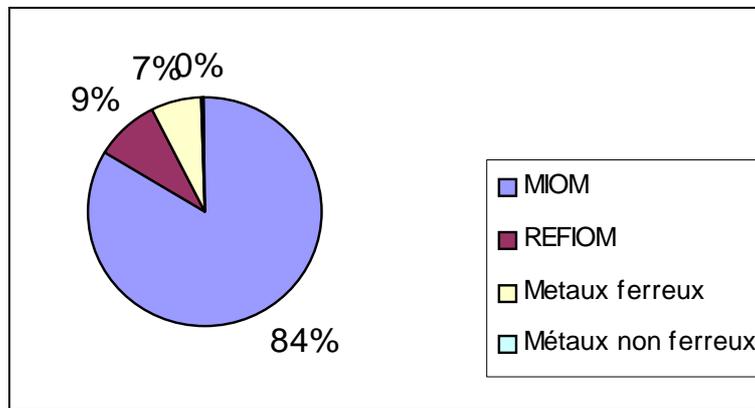


Figure 4: composition des résidus de l'incinération d'une tonne d'OM

Pour l'année 2000, les gisements de résidus thermiques représentent donc:

Tableau 1: Gisements français en 2000 [1]

GISEMENTS	QUANTITE (en millions de tonne)
Mâchefers	2,9
REFIOM	0,3
Cendres, refus de combustion, divers	0,02

c) Caractéristiques des résidus de procédés thermiques

Pour notre étude, les propriétés des résidus, en particulier physico-chimiques, sont très importantes. Ce sont elles qui vont influencer la carbonatation, c'est à dire l'efficacité de la séquestration du CO₂ dans ces résidus.

(1) *Les mâchefers*

(a) **Caractéristiques**

- Aspect:

Les mâchefers, provenant de déchets présentant une forte hétérogénéité (dans la composition des matériaux (papiers, verres...), dans l'état physique...), sont également caractérisés par une grande hétérogénéité. On peut déterminer grossièrement et visuellement les principaux éléments constituants:

- cendres, scories : 30-50 %;
- pierres, cailloux : 10-30 %;

- verre : 20-40 %;
- céramiques : 5-10 %;
- matières organiques : <5 %.

Une observation plus précise révèle des particules poreuses avec des vésicules. Le mâchefer est en effet constitué:

- d'une matrice solide;
- d'une phase liquide;
- d'une phase gazeuse. [11]

- Composition

La composition moyenne des mâchefers (Tableau 2) indique qu'ils s'apparentent à une gangue silico-alumineuse d'oxydes de sodium et de calcium, contenant de l'oxyde ferrique et, dans une moindre mesure, des oxydes de zinc, plomb, manganèse, voire cuivre et titane, sans oublier les imbrûlés. [8]

Tableau 2: Composition type des mâchefers [5]

Paramètre (%sur sec)	MIOM français Déferrillés
Imbrûlés	1,60
SiO₂	50,40
Al₂O₃	6,52
Na₂O	12,13
CaO	14,97
Fe₂O₃	8,43
MgO	2,30
K ₂ O	0,64
P ₂ O ₅	---
CO ₃	3,80
SO ₄	1,68
Cl	0,30
F	0,02
Zinc	0,20
Plomb	0,15
Baryum	0,12
Manganèse	0,07
Cuivre	0,13
Titane	0,38
Chrome	0,03
Etain	---
Nickel	0,009
Cadmium	0,002
Cobalt	0,001
Argent	0,001
Arsenic	0,005
Mercure	0,00002

Les mâchefers sont donc principalement composés de quartz (SiO₂), de calcite (CaCO₃), d'anhydrite (CaSO₄) et d'amorphes (silicates et aluminosilicates) avec quelques phases labiles (portlandite (Ca(OH)₂), halite (NaCl), sylvite(KCl)). La portlandite (chaux éteinte) provient de la trempe des MIOM en sortie de four pour les refroidir :



Particulièrement on va faire référence à la composition quantitative moyenne de mâchefers issus de deux collectes différentes, les mâchefers de Lons et les mâchefers Lyon Nord [22]:

Tableau 3: Composition des MIOM issus de collectes différentes.

	Composés	Unité	EIRSU Lyon Nord	EIRSU Lons
Composés principaux	SiO ₂	%	49,5	30,8
	CaO		16,3	22,1
	Fe ₂ O ₃		7,5	11,6
	Al ₂ O ₃		7,5	11,2
	Na ₂ O		5,8	3,7
	MgO		2,6	2,8
	K ₂ O		1,1	1,3
	P ₂ O ₅		1,3	2,6
	Pertes feu(imbrûles+H ₂ O)		7,0	11,5
	Dont H ₂ O tot		3,0	5,3
Autres composés (traces)	Cu 63	mg/kg	4079,7	3308,9
	Zn 66		1065,0	958,4
	Pb total		1036,5	777,6
	Sr 86		704,1	305,6
	Cr 53		499,1	449,0
	Sn 118		212,4	327,3
	CO ₂ tot	%	7,5	9,8
	C org		1,1	1,2
	S tot		0,3	0,4
	Cl		0,4	0,9
	Hg	µg/kg	150	14,3

Remarque : Le test des Pertes Feu a été réalisé à une température de 980 °C alors que le test normalisé requiert une température de 550 °C.

Le tableau ci-dessus présente la composition de deux mâchefers très différents:

- Le **MIOM de Lyon Nord** provient d'une **filière d'incinération classique** où la collecte sélective du verre est encore peu développé ; c'est pourquoi sa teneur en silice est plus importante que celle du MIOM de Lons, issu d'une collecte très sélective. Sa teneur en eau après extinction humide des cendres est de 19 %.

- Le **MIOM de Lons** est issu d'une **collecte très sélective**. Sa teneur en eau après extinction humide des cendres est de 23 %.

La collecte sélective du verre diminue la teneur en silice des mâchefers et ainsi augmente la teneur relative en calcium ; ce phénomène a un impact sur la carbonatation,

Une analyse élémentaire donne les résultats suivants :

Tableau 4: Analyse élémentaire des MIOM [4]

Eléments	% atomique
Si	38
Ca	33
Al	7
Na	5
S	4
K	<3
Cl	<3
Cu	<3

- Granulométrie:

Les éléments composants les mâchefers ont des granulométries très variées. Les éléments les plus gros qui composent un échantillon de MIOM dépassent rarement 4 cm de diamètre moyen. La proportion de particules d'un certain diamètre varie suivant le mâchefer considéré.

- Humidité:

Le pourcentage d'eau des mâchefers humides agit sur la densité maximale obtenue par compactage et est également un paramètre important en ce qui concerne la carbonatation. Le pourcentage d'eau varie également suivant le mâchefer considéré.

Le calcul du pourcentage d'eau dans les mâchefers bruts est déterminé par différence de pesée entre l'échantillon de mâchefers humides et l'échantillon de mâchefers secs après passage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. En règle générale, le taux d'humidité est proche de 20% en masse.

(b) Echantillonnage

L'hétérogénéité de ces mâchefers est problématique pour obtenir un échantillon représentatif. Il est en effet nécessaire de déterminer une procédure d'échantillonnage très stricte afin d'être représentatif du mâchefer. Généralement l'échantillonnage se fait selon la technique des quartages [4].

(2) Les REFIOM

(a) Caractéristiques

- Aspect

Les REFION se présentent sous la forme d'un solide pulvérulent de couleur dominante grise dans lequel apparaissent des particules noires de carbone graphite.

- Composition

Les compositions minérales sont très variables selon le mode de traitement des fumées, le type et la position des filtres. Les réactifs de neutralisation en excès et les produits de réaction constituent souvent plus de la moitié de la masse de ces résidus. Il s'agit principalement de chlorures alcalins (CaCl_2 , NaCl ...). Le reste du résidu est composé des mêmes phases minérales que celles des mâchefers.

Les principales phases cristallines présentes sont la calcite (CaCO_3), l'anhydrite (CaSO_4) et le quartz (SiO_2). La composition élémentaire est globalement la suivante:

Tableau 5: Analyse élémentaire des REFION [4]

Eléments	% atomique
Ca	39
Cl	27
Si	9
S	6
Na	5
K	5
Al	4
Zn	<3
Cu	<3

- Granulométrie

Les REFION ont pour la plupart une granulométrie très fine. La quasi totalité des particules sont de tailles submillimétriques dont une majorité (en masse) se situe entre 40 et 200 μm de diamètre.

- Humidité

Le pourcentage d'eau dans les REFION est nul lors du prélèvement. Dans les UIOM (usine d'incinération d'ordures ménagères), de l'air chaud et sec circule en permanence dans les cônes de récupération des REFION (en dessous des filtres) afin d'éviter une prise en masse de ces résidus. Les REFION ayant pour la plupart une hygroscopie très importante à cause de la présence de produits de réaction entre les gaz acides et les réactifs de neutralisation (chlorures principalement), il est important de les stocker au laboratoire dans un endroit sec (dessiccateur ou étuve ventilée)

- Risque écotoxicologique

Les polluants métalliques (As, Pb, Cd, Zn...) sont principalement concentrés dans les particules de faible granulométrie des REFION. Ces particules peuvent être facilement

inhalées et leurs petites tailles font qu'elles descendent profondément dans les poumons. Les REFIOM doivent être la plupart du temps stabilisés pour ces raisons.

(b) Echantillonnage

L'échantillonnage des REFIOM ne présente pas de difficultés ni de particularités. Du fait de la petite taille des particules constitutives, un prélèvement de quelques kilogrammes en bas des filtres après le traitement des fumées suffit pour avoir un échantillon représentatif.

(3) Les cendres sous chaudières d'incinérateurs à lit fluidisé

Les cendres sous chaudières sont comprises dans la dénomination REFIOM. Cependant, comme elles constituent plus de 40 % de la composition des REFIOM dans le cas des fours à lits fluidisés, nous allons présenter leurs caractéristiques.

Dans notre étude, nous allons utiliser des cendres sous chaudières de fours à lit fluidisé rotatif. Nous allons donc brièvement en rappeler le principe.

La combustion a lieu au sein d'un mélange de déchets et de sable maintenu en suspension par de l'air injecté sous pression. Il existe 3 types de fours à lit fluidisé : les lits fluidisés denses, les lits fluidisés rotatifs, les lits fluidisés circulants.

Les principales caractéristiques des usines d'incinération à fours à lit fluidisé sont :

- les lits fluidisés nécessitent un broyage préalable des déchets,
- les sous-produits générés sont différents de ceux issus de l'incinération "classique", notamment du fait du mélange sable/ordures brûlées.

Sous l'effet de la turbulence et de la chaleur, les déchets se séparent en deux fractions : une, solide, qui se consume d'autant mieux que le lit est fluide, et l'autre, gazeuse, dont une partie se consume également grâce à l'apport d'air. Dans la plupart des cas, les déchets doivent cependant être préalablement triés (élimination des éléments lourds par séparateurs aérodynamiques), déferrailés (par séparateurs magnétiques), broyés (granulométrie de l'ordre de 300 mm pour les fours à lit fluidisé rotatif), avant injection dans le four. Une fois la combustion opérée, les gaz et les particules minérales sont évacués en partie haute, puis traités (récupération des gaz de combustion en chaudières et traitement des fumées). [13]

Les cendres sous chaudières sont les particules que l'on recueille lors du refroidissement des gaz de combustion dans la chaudière à la base de celle-ci, lors de l'entretien des lignes de combustion des déchets. Elles peuvent avoir plusieurs origines : formation par condensation des vapeurs, formation par réactions chimiques des fluides, formation par corrosion des parois de chaudières, dépôt par gravité de particules entraînées depuis le four. [4]

(a) Caractéristiques

- Aspect et composition

La morphologie des particules peut être résumée en 5 grandes classes : des sphères issues de fusions et contenant souvent des inclusions de gaz, des cristaux composés

principalement de calcite et de quartz, des structure polycristallines, des particules de carbone (graphite) et des particules de formes diverses.

Les CSC sont composées de cendres et d'agrégats minéraux avec quelques particules métalliques issues de la corrosion des parois de chaudières. Les principales phases cristallines sont donc : **la calcite, l'anhydrite et le quartz**. La gehlenite ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) semble être une phase spécifique des CSC.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

Tableau 6: Composition moyenne de cendres sous chaudières [4]

Eléments	Proportion (%)
Si	28,1
Ca	26,7
Al	14
S	7,3
Fe	5,2
K	3,7
Cl	2,5
P	2,4
Zn	2,4

- Granulométrie

La granulométrie est intermédiaire entre les REFIOM et les mâchefers. Elle est plus grossière que les REFIOM avec plus de 65 % de particules de tailles supérieures à 200 μm .

- Humidité

Comme pour les REFIOM, le pourcentage d'eau dans les CSC est quasi nul. Ces résidus sont moins hydrophiles que les REFIOM car il n'y a pas encore de produits de réaction mais un stockage en dessiccateur est tout de même recommandé.

(b) Echantillonnage

Comme dans le cas des REFIOM, l'échantillonnage ne nécessite pas de précautions particulières. Du fait de la petite taille des particules, un prélèvement de quelques kilogrammes de résidu par les trappes d'accès à la base des chaudières suffit pour avoir un échantillon représentatif. [4]

2. Les boues de papeterie

Les boues de papeterie ne sont pas des résidus de procédés thermiques. Cependant, leurs principales caractéristiques sont présentées dans ce paragraphe. Leur calcination sera considérée ultérieurement.

Les industries papetières utilisent d'importantes quantités d'eau pour convertir:

- soit le bois en pâte à papier chimique, blanchie ou non,
- soit la pâte en papier carton,
- soit les vieux papiers en pâte recyclée, desencrée ou non

Cette industrie produit donc des effluents dont la purification se fait:

- soit par des procédés physico-chimiques : floculation, flottation, décantation,
- soit par voie biologique, aérobie ou anaérobie.
-

Selon le moment du procès considéré, on obtient des boues primaires, des boues biologiques et des boues de désencrage.

Les **boues d'épuration** sont constituées de boues primaires ou mixtes (= boues primaires et biologiques en mélange) et sont issues du traitement des effluents des papeteries.

Les **boues de désencrage** sont issues des usines de recyclage de papiers cartons récupérés possédant une cellule de flottation. Les bulles d'air générées à la base de la cellule entraînent les particules d'encre en surface et forment une mousse -constituée de savon, particules d'encre, fibres, fines, charges- appelée boues de désencrage.

Les boues de papeterie (désencrage et épuration) ne sont pas des déchets dangereux. Elles ont une siccité comprise entre 20 et 50 % de matière sèche et peuvent présenter un intérêt agronomique en raison de la teneur en matière organique et ou minérale. [14]

a) Gisement

Le tableau ci dessous permet de quantifier le gisement en France en tonnes produites de matières sèches par an, selon les estimations du cabinet Arthur Andersen et de l'ADEME.

Tableau 7: Gisement des boues de papeterie en France

Boues	1993	1998	1999	2002
De désencrage	90000	200000	340000	455000
Primaires + biologiques	400000	350000	400000	430000
Primaires	400000	350000	400000	430000

D'après l'Ademe, en 1999, les chiffres étaient les suivants (poids total):

- boues d'épuration : 720 000 t/an;
- boues de désencrage : 625 000 t/an. [14]

b) Composition chimique

L'étude de la matière sèche de ces boues papetières montre les caractéristiques générales suivantes quel que soit leur provenance:

- Matière organique (fibre de cellulose): 35 à 75 %;
- Matière minérale (kaolin, calcite, talc, muscovite et quartz): 25 à 65 %.

Il va de soi que les proportions varient selon le procédé générateur.

Les caractéristiques des boues de papeteries sont en effet variables selon leur origine (physico-chimiques, biologiques, désencrage, mélangées), le procédé de fabrication et les matières premières utilisées.

On peut cependant donner les compositions extrêmes de ces matériaux qui sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau 8: Compositions extrêmes des boues de papeteries [14]

Paramètre		Type de boue							
		Biologique		Physico-chimique		Désencrage		Mélange	
Siccité	(%)	5,4	32,1	29,4	52,7	38,1	62,1	24,7	58,5
Cendres sur matières sèches	(%)	35,0	85,5	25,5	76,1	32,9	63,6	46,7	83,3
Pouvoir calorifique	(kJ/kg)	215	2315	40	5751	1236	4321	1140	3020
pH		5,9	8,6	6,8	8,5	6,8	8,3	6,6	7,7
C _{org}	(%)	17,3	43,4	13,1	37,2	19,1	35,8	24,5	41,6
N _{org}	(%)	0,9	8,1	0,2	0,9	0,21	0,5	0,3	1,3
Ca	(%)	1,2	9,6	0,4	21,1	1,5	14,9	0,4	16,0
Mg	(%)	0,2	1,0	0,2	1,7	0,2	0,8	0,2	0,6
Al	(%)	-	-	0,8	5,7	2,8	6,5	3,3	5,7
Fe	(%)	-	-	0,1	1,3	0,1	0,5	0,2	1,8
Si	(%)	-	-	2,3	7,2	3,3	7,6	4,0	7,4
Pb	(mg/kg)	10,8	394,0	10,0	10,0	9,5	79,4	14,0	93,0
Cd	(mg/kg)	0,2	9,1	0	0,1	0	1,5	0,1	1,1
Cr	(mg/kg)	5,8	118,0	8,8	903,0	4,8	96,6	2,9	311,1
Cu	(mg/kg)	33,6	494,0	19,9	195,0	64,2	345,0	18,0	206,0
Hg	(mg/kg)	0,2	3,3	0,1	1,1	0,1	0,9	0,1	0,2
Zn	(mg/kg)	90,0	2350,0	6,4	480,0	34,2	1320,0	84,6	320,0

C. Aspect réglementaire

L'incinération des ordures ménagères a conduit à deux grands types de sous-produits:

- Les mâchefers récupérés en sortie de fours (encore appelés scories);
- Les résidus d'épuration comprenant les fines sous chaudière, les résidus de dépeussierage et les résidus de déchloration.

Les mâchefers sont refroidis et éventuellement déferrillés par simple magnétisme. Il est également possible de récupérer les métaux non ferreux (en particulier l'aluminium) par application de courants de FOUCAULT.

Dans une usine moderne, pour une tonne de déchets entrés, on obtient environ 300 kg de produits minéraux utilisables et 20 kg de déchets ultimes:

- * Les mâchefers représentent la plus grosse partie des résidus à savoir 280 kg:
 - après traitement, on peut récupérer 200 kg de mâchefers utilisables éventuellement en remblai;
 - 80 kg de refus seront enfouis en CET de classe II.

* Et 20 kg de matières riches en ferrailles. Après traitement, elles donneront 10 kg d'acier, et 10 kg de refus enfouis en CET de classe II.

* Les 20 kg de déchets ultimes sont des cendres et des boues issues du lavage des fumées. Ces boues sont donc chargées en métaux lourds : zinc, plomb, cuivre, manganèse, nickel, chrome, cadmium, mercure. Ces boues et ces cendres doivent donc être stockées dans un CET de classe I (centre de stockage de déchets ultimes). [15]

1. Cas des MIOM

La réglementation sur l'élimination des MIOM va dépendre du caractère polluant de celui-ci. Conformément à la réglementation en vigueur, les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères peuvent être, en fonction de leurs caractéristiques et des filières disponibles, éliminés en centre de stockage de classe II ou utilisés en techniques routières.

Les conditions de valorisation des MIOM sont liées au potentiel polluant qu'ils représentent. Leur impact sur l'environnement est surtout lié à leur capacité à relarguer, lors d'un contact avec l'eau, un certain nombre d'éléments chimiques et notamment des sels solubles et des métaux lourds [9]. Ainsi les critères de valorisation sont réglementés par la circulaire ministérielle du 9 mai 1994 [10], qui s'appuie sur l'analyse des concentrations en polluants à l'issue d'un test de lixiviation normalisé en batch (X31-210).

On peut classer les mâchefers en trois catégories selon les teneurs d'un certain nombre d'éléments présents dans les lixiviats:

- **mâchefers à faible fraction lixiviable dits « V »** comme valorisables.

Ils peuvent être valorisés en technique routière ou en parking, en remblai compacté sous certaines conditions.

- **mâchefers intermédiaires dit « M »** comme maturables. Ils peuvent être éliminés en décharges de déchets ménagers ou assimilés ou subir une maturation afin de les rendre valorisables. Il a été observé une carbonatation au contact de l'air qui réduit la solubilité des métaux lourds présents et par conséquent la fraction lixiviable. Les mâchefers sont donc disposés en tas à l'air libre pendant une durée maximale d'un an (3 mois en général) afin de vérifier les caractéristiques de la catégorie « V » et dans ce cas, ils peuvent être valorisés comme précédemment, sinon ils sont dirigés vers une décharge de classe II ;

- **mâchefers à forte fraction lixiviable dits « S »** comme stockables, à forte fraction lixiviable, en décharges de déchets ménagers ou assimilés (classe II). En aucun cas, ils ne peuvent faire l'objet d'une valorisation. [3]

Les limites entre les catégories sont fixées par des seuils et déterminées pour un résidu donné.

Tableau 9: Catégories de mâchefers en fonction de leur potentiel polluant (tests de lixiviation)[10]

Eléments (extraits)	Mâchefer V	Mâchefer M	Mâchefer S
Pb lixiviable	< 10 mg/kg	< 50 mg/kg	> 50 mg/kg
Cd lixiviable	< 1 mg/kg	< 2 mg/kg	> 2 mg/kg
Hg lixiviable	< 0,2 mg/kg	< 0,4 mg/kg	> 0,4 mg/kg
As lixiviable	< 2 mg/kg	< 4 mg/kg	> 4 mg/kg
Cr ⁶⁺ lixiviable	< 1,5 mg/Kg	< 3 mg/Kg	> 3 mg/Kg
SO ₄ ²⁻ lixiviable	< 10000 mg/Kg	< 15000 mg/Kg	> 15000 mg/Kg
COT lixiviable	< 1500 mg/Kg	< 2000 mg/Kg	> 2000 mg/Kg

En France, 46 % des mâchefers produits sont valorisables, 14 % sont soit valorisables, soit doivent subir une période de maturation, 23 % doivent aller directement en centre de maturation et seulement 17 % sont stockés immédiatement en centre d'enfouissement de classe II. [10]

2. Cas de REFIOM

Il faut stabiliser ou solidifier ces REFIOM pour réduire leur caractère polluant et leur capacité à relarguer ces polluants dans le milieu. Ils sont ensuite stockés en centre de stockage pour déchets industriels dangereux (*décharge de classe I*). [12]

3. Cas des CSC de fours à lit fluidisé

La réglementation initiale s'applique mal au lit fluidisé car celui-ci ne produit que peu de mâchefers et beaucoup de cendres. Pour ne pas pénaliser cette filière, auparavant selon les résultats des analyses ces cendres étaient considérées comme des mâchefers ou des REFIOM. Cependant, depuis 1998, les fumées et résidus de fours à lit fluidisé obéissent aux mêmes règles que les autres procédés. [13]

4. Cas des boues de papeterie

Les boues de papeterie sont des déchets banals qui peuvent donner lieu à une valorisation. Les principales filières d'élimination des boues de papeterie sont:

- L'épandage agricole;
- La valorisation énergétique sur site ou hors site;
- Le centre de stockage de classe II : à compter du 1er juillet 2002, le papetier devra justifier du caractère ultime des boues qu'il souhaite stocker;
- Le centre de stockage interne: une autorisation doit être demandée auprès de la DRIRE [14];
- La valorisation en béton par calcination.

D. La carbonatation

Pour permettre leur valorisation, certains résidus (dont le mâchefer) peuvent subir une phase de stabilisation appelée maturation. Cette stabilisation par stockage à l'air libre nous prouve qu'il y a carbonatation et que ces résidus sont donc susceptibles de séquestrer du CO₂.

Nous allons donc nous intéresser à la réaction de carbonatation.

1. Généralités

La carbonatation est un des phénomènes prépondérants intervenant dans la maturation. Avant maturation, les mâchefers sont composés d'environ 86 % en masse de phases silicatés, 5% de métaux (Plomb, Zinc, Cadmium, Mercure...), 1 % sulfates, 6% de carbonates (portlandite et ettringite) et 2 % de chlorures.

Le calcium est principalement contenu dans:

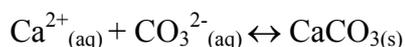
- la portlandite (chaux éteinte): $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$.
- L'ettringite : $\text{Ca}_6 [\text{Al(OH)}_6]_2(\text{SO}_4)_3, 26\text{H}_2\text{O}$

On va faire l'hypothèse de la portlandite comme élément majeur de la carbonatation, on va se centrer principalement dans le calcium (ces réactions peuvent aussi avoir lieu avec d'autres ions présents en faibles quantités tels que K⁺, Na⁺, Mg⁺).

La carbonatation correspond à une transformation progressive de composés contenant du calcium, comme **la portlandite**, en calcite au contact de dioxyde de carbone (qui provient le plus souvent de l'air ou par des microorganismes) et en présence d'humidité.

Cette transformation s'accompagne d'une diminution du pH dans le milieu où la réaction se déroule.

La carbonatation est un processus lent dont la vitesse dépend de nombreux paramètres comme la perméabilité, la teneur en eau, la composition minérale du matériau, la concentration en CO_{2(g)}, l'humidité relative et la température de l'air environnant. C'est essentiellement le CO_{2(aq)} dissous dans l'eau adsorbée dans les pores du matériau qui réagit avec Ca(OH)₂ (en fait Ca²⁺_(aq) en solution, vu la solubilité de Ca(OH)₂). La réaction de carbonatation principale qui se produit alors dans le matériau peut être représentée par:



Les réactions intermédiaires sont les suivantes:

- dissolution de la portlandite (par exemple) dans l'eau
 $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{OH}^-$
- dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau
 $\text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

La carbonatation n'est donc possible qu'en présence d'humidité. On peut ainsi noter que c'est un phénomène particulièrement lent dans des conditions très sèches ou très humides. En effet, sans eau, il n'y a dissolution ni de la portlandite, ni du CO₂ et à contrario, le CO₂

peut diffuser dans la phase gazeuse du réseau poreux si les pores ne sont pas bouchés par l'eau.

La carbonatation entraîne une augmentation du volume des solides (i.e. +12 % pour la calcite par rapport à la portlandite), la fermeture des pores du matériau et donc une diminution de la perméabilité [4].

2. Cas des MIOM

Le comportement des MIOM, au regard de l'environnement et plus particulièrement des eaux souterraines, dans le cas où ils sont éliminés en site semi-perméable de décharge, a fait l'objet de nombreuses études.

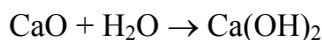
En effet, dès lors que les MIOM, entreposés seuls et en quantité suffisante, sont soumis aux agents atmosphériques, on observe une élévation de température du matériau. Ce phénomène, déjà connu dans le cas de terrils de déchets de charbon, peut durer plusieurs années. Directement lié essentiellement à la teneur en imbrûlés des MIOM et à la présence de fer oxydable, cet effet thermique provoque l'évaporation de quantités significatives d'eau reçue par le matériau.

Les MIOM sont en outre le siège d'un autre phénomène, dit de carbonatation, qui se traduit par la formation de carbonate de calcium et qui a pour conséquences principales de durcir le matériau, de piéger certains éléments comme par exemple les cations métalliques et de faire obstacle à la progression des lixiviats [7].

Pour que la carbonatation ait lieu, il faut donc la mise en présence d'un composé calcique et de CO₂, les deux sous forme dissoute dans l'eau.

Nous avons préalablement vu dans les caractéristiques des mâchefers que les MIOM contiennent des quantités significatives d'oxydes alcalino-terreux (en particulier de calcium). Ces oxydes sont hydratés en hydroxydes lors de la trempe du mâchefer lors de son traitement.

Par exemple dans le cas du calcium, on obtient:



Tout le Ca(OH)₂ n'est pas forcément disponible pour la réaction. En effet, une partie seulement peut se dissoudre dans l'eau interstitielle contenue dans les pores du MIOM.

En ce qui concerne le CO₂, il provient essentiellement de l'air ambiant ou des dégagements in situ à l'occasion de la combustion du carbone.

La phase de maturation est une étape-clé. En effet c'est au cours de cette phase que le potentiel polluant du mâchefer va être stabilisé, lui permettant de passer de la classe M à V.

L'intérêt de la carbonatation est qu'elle permet de stabiliser une partie du potentiel polluant des MIOM, elle permet de piéger les métaux lourds, dissous dans la phase aqueuse des mâchefers, en les précipitant [6].

Au début de la carbonatation, le pH est de l'ordre de 12 ou 13, le milieu est donc très basique (du fait de la dissolution du $\text{Ca}(\text{OH})_2$). La plupart des métaux, généralement amphotères, sont alors sous forme d'hydroxydes solubles tel $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

La carbonatation provoque une diminution du pH jusqu'à 8-9 car elle consomme le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (source des ions OH^- , réduits en H_2O). A un tel pH, les métaux, sous formes d'hydroxydes amphotères, deviennent insolubles et se retrouvent donc piégés dans les MIOM.

3. Cas des REFIOM

Certaines conclusions ont été tirées de précédentes études sur la question [4]. A cause des caractéristiques particulières des REFIOM telles qu'une porosité faible par rapport aux mâchefers, une hygroscopie et une fraction soluble importantes ou la présence en grande quantité de réactif de neutralisation en excès, on ne peut apparemment pas affirmer que la cinétique de carbonatation se résume à celle de la neutralisation des ions $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ par le CO_2 .

Ce phénomène se réalise sur une échelle de temps sans doute beaucoup plus longue que pour les mâchefers.

E. Résultats des précédents travaux

Les études de DEA d'Anthony DUFOUR (2003) [11] et de Marion CREST (2002) [23] ont conduit:

- à l'élaboration d'un pilote permettant de quantifier le volume de CO_2 absorbé par une certaine quantité de résidu;
- à l'obtention de valeur de référence pour le volume de CO_2 absorbé par des MIOM de différentes origines;
- à la détermination de l'influence de l'humidité sur la carbonatation des MIOM.

Nous disposons donc de certaines valeurs pouvant jouer le rôle de référence dans l'étude des MIOM.

II. OBJECTIFS FIXÉS ET PLANNING D'EXPÉRIENCE

Les expériences réalisées ont pour but de quantifier la capacité d'absorption de CO₂ de différents résidus carbonatables. La bibliographie ne donne à l'heure actuelle aucune donnée quantitative concernant la carbonatation. Cette étude quantifie les volumes absorbés de CO₂, en fonction de divers paramètres : provenance des mâchefers, teneur en eau, pression...

A. Objectifs fixés

Nos objectifs sont les suivants:

- Etude de l'influence de la provenance et du tri sélectif dans l'ancien dispositif;
- Mettre au point un nouveau pilote de carbonatation plus simple et plus petit que celui existant et supportant des pressions supérieures à la pression atmosphérique;
- Valider sa fiabilité en comparant les résultats obtenus avec les deux pilotes sur un même matériau;
- Utiliser les performances et les spécificités du nouveau pilote pour développer des études nouvelles, en particulier en fonction de la pression;
- Etudier la carbonatation sur plusieurs résidus carbonatables.

B. Plan d'expérience réalisé

Finalement, nous avons organisé notre travail de la façon suivante:

1. Comparaison initiale des dispositifs

De nombreuses expériences ont été réalisées sur les MIOM dans le cadre d'un précédent projet de fin d'études au cours duquel un réacteur de carbonatation a été mis au point.

Pour obtenir des résultats de référence sur la carbonatation, nous avons donc réalisé une première expérience avec ce pilote en utilisant le MIOM, et on a étudié l'influence de la provenance et du tri sélectif dans ce pilote.

Puis, nous avons utilisé le même MIOM pour le carbonater dans le nouveau pilote: nous avons obtenu des résultats du même ordre de grandeur. Nous en avons donc déduit qu'il serait intéressant de se concentrer sur l'utilisation de ce dernier pour préciser un protocole expérimental et réaliser nos études ultérieures.

2. Etude des paramètres influençant la carbonatation

La première étape a été de déterminer la durée optimale d'expérience dans le nouveau pilote sous une pression de 1 bar.

Puis nous avons étudié la reproductibilité de façon à déterminer le nombre d'expériences nécessaires pour valider les résultats obtenus.

Par la suite, ces deux étapes passées, nous avons enfin pu nous concentrer sur nos différentes études:

- 1) Influence de la pression;
- 2) Influence de l'humidité;
- 3) Influence de la nature du matériau carbonaté (MIOM, CSC, boues de papeterie calcinées ou non).

En ce qui concerne l'étude de la granulométrie, nous n'avons, hélas, pas eu suffisamment de temps pour réaliser des expériences avec différentes tailles de grains.

Toutes les expériences effectuées sur les MIOM ont donc été réalisées avec un matériau tamisé à 4 mm afin de disposer d'une fraction suffisamment faible pour remplir le pilote. Cendres et boues ont été utilisées sans tamisage; ces matériaux étant déjà très fins à l'origine.

En ce qui concerne les matériaux utilisés, nous avons étudié ceux à notre disposition au laboratoire et servant à diverses thèses ou PFE. Nous n'avons malheureusement pas pu disposer de REFIOM et nos études se sont donc concentrées sur les trois matériaux.

Un planning précis d'expérience est donné en annexe (cf. annexe 1).

III. APPROCHE EXPERIMENTALE

A. Les dispositifs

1. Le dispositif existant: La colonne

a) Principe



Figure 5: Photo du dispositif existant

Le pilote est constitué d'un cylindre métallique d'un volume total de 6.9 litres. Il est constitué d'une préchambre d'un volume de 3.4 litres servant à stabiliser le flux de gaz injecté et d'une partie supérieure contenant le mâchefer à traiter.

Le principe de l'installation est le suivant : un échantillon de mâchefers (de 1 à 3 kilos) dont les caractéristiques sont connues est placé dans le pilote (dans la colonne) suivant un protocole détaillé. L'entrée du pilote est reliée à une bouteille sous pression de CO₂ pur. A la sortie de la bouteille, le CO₂ pur traverse le premier débitmètre qui mesure le débit d'entrée puis la colonne de bas en haut avant de passer dans le second débitmètre qui mesure le débit de sortie. La différence entre les deux débits intégrés en fonction du temps permet d'obtenir le volume de CO₂ absorbé par le mâchefer. [11]

Le protocole à suivre et la fiche de suivi d'expérience à remplir par l'utilisateur sont donnés en annexe (cf. annexes 2 et 3).

b) Incertitudes

Les calculs et réflexions du PFE précédent ont conduit aux résultats suivants : les mesures sont entachées d'une incertitude relative totale de $\pm 8\%$. Par conséquent, pour avoir des résultats reproductibles, chaque essai doit être reproduit au moins trois fois.

Pour gagner du temps, les expériences étant longues et durant plus de quatre heures, seules deux expériences ont été réalisées pour la colonne. Cependant, si la différence entre les deux résultats est supérieure au domaine d'incertitude admissible ($\pm 8\%$), une nouvelle expérience est réalisée.

De plus, dans l'exploitation de nos résultats, il faudra tenir compte des incertitudes non quantifiables dues à l'hétérogénéité des mâchefers.

2. Le nouveau dispositif: la bombe calorimétrique

a) Principe



Le principe est d'utiliser une bombe calorimétrique (capacité d'environ 150 ml) comme récipient étanche permettant de travailler jusqu'à des pressions supérieures à 20 bars.

Une faible quantité de mâchefer (environ 100 g) est introduite dans la bombe calorimétrique. On injecte ensuite le CO_2 sous pression pendant une durée qui reste à déterminer.

Le mâchefer est pesé avant et après carbonatation, ce qui permet de déterminer la masse, puis le volume de CO_2 absorbé et d'obtenir ainsi un résultat indépendant de la température.

Figure 6: Photo du nouveau dispositif mis en place

b) Protocole

La manipulation, très simple, se déroule de la manière suivante:

- 1) Peser le récipient vide avec son couvercle.
- 2) Peser une quantité donnée de résidus (environ 100 g) en fermant le récipient de façon hermétique.
- 3) Régler la pression de CO_2 délivrée dans la bombe.
- 4) Introduire le récipient dans la bombe calorimétrique et mettre sous pression.

- 5) Le résidu est maintenu en contact avec le CO₂ jusqu'à carbonatation complète, c'est à dire jusqu'à ce que la masse de l'échantillon devienne constante.

Les pesées se font à récipient fermé hermétiquement compte tenu des échanges entre le résidu et l'air ambiant. Ces échanges dépendent de la teneur en eau de l'air ambiant et suivant cette teneur le résidu va prendre ou perdre de l'eau jusqu'à atteindre un équilibre avec l'air ambiant. Ces échanges peuvent être observés lors de la pesée de MIOM dans un récipient non fermé : la masse du MIOM va varier. Il est donc indispensable d'utiliser des pots fermés à chaque pesée.

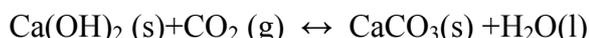
Le manipulateur remplit alors la fiche de suivi d'expérience donnée en annexe. (Cf. annexe 3)

c) Exploitation des mesures

Ce dispositif va nous permettre de déterminer les capacités d'absorption de CO₂ des résidus de procédés thermiques. En effet durant le temps de contact avec le CO₂, le résidu va se carbonater et sa masse va augmenter. Cette prise de masse va correspondre à la formation de carbonates et donc à la séquestration du CO₂. Cette différence de masse de l'échantillon après et avant contact avec le CO₂ permet de remonter au nombre de moles de CO₂ et donc au volume correspondant séquestré par le résidu.

Ainsi on considère un pot de masse m₁ (avec le couvercle). On place ce pot rempli de résidu (de masse m₂= pot+résidu+couvercle) dans la bombe calorimétrique et au bout d'un certain temps on obtient du résidu carbonaté de masse m₃= pot + résidu carbonaté+couvercle.

On suppose que la réaction de carbonatation est la suivante :



La prise de masse correspond donc uniquement à la fixation de CO_{2(g)} sous forme de carbonates solides. Les calculs permettant de remonter au volume de CO₂ séquestré par kilo de résidu sont donc les suivants :

$$m_{\text{CO}_2} = (m_3 - m_2) \text{ g.}$$

$$n_{\text{CO}_2} = (m_{\text{CO}_2} / M_{\text{CO}_2}) \text{ mol avec } M_{\text{CO}_2} = 12 + 2 \times 16 = 44 \text{ g/mol}$$

$v_{\text{CO}_2} = (n_{\text{CO}_2} \times V_{\text{mol}}) \text{ L}$ avec $V_{\text{mol}} = RT/P$ (T et P étant les température et pression auxquelles on veut considérer la carbonatation)

$$V_{\text{CO}_2} = [v_{\text{CO}_2} \times 1000 / (m_2 - m_1)] \text{ L/kg de résidu.}$$

$$\text{En résumé : } \boxed{V_{\text{CO}_2} = [(m_3 - m_2) / M_{\text{CO}_2} \times RT / P \times 1000 / (m_2 - m_1)] \text{ L/kg de résidu}}$$

d) Incertitudes

Nous avons essayé d'estimer le pourcentage d'incertitude que nous faisons sur nos expériences afin de pouvoir déterminer la valeur et la confiance que nous pouvions attribuer à nos résultats.

Les principales incertitudes que nous avons sur nos mesures sont liées à la pesée, aux manipulations en elles mêmes et au matériau utilisé fortement hétérogène.

La balance utilisée pour les pesées est très précise : elle fournit des résultats avec une erreur relative de 0.0001g. Cependant, l'expérience nous a montré que la masse des résidus était variable à cause des réactions d'équilibre qui ont lieu avec l'air ambiant enfermé dans le pot. Nous avons donc préféré considérer une incertitude sur l'avant dernier chiffre donné par la balance. De plus nous devons tenir compte de l'erreur lors du tarage, plus celle de la pesée ; l'erreur relative sur chaque pesée sera donc de 0.002 g.

Dans notre résultat, la pesée intervient au niveau de la différence de masse (2 pesées) et au niveau du poids de résidu considéré initialement (2 pesées avec le poids du récipient). Si l'on considère une prise de masse de 2 g (valeur constatée en moyenne pour les MIOM) et une quantité de MIOM de 100 g au départ avec un récipient de 17 g (moyenne sur nos expériences), nous obtenons une incertitude absolue de 0.2 % sur nos mesures.

En plus de cela, il nous faut également considérer les erreurs venant des manipulations. En effet la prise de masse étant très faible (2 g en moyenne), les manipulations de la bombe calorimétrique (enlèvement du couvercle avec la tige planté dans le résidu...) peuvent entraîner une perte de résidu et donc entacher les résultats d'une certaine erreur.

Enfin, l'hétérogénéité du matériau va également entraîner des incertitudes dans les résultats. En effet, l'étude porte sur une très petite quantité de résidu (environ 100 g) sur laquelle l'échantillonnage reste sommaire. Les résultats peuvent donc être différents d'un échantillon à l'autre.

Compte tenu des ces considérations et de la chaîne de mesure, nous avons donc considéré une incertitude de l'ordre de **2-3 %**.

Nous avons alors essayé de déterminer la **reproductibilité des expériences**.

Nous avons réalisé la même journée deux expériences dans la bombe calorimétrique dans les mêmes conditions et avec le même MIOM dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Origine : Lyon Sud 04/04
- Granulométrie : Tamisé à 4 mm
- Humidité : Environ 14 %, 15 % (MIOM séchés à l'air libre jusqu'à équilibre)
- Pression : Environ 1 bar

Nous avons relevé la prise de masse de l'échantillon à différents intervalles de temps afin de comparer les résultats des deux échantillons. Nous avons tracé le pourcentage de prise de masse des échantillons en fonction du temps de carbonatation.

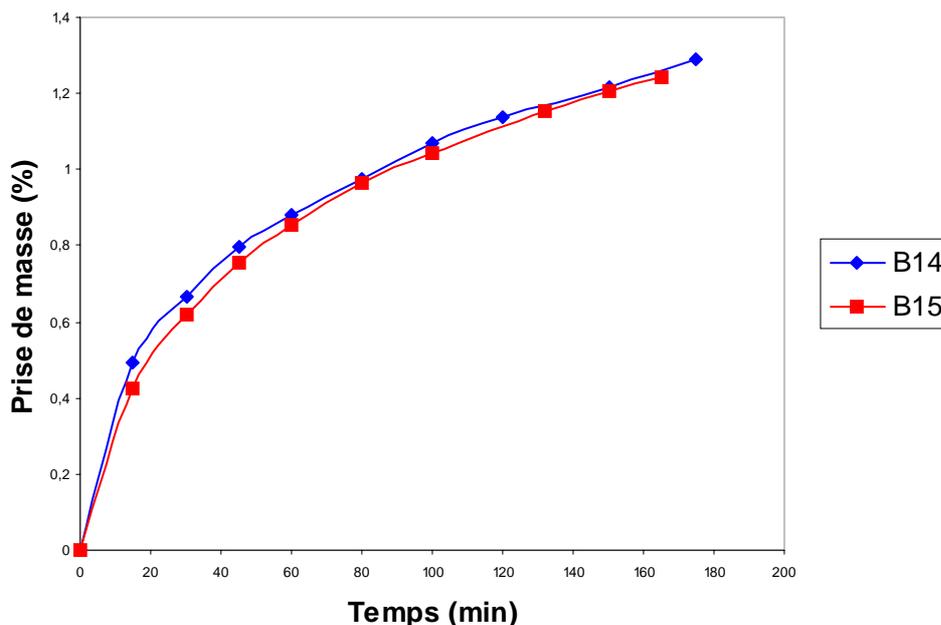


Figure 7: Comparaison de deux échantillons différents

En étudiant les résultats des différentes expériences, nous en avons déduit un écart relatif moyen de $\pm 2\%$.

Ces études montrent donc que la réalisation de 2 expériences suffisent à obtenir une reproductibilité correcte des résultats avec une incertitude de $\pm 2\%$.

Nous avons donc réalisé par la suite toutes les expériences en double sur le même échantillon pour confirmer les résultats.

3. Validation du nouveau dispositif

Nous avons réalisé deux expériences avec la colonne et trois expériences avec la bombe calorimétrique dans les mêmes conditions (autant que possible) et avec le même MIOM dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Origine : Lyon sud 04/04
- Granulométrie : Tamisé à 4mm
- Humidité : Environ 30 % (humidité correspondant au brut)
- Pression : Environ 1.5 bars

Nous avons obtenu les résultats suivants de volume de CO₂ séquestré par kilo de MIOM :

Tableau 3: Comparaison des deux dispositifs

EXPERIENCES	VCO2 SEQUESTRE
C3	13,6L/kg <14,8L/kg <16L/kg
C4	13,9L/kg <15,13L/kg <16,3L/kg
B5	13,9L/kg +/-2%
B6	12,8L/kg +/-2%
B9	14,3L/kg +/-2%

Tout d'abord, nous pouvons constater que les résultats pour la colonne (C3 et C4) sont bien compris dans l'intervalle d'erreur de 8 %. Pour la bombe calorimétrique, les résultats de B5 et B9 sont cohérents, par contre les résultats de B6 semblent trop à l'écart et ne seront pas pris en compte par la suite. Nous pouvons représenter les résultats de la manière suivante :

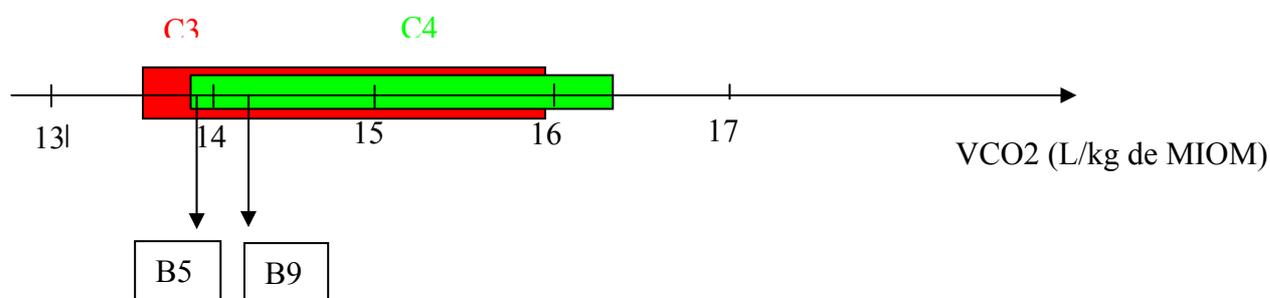


Figure 8: Comparaison des deux dispositifs

B5 et B9 sont bien compris dans l'intervalle de mesure des résultats de la colonne. Bombe calorimétrique et colonne fournissent donc des résultats du même ordre de grandeur et par la suite, nous pourrions donc nous contenter d'effectuer les expériences dans le nouveau dispositif et avoir confiance dans les résultats obtenus.

Par la suite, nos résultats sont restés cohérents confirmant que ce dispositif pouvait être utilisé avec confiance.

B. Analyse chimique

Nous avons réalisé des analyses chimiques sur les résidus auxquels nous nous sommes intéressés afin de pouvoir étudier sur le plan chimique le phénomène de carbonatation.

Nous avons tout d'abord réalisé la lixiviation des résidus, suivant un protocole établi avant et après carbonatation, puis nous avons mesuré le pH et suivi la composition des lixiviats pour quelques éléments métalliques grâce à la spectroscopie d'émission atomique (cf. annexe 5).

1. Lixiviation des mâchefers

Nous voulons savoir s'il existe une relation entre le calcium qui passe en solution et le calcium disponible pour réagir avec le CO₂. Pour cela, nous avons réalisé l'extraction solide/liquide (lixiviation) des résidus (mâchefers et cendres) avant et après carbonatation.

La lixiviation a été faite par mise en contact de 10 g de déchet brut solide (réduit à une granulométrie <4 mm) et 100 ml d'eau distillée (rapport liquide/solide=10), sous agitation permanente pendant trois jours.

La démarche suivie a consisté à réaliser la lixiviation sur la quantité de mâchefers, de granulométrie <4 mm, correspondant à 10 g de mâchefer brut, sous agitation. Cette quantité a été fixée à 7 g de mâchefers (en enlevant l'eau) pour chaque échantillon (le mâchefer brut a une humidité de 30 % environ).

Le lixiviat est centrifugé à une vitesse de 5 r.p.m, et ensuite il est filtré à 4 µm.

2. Mesure du pH

La mesure du pH est réalisée avant et après carbonatation avec un pHmètre. Celui-ci a besoin d'être calibré et pour cela, nous utilisons deux solutions, une à pH =10 et une autre à pH =7. Ce pHmètre nous permet d'obtenir le pH et la température lors de la mesure.

La mesure du pH est faite sur le lixiviat obtenu après filtration, sous agitation continue.

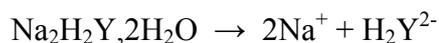
L'intérêt de cette mesure est de vérifier que le pH subit une baisse suite au phénomène de carbonatation

Nous allons donc nous intéresser aux valeurs de pH obtenues avant et après carbonatation et confirmer cette hypothèse.

3. Analyse de la composition des résidus

Pour la détermination du calcium qui passe en solution (étude des lixiviats), nous avons tout d'abord essayé de faire un dosage des ions calcium et magnésium en utilisant la même méthode que pour la détermination de la dureté d'une eau.

La méthode utilisée est une méthode volumétrique. La solution titrante est une solution de sel disodique d'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) de formule simplifiée Na₂H₂Y, 2H₂O:



En solution aqueuse, l'ion H₂Y²⁻ peut se combiner à de nombreux ions métalliques pour former des composés solubles appelés complexes. Le problème de cette méthode vient de la composition des mâchefers. Les résultats ne sont donc pas exploitables car il y a

beaucoup d'interférences, c'est-à-dire, des éléments qui ont une constante de complexation plus grande que celle du calcium et qui sont donc complexés avant celui-ci.

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui peuvent avoir lieu, nous avons donc analysé les lixiviats par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES cf. annexe 5), non seulement pour le calcium mais aussi pour d'autres éléments comme le cadmium Cd, le chrome Cr, le plomb Pb, l'étain Sn, le zinc Zn (métaux lourds) et le sodium Na. Ces analyses devraient nous permettre de développer quelques idées et de vérifier les hypothèses précédemment énoncées (cf. généralités) sur ce qu'il se passe lors de la réaction de carbonatation.

IV. RESULTATS

Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus, d'une part à l'aide des dispositifs de séquestration du CO₂, d'autre part à l'aide des analyses chimiques.

Optimisation de l'absorption du CO₂

1. Etude de l'influence de la provenance et du tri sélectif.

On dispose pour cette étude des quatre mâchefers présentés dans le tableau suivant : Lyon Nord, Lyon Sud, Tatare et Lons. Leurs différentes caractéristiques notamment vis à vis de leur capacité à absorber du CO₂ seront mises en évidence.

Tableau 11: Composition (en % massique) en éléments majeurs des mâchefers testés

Composés principaux	Lyon Nord frais, sortie incinérateur en janvier	Lyon Nord frais, sortie incinérateur en février	Lyon Nord mûré 3 mois, sortie incinérateur en février	Tatare frais, sortie incinérateur en février	Tatare mûré 3 mois, sortie incinérateur en février	Lyon Sud frais, sortie incinérateur en janvier	Lyon Sud Frais, sortie incinérateur en janvier	Lyon Sud Frais, sortie incinérateur en janvier
SiO ₂	49,5	53,4	48,1	43,2	39,6	44,6	30,8	29,9
CaO	16,3	15,3	16,3	12,1	13,8	18,6	22,1	21,5
Al ₂ O ₃	7,5	8,0	8,4	13,2	11,3	8,7	11,2	11,2
Fe ₂ O ₃	7,5	7,3	7,4	16,2	15,8	8,2	11,6	16,0
MnO		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		0,2
MgO	2,6	2,3	2,8	3,2	3,0	2,6	2,8	2,7
Na ₂ O	5,8	6,4	7,1	4,2	4,7	5,9	3,7	3,5
K ₂ O	1,1	1,2	1,1	1,6	1,4	1,1	1,3	1,0
TiO ₂		0,6	0,6	0,5	0,5	0,7		1,1
P ₂ O ₅	1,3	1,1	1,7	1,3	1,5	1,4	2,6	2,1
Pertes feu (Imbrûles + H ₂ O tot)	7,0	4,7	6,9	3,7	8,6	7,8	11,5	9,0
Dont H ₂ O tot	3,0						5,3	
<i>Total</i>	<i>98,6</i>	<i>100,3</i>	<i>100,5</i>	<i>99,3</i>	<i>100,2</i>	<i>99,6</i>	<i>97,6</i>	<i>98,0</i>
CO ₂ tot	7,5	6,7	8,8	6,0	12,8	7,4	9,8	8,0
C org	1,1	1,0	1,2	1,2	2,7	0,9	1,2	0,8
C carbonates, d'après calcul	0,9	0,9	1,2	0,4	0,8	1,2	1,5	1,4

Premièrement, on peut remarquer que les teneurs en éléments majeurs, notamment en silice et en calcium, des MIOM restent étonnamment constantes d'une année sur l'autre et cela malgré l'apparente hétérogénéité des mâchefers.

A. Description des échantillons des mâchefers testés.

Le mâchefer de Lyon nord provient d'une **filière d'incinération d'ordures ménagères classique** (du point de vue du tri sélectif du verre) pour lequel les encombrants sont enlevés grâce à une trémie avant incinération. En sortie d'incinérateur, le taux d'humidité est de 19 %.

Les mâchefers de **Lyon Sud** et de **Tarage** proviennent également de l'incinération d'ordures ménagères « **classique** ». En apparence, le mâchefer de Lyon Sud est assez boueux, odorant et de couleur foncée. Sa teneur en eau est d'environ 20 %. Celui de Tatar est encore plus boueux, et son taux d'humidité est de 22 %.

Le mâchefer de **Lons** est issu d'une **collecte sélective du verre très rigoureuse**. Les mâchefers étudiés sont récupérés en sortie de four après déferrailage des métaux ferreux. Son taux d'humidité après la trempage en sortie du four est de 23 %. Ce mâchefer est beaucoup plus clair, il a davantage l'aspect de la terre mais une fois séché, il est beaucoup plus pulvérulent que les autres.

Les conditions de stockage différentes des mâchefers peuvent aussi influencer nos résultats. En effet, les MIOM provenant de Lons sont couverts alors que les autres (Lyon Sud, Lyon Nord et Tarage) sont stockés en plein air et donc percolent sous l'effet des eaux de pluie. Ainsi, les équilibres physico-chimiques évoluent différemment : les chlorures de sodium et de potassium se retrouvent rapidement dans les lixiviats, on a alors un renouvellement des ions de l'eau des pores.

B. Résultats et courbes

Pour chaque provenance, trois expériences ont été réalisées afin de réduire les incertitudes liées aux résultats.

La figure 8 et le tableau 12 ci-après présentent les volumes de CO₂ absorbés pour chaque provenance.

L'ensemble des volumes de CO₂ de cette étude sont à une température moyenne de 25 °C.

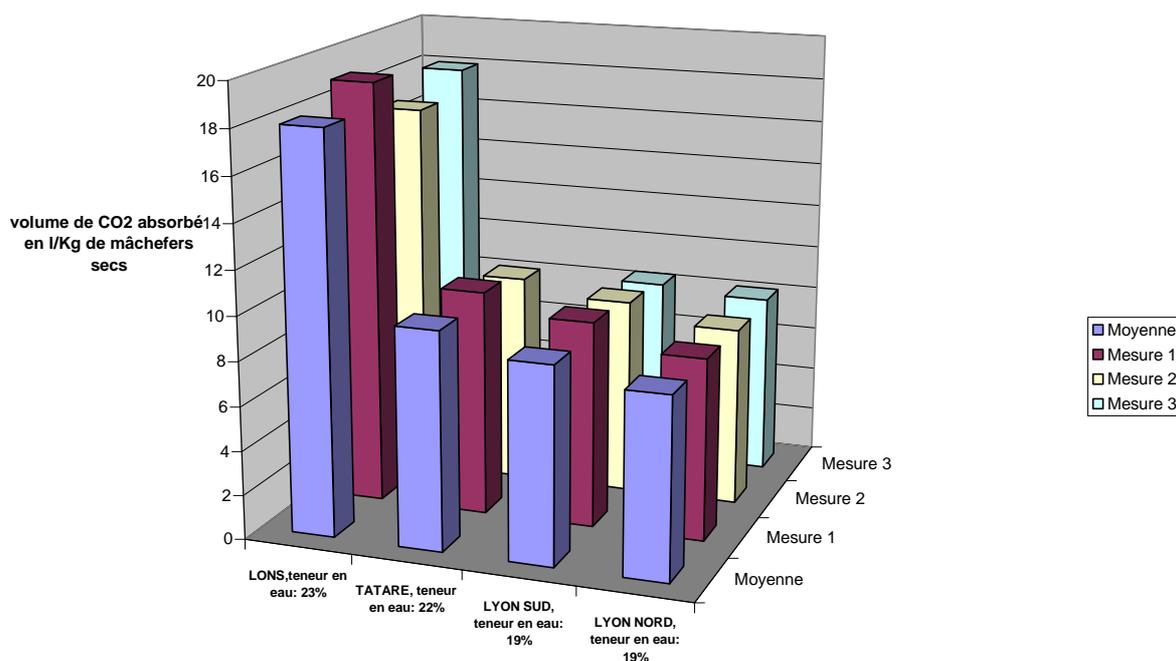


Figure 9: Influence de la provenance (et du tri sélectif du verre) sur la carbonatation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères

Tableau 12: Volume de CO₂ absorbé de MIOM de différentes provenances

Volume de CO ₂ moyen absorbé, d'après test de vieillissement accéléré au CO ₂ pur (en L/ Kg de mâchefers secs)	LONS	TATARE	LYON SUD	LYON NORD
Moyenne	18,01	9,81	8,86	8,14
Mesure 1	19,07	10,14	9,29	8,2
Mesure 2	16,96	9,48	8,85	8,06
Mesure 3	18,01		8,42	8,15

Les trois mesures de volume de CO₂ sont assez proches puisque l'écart maximal entre deux valeurs est de +/- 5,8 %, ce qui correspond au domaine d'incertitudes admissibles

Malgré l'hétérogénéité des MIOM, on atteint donc une assez bonne reproductibilité ce qui valide le dispositif expérimental et notamment la taille du pilote.

D'après le graphique, on observe une très nette tendance : le volume de CO₂ absorbé pour Lyon Sud, Lyon Nord et Tarage est sensiblement le même (entre 8 et 10 L par Kg de mâchefer sec) alors que pour la région de Lons, cette valeur est beaucoup plus importante (18 L/Kg de mâchefer sec), quasiment le double de celles obtenues pour les autres provenances.

D'après ces résultats, on constate que le tri sélectif a une conséquence directe sur la réaction de carbonatation. Un mâchefer provenant d'une filière où le **tri sélectif du verre est très rigoureux** (peut-être la filière du futur) se carbonatera davantage. Ce phénomène peut être expliqué par la composition caractéristique de ce mâchefer. Une des conséquences du tri sélectif du verre est la réduction de la part de silice contenue au final dans les MIOM et ainsi **l'augmentation de sa teneur relative en calcium**.

C. Paramètres physico-chimiques influant.

Le principal fournisseur de calcium pour la carbonatation est la portlandite :



La portlandite est facilement soluble. Dans le pilote, on accélère simplement la dissolution de la portlandite (en travaillant avec du CO_2 pur) pour atteindre son épuisement et ainsi constater la capacité de chaque mâchefer à se carbonater.

On peut réaliser un lien évident entre la teneur relative en CaO et le volume de CO_2 absorbé. Le tri sélectif du verre entraîne une diminution de la quantité du verre apportée au four. On alors la teneur en silice des mâchefers qui diminue et celle en CaO qui augmente (relativement à la masse de Silicium).

Le mâchefer de Lons a une plus forte teneur en CaO (21,5 % contre 15,3 %), il est logique qu'il se carbonate beaucoup plus.

L'analyse minéralogique nous donne la quantité totale de calcium contenue dans le mâchefer sans préciser sa forme initiale. L'analyse après fusion alcaline déstructure l'ensemble des molécules pour retrouver chaque élément sous forme d'oxyde. Elle ne nous permet pas non plus de conclure quant à la teneur en Ca(OH)_2 (calcium sous forme de portlandite) pour chaque mâchefer mais seulement sur la teneur totale en calcium.

Tout le calcium présent dans le mâchefer ne réagit pas avec le CO_2 : un problème de disponibilité des ions Ca^{2+} se pose.

D. Lien entre la teneur en calcium du mâchefer et le volume de CO_2 absorbé : problème de disponibilité de calcium.

L'analyse minéralogique du Service d'Analyse des Roches et Minéraux de Nancy nous montre un écart de teneur en CaO de 6 % entre les MIOM de Lons (21,5 %) et Lyon Nord (15,3 %) (cf. tableau 12) lors que les résultats nous indiquent un écart de volume de CO_2 absorbé de 50 %.

Un calcul simple permet d'évaluer le volume de CO_2 qui aurait été absorbé si l'ensemble du calcium avait réagi.

Pour Lons :

Teneur en CaO: 21,5 % \longrightarrow 3,8 mol de CaO/ Kg de mâchefer.

Hypothèse : tout le CaO carbonate

\longrightarrow 3,8 mol de CO₂/ Kg de mâchefer.

\longrightarrow 93,7 L de CO₂ absorbé/ Kg de mâchefer
(hypothèses: gaz parfait à 25 °C)

Expérience donne : 18 L de CO₂ absorbé/ Kg de mâchefer.

Conclusion : **19,2 % du CaO réagit (18/93,7).**

Pour Lyon Nord :

Teneur CaO: 15,3 \longrightarrow 2,7 mol de CaO/Kg de mâchefer.

Hypothèse: tout le CaO carbonate

\longrightarrow 2,7 mol de CO₂/ Kg de mâchefer

\longrightarrow 66,6 L de CO₂ absorbé/ Kg de mâchefer

Expérience donne: 8,1 L de CO₂ absorbé/ Kg de mâchefer.

Conclusion: **12,2 % du CaO réagit (8,1/66,6).**

De cette façon, on a calculé dans le tableau 13 les disponibilités en calcium pour chaque provenance en fonction des teneurs en calcium présentées dans le tableau 11. Les résultats sont représentés dans la figure 9.

Tableau 13: Mise en évidence de l'impact du tri sélectif du verre sur la disponibilité du calcium

Provenance	LONS	TATARE	LYON SUD	LYON NORD
Taux d'humidité en sortie de four (en % mass.)	23,0	22,0	19,0	19,0
Taux de silice (SiO ₂ en % massique sur MIOM sec)	29,9	43,2	44,6	53,4
Taux de chaux (CaO en % mass.)	21,47	12,1	18,6	15,3
Teneur molaire en Ca (mol Ca/Kg de mâchefer)	3,8	2,2	3,3	2,7
Volume de CO ₂ moyen absorbé si tout le Ca présent dans le MIOM carbonatit (en L/Kg de mâchefers secs)	93,7	52,9	81,4	66,6
Volume de CO₂ moyen absorbé, d'après test de vieillissement accéléré au CO₂ pur (en L/Kg de mâchefers secs)	18,01	9,81	8,86	8,14
Disponibilité du Ca (= % Ca ayant réagit avec du CO₂ pur)	19,2	18,5	10,9	12,2

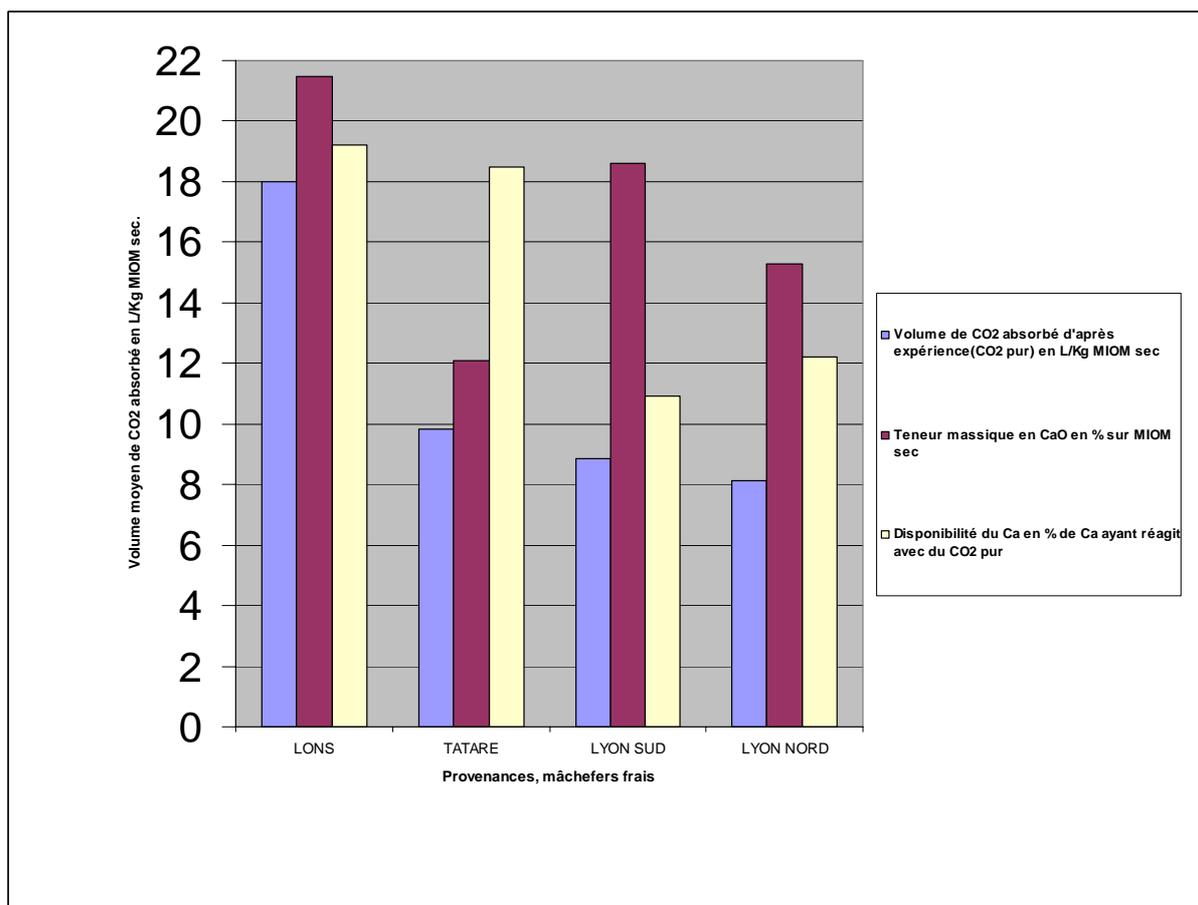


Figure 10: Mise en évidence de l'influence de la provenance des MIOM et du tri sélectif du verre sur la disponibilité du Ca pour la carbonatation

La différence de disponibilité entre le calcium de Lons et de Lyon Nord (ou Lyon Sud) peut s'expliquer par le fait que le mâchefer de Lons possède une plus faible quantité de silicates. On peut faire l'hypothèse que la diminution de la teneur en silice augmente la disponibilité du calcium qui est alors moins « emprisonné » dans les phases silicatées du MIOM.

Le plus grand disponibilité du calcium du MIOM de Tatare par rapport autres MIOM issus d'une filière « classique » est peut-être due à sa plus faible teneur en calcium. La compréhension de cette différence doit être approfondie.

Dans ces conclusions, on ne tient pas compte de l'influence de la technologie des fours sur la composition des MIOM et notamment de calcium.

Il faudrait aussi étudier l'influence de la teneur en verre des déchets incinérés sur la spéciation du calcium au sein des MIOM formés.

En résumé, la diminution de la teneur en silice augmente la teneur relative en calcium et augmente la disponibilité du calcium.

Compte tenu des hypothèses, on pourrait estimer que le MIOM de Lons contient 19,2 % de portlandite disponible et celui de Lyon Nord seulement 12,2 %.

La quantité de calcium réellement disponible au sein du mâchefer pour subir la carbonatation (dans ces conditions de vieillissement accéléré) est relativement faible : la majorité est piégée dans les matrices silicatés.

2. Cinétique de la réaction

La réaction de carbonatation n'est pas instantanée et un certain temps de contact est nécessaire entre le résidu et le CO_2 avant qu'il ne soit totalement carbonaté. Nous avons donc voulu étudier la cinétique de la réaction.

Pour cela nous avons tracé la courbe de l'évolution de la prise de masse de l'échantillon (rapporté à la masse initiale) en fonction du temps.

Pour cette étude, nous avons utilisé un résidu possédant les caractéristiques suivantes :

- Origine : MIOM de Lyon Sud
- Humidité : environ 14 %
- Granulométrie : tamisé à 4mm
- Pression : environ 1 bar

Cette étude a été réalisée sur 4 échantillons présentant les mêmes caractéristiques. Nous avons pour chaque échantillon mesuré la prise de masse pour des intervalles de temps donnés. Nous obtenons les courbes suivantes.

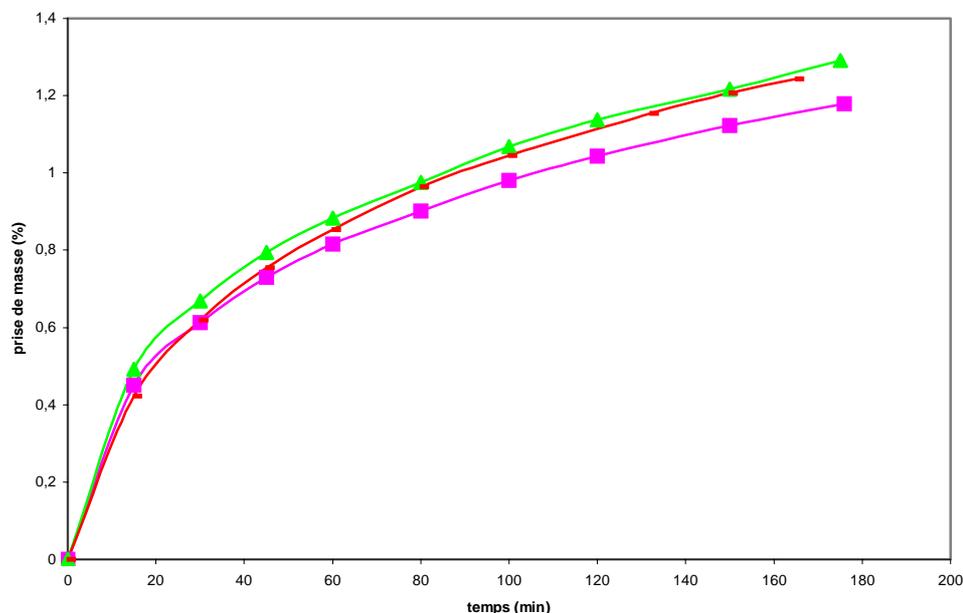


Figure 11: Cinétique de la réaction de carbonatation.

Les courbes sont pratiquement confondues. Le léger décalage vient sûrement de la difficulté d'obtenir exactement les mêmes conditions de pression dans la bombe

calorimétrique d'un échantillon à l'autre, la lecture du manomètre étant très peu précise dans le domaine des basses pressions.

Cependant, nous pouvons observer la forme des courbes : elles suivent toute la même évolution de forme logarithmique. Il s'agit donc **d'une cinétique d'ordre 1**
La prise de masse de l'échantillon répond donc à une formule de la forme :

$$\boxed{\text{Prise de masse} = A \ln(t) + B}$$

Ces courbes montrent bien que la majeure partie de la réaction de carbonatation a lieu au début de l'expérience. Dans notre cas, au bout de 50 minutes, la prise de masse est déjà de 1g. Sachant que en moyenne la prise de masse correspondant à une carbonatation totale est d'environ 2g, cela signifie que la carbonatation est déjà à moitié complète au bout de pratiquement 1h alors qu'il faudra encore plus de 7 h (à 1 bar) pour obtenir une carbonatation complète.

Enfin nous avons donc observé qu'au bout d'un certain temps, la courbe de prise de masse atteint un palier et le résidu ne peut plus se carbonater. Il n'évolue plus sous présence du CO₂ et sa masse se stabilise.

L'étude du BRGM [16] a montré que seul un MIOM stocké durant plus de 5 ans avait atteint son état de maturation maximale et n'absorbait plus de CO₂. Les échantillons de cette étude étaient déferrailés, tamisés et broyés à 4 mm, humidifiés à une teneur en eau de 5 %. Dans cette étude, le gain de masse des échantillons carbonaté avec du CO₂ pur était de l'ordre de 2 %. Nous obtenons des ordres de grandeur similaires. Notre expérience correspond donc à un **vieillessement accéléré** du MIOM.

Nous voulions dans un premier temps nous servir des études de cinétique pour déterminer le temps optimal nécessaire à la carbonatation accélérée ; cependant, nous nous sommes rendues compte que cette cinétique évoluait avec les conditions d'expérience (notamment la pression) et que le temps nécessaire à la carbonatation totale était lui aussi variable en fonction de ces conditions. Il était donc impossible de déterminer avec précision un temps valable pour toutes les expériences.

Nous nous sommes alors intéressées à l'influence de la pression sur la réaction de carbonatation.

3. Influence de la pression

Nous avons réalisé plusieurs courbes cinétiques à différentes pressions avec le même résidu dont les caractéristiques sont les suivantes:

- Origine : MIOM de Lyon Sud
- Humidité : environ 14 %
- Granulométrie : tamisé à 4 mm.

Chaque courbe a été dupliquée de façon à valider les résultats. Nous avons fait varier la pression dans la bombe de P=2 bars à P=17 bars. Ces résultats correspondent aux expériences B21 à B30.

Comme nous l'avons déjà vu, l'incertitude sur la pression (+/-0.5bar) est assez importante. Cependant les résultats suivants peuvent être interprétés en terme comparatif.

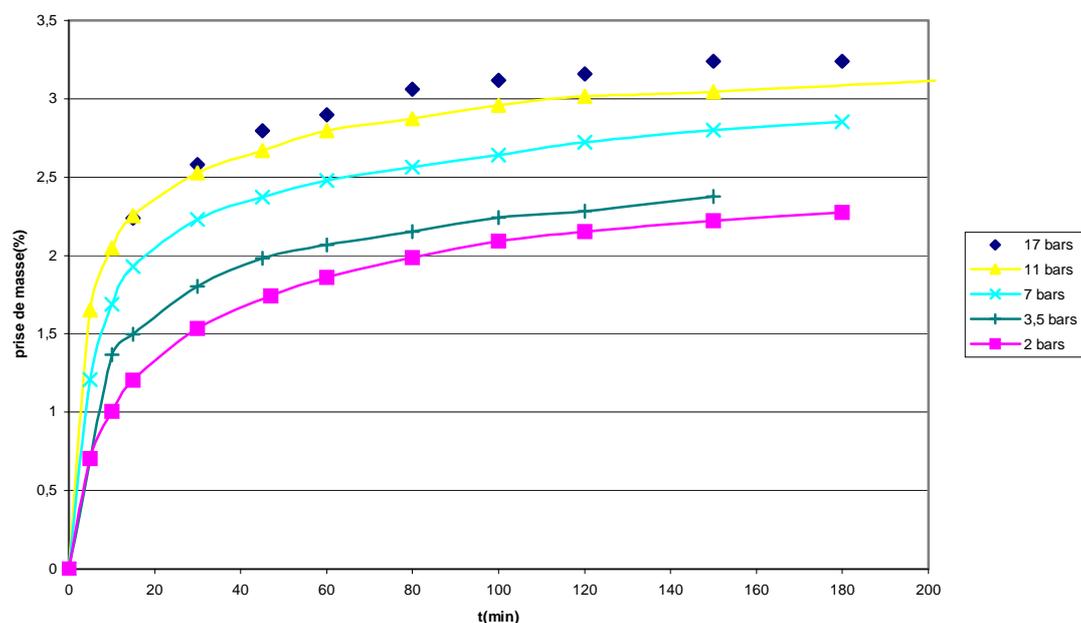


Figure 12: Influence de la pression sur la cinétique de la réaction

- **Observations**

Nous pouvons remarquer que la pression va influencer la vitesse de la réaction et ce surtout au début. Nous pouvons en effet observer que les tangentes aux courbes en zéro ont des pentes de plus en plus fortes au fur et à mesure que la pression augmente. Par exemple, au bout de 15 minutes, la prise de poids à 17 bars est le double de celle à 2 bars. Toutes ces courbes ont cependant la même allure et seule la pente à l'origine varie. Elles suivent en effet toutes une loi logarithmique.

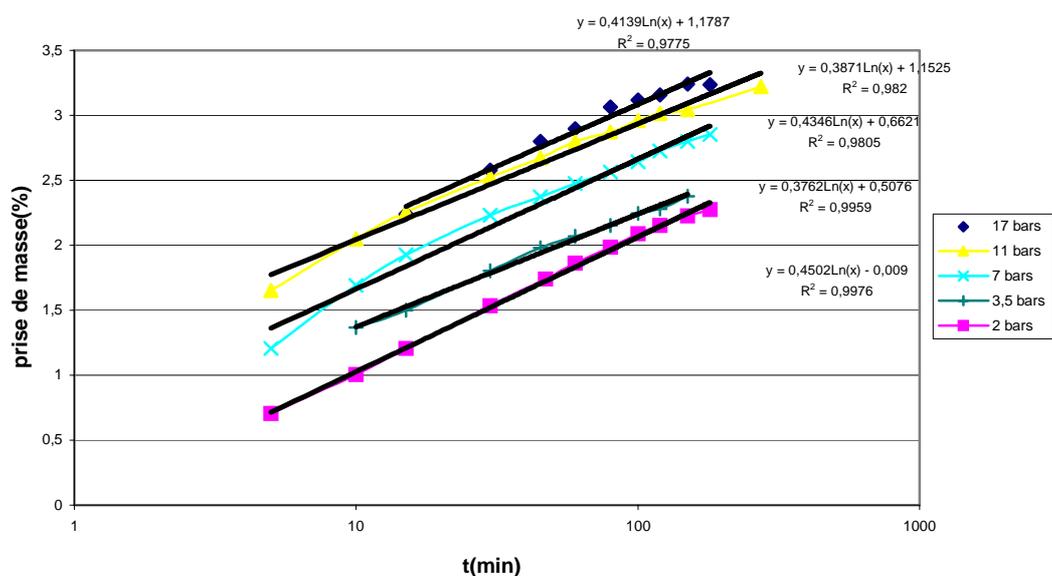


Figure 13: Influence de la pression (échelle logarithmique)

Nous pouvons remarquer que toutes les courbes ont pratiquement le même coefficient directeur (environ 0.4 %/min), et c'est surtout l'ordonnée à l'origine qui augmente avec la pression (en représentation logarithmique).

La réaction est donc d'autant plus rapide que la pression est élevée.

Nous avons réalisé une coupe pour chaque temps afin d'obtenir une autre représentation permettant de visualiser l'évolution de la prise de masse en fonction de la pression et ce paramétrée en fonction du temps.

Nous obtenons les courbes suivantes:

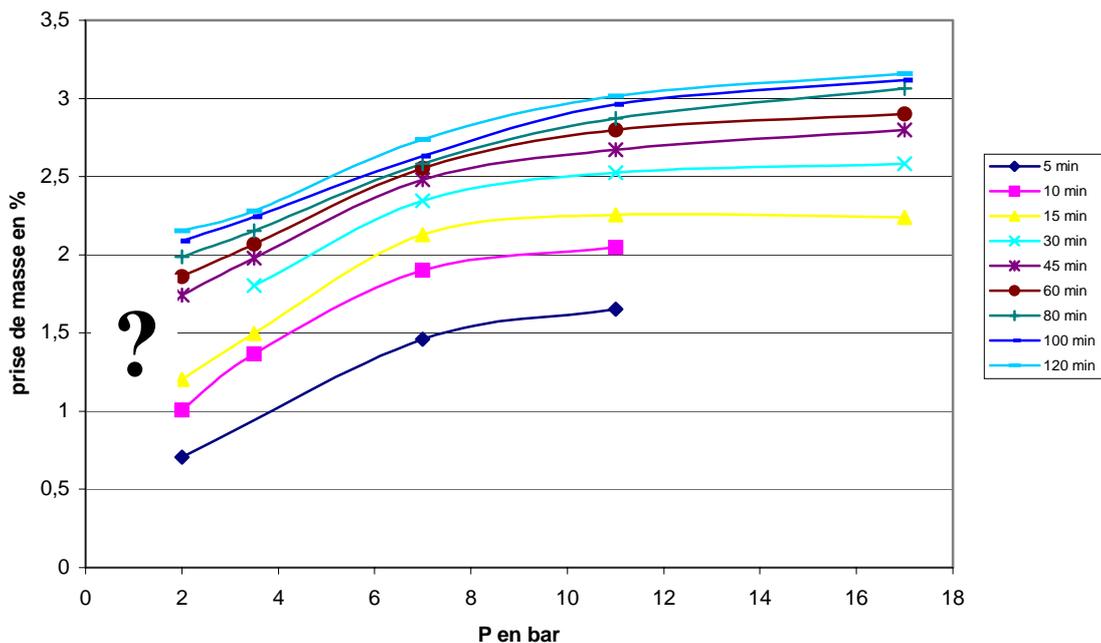


Figure 14: Evolution de la prise de masse en fonction de la pression

Nous pouvons bien vérifier sur ce graphique que plus la pression de CO₂ injecté est importante et plus la prise de masse est grande. Les courbes suivent toute la même évolution qu'il reste à déterminer. Cependant une zone d'ombre est mise en valeur sur ce graphique. Vu le dispositif utilisé, nous n'avons pas pu faire d'expérience précise entre 0 et 2 bars.

De plus au regard des courbes, il nous est impossible d'extrapoler ces valeurs manquantes aux faibles pressions. Cependant il serait intéressant d'obtenir ces valeurs car cela correspond aux conditions atmosphériques ($P(\text{CO}_2) \text{ dans l'air} = 0.00036 \text{ bar}$); c'est à dire celles sous lesquelles la maturation des MIOM est réalisée.

La pression a donc une influence sur la vitesse de la réaction de carbonatation mais influence-t-elle le résultat final ?

Pour le vérifier, nous avons carbonaté complètement l'échantillon sous 2 bars afin de comparer la valeur finale avec celle obtenue sous 17 bars. Pour être sûr que l'échantillon soit totalement carbonaté, nous l'avons laissé 3 jours sous CO₂. Nous avons placé ce point final sur les courbes précédentes et nous obtenons les courbes suivantes pour 2 et 17 bars:

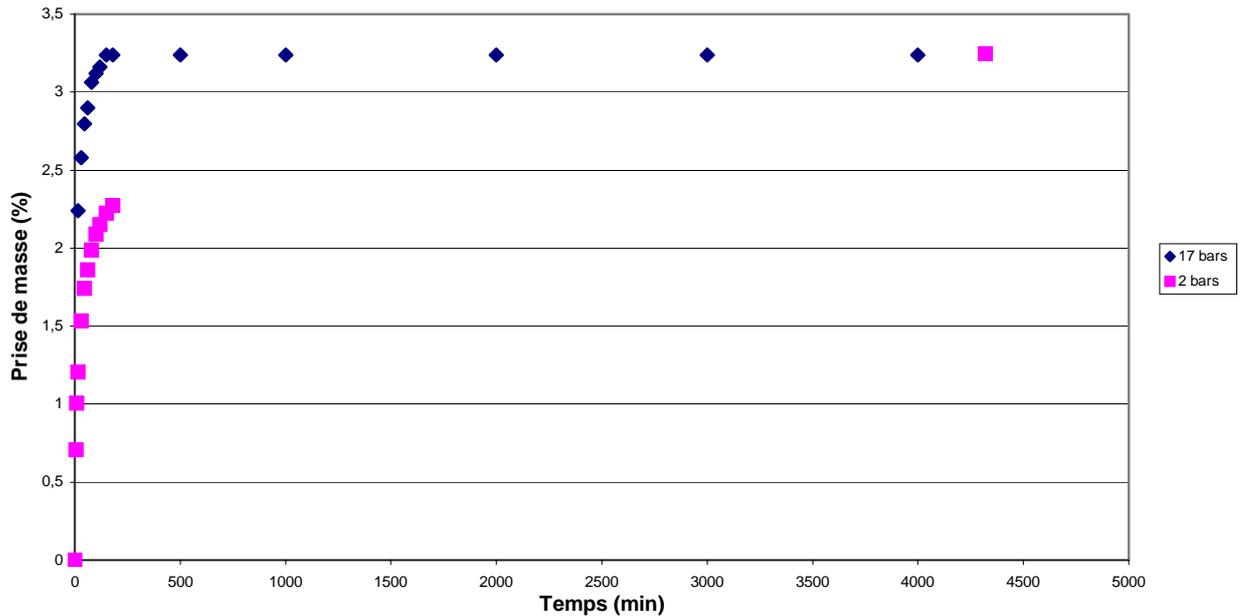


Figure 15: Comparaison des résultats pour 2 et 17 bars

Les deux courbes se rejoignent. Sous 2 bars et sous 17 bars, le volume total de CO₂ absorbé par kilo de MIOM est d'environ 17.9 L/kg.

Nous pouvons bien constater que le niveau de carbonatation est le même quelque soit la pression, seul la cinétique évolue. Ces résultats sont cohérents avec l'étude du BRGM [16] selon laquelle la pression partielle du CO₂ ne fait pas varier la capacité du MIOM à se carbonater mais seulement la cinétique de la réaction.

- **Discussions**

La réaction de carbonatation semble donc suivre une cinétique d'ordre 1, c'est à dire une réaction simple et l'influence de la pression sur cette cinétique est importante.

Cela peut s'expliquer de la façon suivante : la dissolution du CO₂ dans l'eau des pores dépend de sa pression partielle. En effet, la loi de Henry montre que la concentration du CO₂ en solution va augmenter avec la pression partielle de CO₂. La loi de Henry s'écrit de la façon suivante :

$$[CO_2] = K \times P(CO_2)$$

$P(CO_2)$ est la pression partielle de CO₂ en atm

K est la constante de Henry en (g/L) atm

$[CO_2]$ est la concentration de CO₂ dissous en g/L dans de l'eau pure à l'équilibre avec du CO₂ gazeux

Augmenter la pression du CO₂ va permettre d'augmenter la concentration de CO₂ dissous et donc accélérer la réaction avec le calcium également en solution dans l'eau. Le fait que la cinétique de la carbonatation augmente avec l'augmentation de la pression de CO₂ montre que la quantité de CO₂ dissous dans l'eau est un facteur limitant. En effet l'augmentation de la pression de CO₂ ne va pas avoir d'influence sur la quantité d'ions

calcium en solution. Nous aurons donc toujours la même concentration de Ca^{2+} quelque soit la pression. En augmentant la pression, nous fournissons simplement plus de CO_2 dissous pour réagir avec ces ions disponibles en solution.

De ce fait la vitesse de dissolution du CO_2 dans l'eau va influencer sur la cinétique de la réaction de carbonatation. Cependant le fait que le volume final de CO_2 absorbé par les résidus soit le même quelque soit la pression de CO_2 utilisée montre que le facteur limitant de la carbonatation est la source des ions Ca^{2+} [11]. En effet bien que la dissolution du CO_2 ne soit pas instantanée, dans le cas de notre expérience la source de CO_2 est « quasi infinie » (cf. capacité de la bouteille). Les ions Ca^{2+} quant à eux ne sont pas produits infiniment. La quantité d'ions disponibles va donc surtout dépendre de la quantité de portlandite présente dans le MIOM initialement et de la solubilité en fonction du pH de celle ci.

L'étape déterminante (ou la plus lente) du phénomène de carbonatation est donc la diffusion du $\text{CO}_2(\text{aq})$ dans l'eau et la « consommation » des ions OH^- issus de la dissolution de la portlandite. [4]

Le facteur influant sur le résultat final de la carbonatation est la source d'ions calcium. La carbonatation est limitée par l'épuisement de la portlandite disponible [11]

Actuellement, les mâchefers sont stabilisés par maturation à l'air libre. L'air atmosphérique contient 0.036 % de CO_2 . Les mâchefers sont donc carbonatés par du CO_2 à une pression de 0.00036 atm. Ceci explique bien pourquoi la stabilisation complète des mâchefers est très longue dans la réalité. Nos résultats présentent l'intérêt d'un traitement des mâchefers sous une pression de CO_2 plus élevée pour stabiliser les mâchefers plus rapidement et limiter leur caractère polluant dans le temps.

4. Influence du taux d'humidité

La teneur en eau d'un matériau est un paramètre ayant une grande influence sur sa carbonatation. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, la carbonatation est une réaction correspondant à la transformation progressive de composés contenant du calcium en calcite, au contact de CO_2 et en présence d'humidité. On note que ce phénomène est impossible en absence d'eau et qu'il est particulièrement lent dans des conditions très sèches ou très humides.

L'objectif de notre étude a été de mettre en évidence ces résultats théoriques et de déterminer pour chacun des matériaux, et cela dans certaines conditions (pression à 1bar), l'humidité permettant une carbonatation optimale.

a) Détermination du taux d'humidité

Pour déterminer le taux d'humidité d'un matériau donné, nous avons opéré de la façon suivante:

- 1) Pesée du matériau brut pour déterminer sa masse initiale m_0
- 2) Séchage dans le four pendant 24 h ou plus
- 3) Pesée du matériau pour déterminer sa masse finale m_1 après évaporation de l'eau

Le taux d'humidité est alors calculé grâce à la formule :

$$\%humidité = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0}\right) \times 100$$

Ainsi, nous avons déterminé les taux d'humidité des matériaux bruts que nous avons à notre disposition (MIOM de St Priest, MIOM de Lyon Sud) pour réaliser nos différentes études.

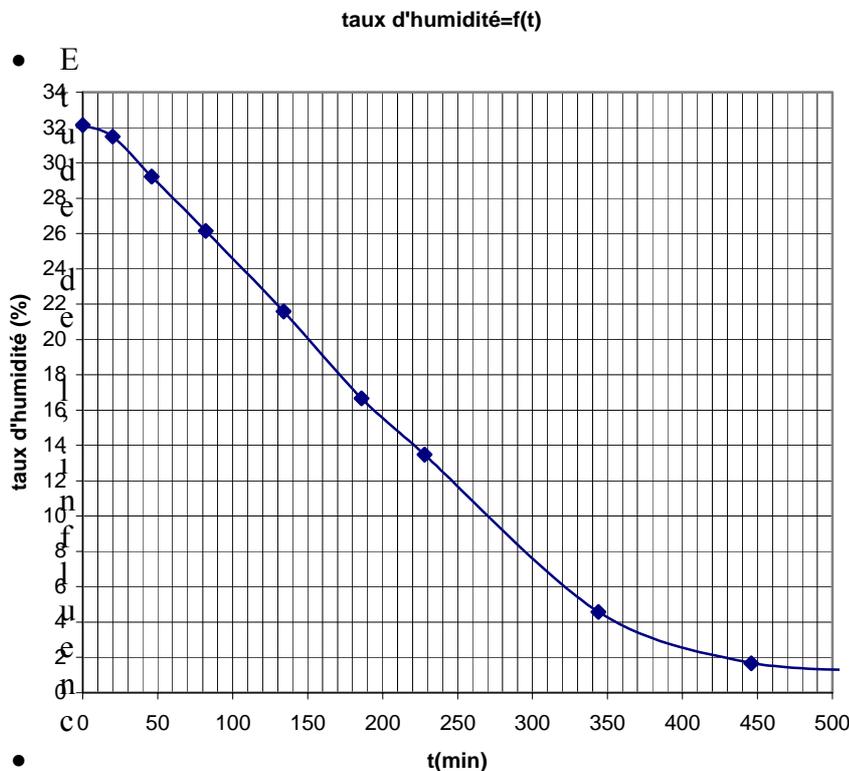
b) Fixation d'un taux d'humidité donné

Pour réaliser l'étude de l'influence de la teneur en eau des matériaux sur la carbonatation, nous avons dû modifier leur taux d'humidité initial de façon à obtenir un vaste éventail de taux différents.

Pour ce faire, pour un matériau donné (dans l'exemple pris par la suite, il s'agit du MIOM Lyon Sud 04/04), nous avons évalué l'évolution de son taux d'humidité après un temps de séjour donné dans le four à 105 °C.

Ainsi, nous avons pu obtenir des MIOM à différents taux, compris entre 5 et 30 %, grâce à la courbe (cf. figure n°11) que nous avons déduite de cette expérience.

En effet, quand nous avons voulu par exemple obtenir un MIOM à 14 % de taux d'humidité, il nous a juste suffi de le laisser 220 minutes (3 h 40) dans le four. Ceci est en réalité un peu approximatif car, du fait de l'hétérogénéité du matériau, les résultats ne sont pas aussi précis et nous n'avons pas obtenu exactement 14 % mais un taux compris entre 13 et 15 %.



Figur16: Evolution du taux d'humidité en fonction du temps de séchage dans le four

c) Influence de l'humidité sur la carbonatation des MIOM

Grâce à l'étape précédente, nous avons pu travailler pour cette étude sur des MIOM avec des taux d'humidité très variés, compris entre 0 et 22 %. A savoir : 5,2 %, 8,4 %, 11,3 %, 14 %, 15,3 %, 15,4 %, 17,1 %, 18,2 %, 18,8 %, 19,1 %, 21,2 %, 21,8 %.

Pour chacun de ces MIOM, une carbonatation complète a été effectuée et nous en avons déduit le volume de CO₂ absorbé par kilogramme de MIOM considéré.

L'évolution de ce volume en fonction du taux d'humidité du mâchefer a été tracée sur la figure n°16.

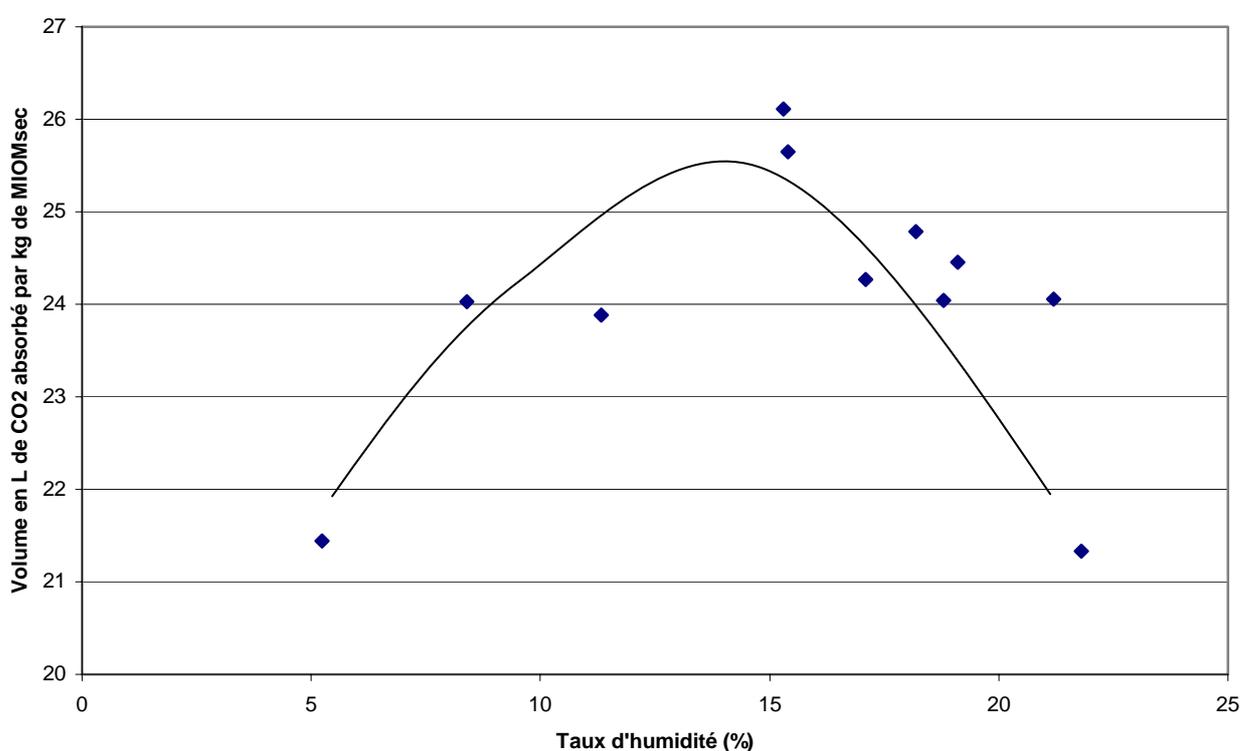


Figure 17: Influence de l'humidité sur la carbonatation des MIOM LS 04/04 (1bar)

- Observations

On peut dire que la courbe a une forme « en cloche », ce qui indique qu'il y aurait un taux d'humidité optimal pour lequel le mâchefer se carbonaterait plus et qui se situe dans ce cas pour un taux de l'ordre de 15 % d'humidité. On voit également qu'en faible présence d'eau ou au contraire lorsque le taux d'humidité devient trop important, l'efficacité de la carbonatation est plus faible.

- **Discussion**

L'eau est le médium indispensable à la réaction de carbonatation. Elle ne peut donc pas avoir lieu en absence d'humidité car le CO₂ et la portlandite ne peuvent pas passer en solution. De même, une trop forte teneur en eau entraîne une diminution de la concentration du CO₂.

Il existe un réel optimum pour le MIOM de Lyon Sud, sous une pression de 1bar: la carbonatation est optimale lorsque son taux d'humidité se situe autour de 15 %.

On constate que ce résultat est différent de celui obtenu lors du PFE de l'année précédente avec le même MIOM, celui de Lyon Sud. D'après leurs résultats sur l'influence du taux d'humidité, l'optimum de carbonatation se situait aux alentours de 10 % d'humidité alors que nos résultats donnent plutôt 15 %. Le fait est que nous avons travaillé avec du MIOM tamisé à 4mm alors qu'ils ont effectué leurs études avec du MIOM brut. A la différence d'eux, nous avons donc travaillé sur un MIOM exempt de grosses fractions inertes telles que les morceaux de verre (riches en silice). C'est donc normal qu'en rapportant à la masse totale, comme tout le matériau ne participe pas à la réaction, ils obtiennent un résultat plus faible.

d) Etude de l'influence de l'humidité sur la carbonatation des cendres sous chaudière

La teneur en eau des cendres brutes n'est que de 1 %. Dans ces conditions, la carbonatation ne s'opère donc que très difficilement : seulement 2,1 litres de CO₂ sont absorbés par kilogramme de cendres.

Pour réaliser l'étude de l'influence de l'humidité, nous avons à notre disposition des cendres humidifiées, à 4 taux différents : 10, 20, 25 et 30 %, mais nous avons procédé en 2 étapes. Un premier lot de 4 échantillons a été carbonaté mi-mai et le second 3 semaines après.

Le graphe ci-joint montre que les résultats des 2 lots sont différents:

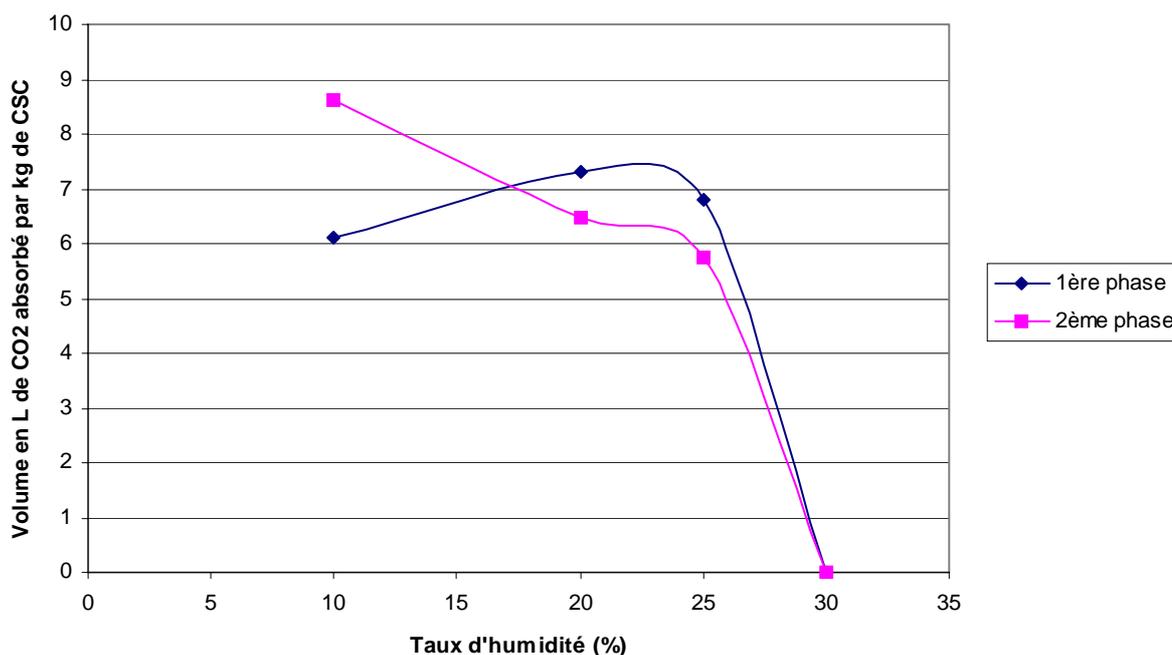


Figure 18: Influence de l'humidité et du temps sur la carbonatation des CSC

- **Observations**

On constate que lors de la première phase, le volume de CO₂ absorbé augmente avec le taux d'humidité jusqu'à un optimum situé vers 23 % de taux d'humidité. De plus, pour un taux de 30 %, nous n'avons pas eu de résultat cohérent lorsque nous avons réalisé l'expérience, l'échantillon perdant de la masse au lieu d'en prendre.

Après 3 semaines, les résultats sont bien différents. En effet, les cendres humidifiées se comportent complètement différemment: la carbonatation est optimale pour un taux d'humidité de l'ordre de 10 % puis le volume de CO₂ absorbé diminue progressivement quand le taux d'humidité augmente. Comme pour la première phase, on constate que pour un taux de 30 %, le phénomène de carbonatation ne semble pas avoir lieu vu que l'échantillon perd en masse.

- **Discussion**

Mais que se passe-t-il exactement pendant ces 3 semaines de repos ?? Une réaction qui s'apparenterait a priori à une prise de ciment et qui modifierait donc les propriétés du matériau, propriétés qui restent encore à déterminer. En effet, ces cendres font actuellement l'objet d'une thèse au LAEPSI et de nombreuses études sont encore à réaliser pour comprendre leur comportement.

e) Influence de l'humidité sur la carbonatation des boues de papeterie calcinées

Les boues de papeterie ne sont pas issues de procédés thermiques. De plus, c'est un matériau qui, quand il est brut, a une teneur en eau quasi-nulle. Ainsi, sans avoir subi aucun traitement supplémentaire, ces boues ne se carbonatent presque pas. On obtient comme résultat: 0,2 L de CO₂ absorbé par kilogramme de boues brutes, non calcinées.

Nous avons procédé alors à la calcination (à 800 °C pendant 5 heures) de ces mêmes boues, qui deviennent alors résidus de procédés thermiques. Après cette opération, les boues ont une teneur en eau nulle. Nous les avons donc humidifié et réalisé leur carbonatation complète pour différents taux d'humidité. Les résultats obtenus sont récapitulés sur la figure n°14.

- Observations

On constate d'une part que nous obtenons d'excellents résultats par rapport aux MIOM avec comme optimum un volume absorbé de presque 100 litres de CO₂ par kg de boues calcinées. Malgré un gisement français beaucoup plus faible, les boues calcinées et humidifiées semblent carbonater 5 fois plus que les mâchefers.

On remarque également que la carbonatation semble optimale pour un taux d'humidité de l'ordre de 10 % (on ne connaît pas l'évolution du volume de CO₂ absorbé pour des humidités inférieures à 10 %) et que le volume de CO₂ absorbé par kg de boues diminue lorsque la teneur en eau des boues augmente

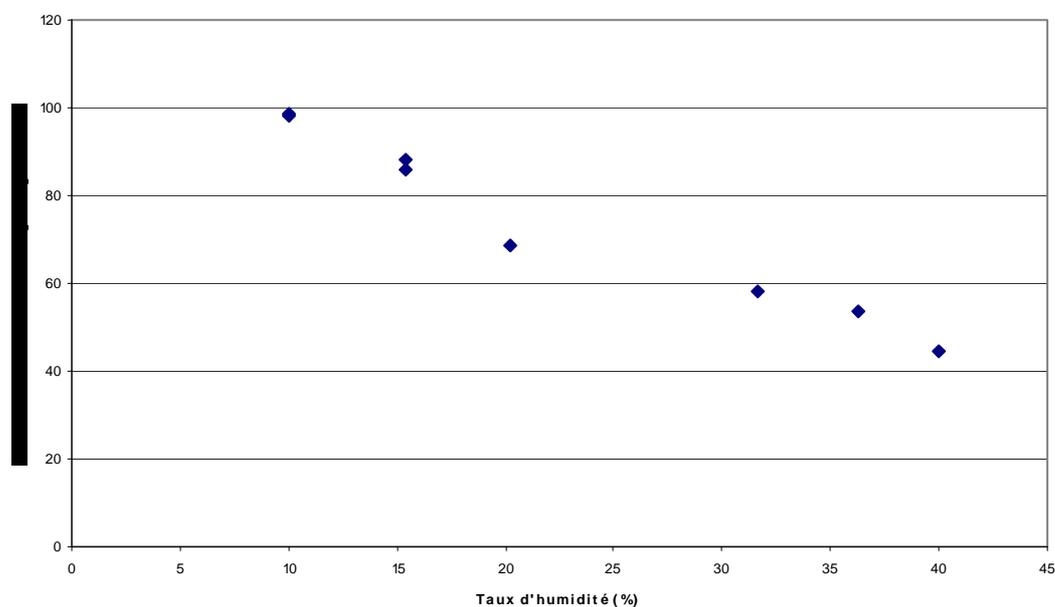


Figure 19: Influence de l'humidité sur la carbonatation des boues de papeterie (1bar)

- **Discussion**

L'opération de calcination des boues de papeterie permet la formation de chaux et, par conséquence, rend possible la carbonatation de ce matériau, carbonatation qui donne même d'excellents résultats en comparaison avec les mâchefers d'incinération d'OM.

Comme pour les MIOM, la teneur en eau est un paramètre qui influe sur la qualité de la carbonatation.

f) Conclusion

Nous pouvons donc en déduire que la teneur en eau des matériaux est un facteur qui joue un rôle indispensable dans leur carbonatation. Que ce soit du mâchefer, des cendres sous chaudière ou des boues de papeterie calcinées, une absence totale d'humidité rend impossible la réaction et un taux d'humidité trop grand la rend inefficace. De plus, le volume de CO₂ absorbé par kg de matériau varie de façon significative avec le taux d'humidité de ce matériau, passant par un optimum.

Il est donc intéressant d'étudier l'influence de l'humidité de façon à justement déterminer le taux d'humidité permettant d'obtenir une carbonatation optimale car par kilogramme de matériau, le volume absorbé varie vite de plusieurs litres ce qui est loin d'être négligeable.

5. Influence de la granulométrie

Nous n'avons pas pu réaliser cette étude à proprement dite. Seulement nous avons réalisé une expérience sur le MIOM de Lyon sud brut non tamisé et nous disposons de résultats sur le MIOM tamisé à 4mm.

Le MIOM brut a une humidité de 20 % environ et nous comparerons donc les résultats avec un MIOM tamisé ayant une humidité de 20 %.

Tableau 14: Influence de la granulométrie

TYPE DE RESIDU	VOLUME DE CO2 ABSORBE (L/kg)
MIOM LYON SUD tamisé à 4 mm (21,2 %)	24,05 L/kg
MIOM LYON SUD non tamisé (20 %)	12,5 L/kg

Nous pouvons clairement observer une augmentation du volume de CO₂ absorbé lorsque le MIOM est tamisé. Le volume passe du simple au double.

En effet, la chaux, l'espèce qui fournit les ions calcium, est principalement contenue dans les fines. Lorsque nous tamisons le MIOM, nous enlevons une grande partie des inertes tels que les gros morceaux de verre (silice). Cette opération va donc augmenter le pourcentage de chaux dans l'échantillon.

Les MIOM tamisés absorbent plus de CO₂. L'élimination de la silice et autres inertes présents dans le MIOM permet d'augmenter le potentiel de séquestration de CO₂ du MIOM. Cette expérience montre l'intérêt de la collecte sélective et du tri du verre pour l'absorption du CO₂.

6. Influence de la nature du résidu considéré

Nous nous sommes intéressées à différents matériaux (MIOM de LS, CSC, boues de papeterie calcinées) dont les compositions ont été données en annexe. Les volumes de CO₂ séquestrés pour 20 % d'humidité par les différents résidus ont été représentés sur le graphe suivant:

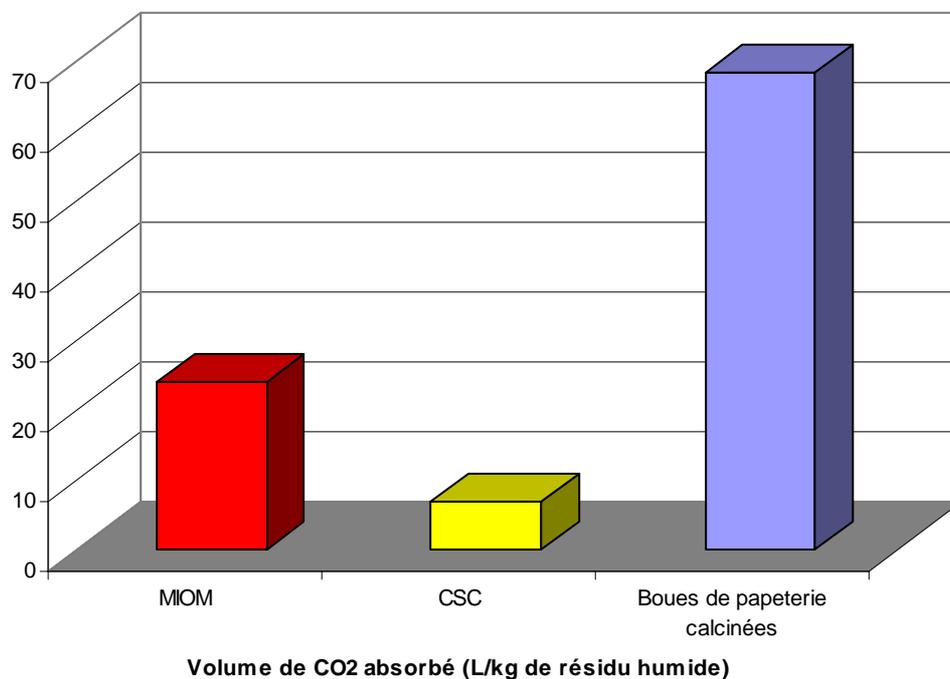


Figure 20: Influence de la nature des résidus

Nous pouvons donc remarquer clairement que la carbonatation est beaucoup plus importante pour les boues que pour les MIOM et les cendres, les cendres ne carbonatant que très peu.

Si nous regardons (cf. généralités) les compositions élémentaires moyennes des résidus, nous pouvons remarquer que les boues de papeterie contiennent plus de calcium que les MIOM qui contiennent quant à eux plus de calcium que les cendres. Le calcium étant impliqué dans la réaction de carbonatation, ces résultats sont donc logiques et sont ceux auxquels nous pouvions nous attendre.

Par la suite, nous ne nous intéresserons qu'aux boues de papeterie calcinées et aux MIOM, les réactions ayant lieu dans les cendres n'étant pas connues de façon précise.

Le tableau suivant récapitule les pourcentages de calcium contenus dans les différents résidus (Cf. composition en annexe) :

Tableau 15: Influence de la composition en calcium sur la carbonatation

RESIDU	CaO (pourcentage masique sur résidu sec)	Volume de CO ₂ absorbé si tout le calcium réagissait)	Volume de CO ₂ absorbé en réalité
MIOM LS	18,6 %	65 L/kg de résidu humide	24 L/kg de résidu humide
BOUES DE PAPETERIE	21,21-23,77 %	77 L/kg de résidu humide	69 L/kg

L'analyse minéralogique nous donne la quantité totale de calcium contenue dans le MIOM sans préciser sa forme minéralogique. L'analyse après fusion alcaline déstructure l'ensemble des molécules pour retrouver chaque élément sous forme d'oxyde. Elle ne nous permet pas de conclure quant à la teneur en Ca(OH)₂ mais seulement sur la teneur totale en calcium. De ce fait, les boues de papeterie contiennent plus de calcium que les MIOM. En fait tout ce calcium ne va pas forcément réagir avec le CO₂.

Les calculs suivants démontrent en effet que seule une partie de ce calcium est utilisée lors de la carbonatation:

- les MIOM de Lyon Sud sont constitués de 18.6 % en masse de CaO. Si tout ce calcium réagissait avec le CO₂, un kilo de ces MIOM serait capable d'absorber près de 65 L de CO₂. Or en réalité, il n'en absorbe que 24L (pour le MIOM tamisé, à 20 % d'humidité), soit près de 3 fois moins. Cela montre bien que toutes les espèces contenant du calcium ne réagissent pas avec le CO₂.
- En ce qui concerne les boues de papeterie calcinées si tout le calcium réagissait, un kilo de boues (à 20 % d'humidité) absorberait 77 L de CO₂. En réalité, il en absorbe 69 L. Cela montre que presque tout le calcium a réagi avec le CO₂.

Dans les boues de papeterie, le calcium semble donc beaucoup plus accessible que dans les MIOM.

Nous savons que la portlandite (chaux éteinte) est l'espèce la plus impliquée dans le processus de carbonatation et ces expériences nous permettent donc d'effectuer un dosage de la portlandite disponible dans les MIOM. D'après certains travaux [4], on peut considérer que la portlandite correspond à environ un tiers du calcium total contenue dans les MIOM.

Pour les boues de papeteries, pratiquement tout le calcium est consommé lors de la carbonatation. Pour des taux d'humidité plus faible, le volume de CO₂ réellement absorbé est même supérieur à celui calculé à partir du pourcentage de calcium. Cela voudrait dire que d'autres espèces participent alors à la carbonatation telles que le sodium, le potassium et le magnésium.

Le comportement des diverses espèces présentes dans les résidus est donc différent suivant la nature des résidus. Cependant, nous ne disposons pas d'assez d'informations sur les

compositions des boues après calcination pour pouvoir développer des conclusions plus précises.

Pour étudier l'influence de la nature des résidus dans la carbonatation, il serait intéressant de pouvoir disposer de la composition en différentes formes minéralogiques (portlandite, etc....) des différents matériaux.

Dans tous les cas, ces expériences ont montré l'intérêt de développer les recherches sur les boues qui semblent être un matériau très intéressant au niveau de la carbonatation.

B. Analyse chimique

1. Conséquences sur le pH

Nous avons étudié les pH des lixiviats des MIOM et des cendres avant et après carbonatation.

Tableau 16: pH des lixiviats avant et après carbonatation

<i>pH avant carbonatation</i>	<i>pH après carbonatation</i>
MACHEFERS	MACHEFERS
11,37	7,82
11,94	7,78
11,89	7,77
CENDRES	CENDRES
11,22	8,37
11,22	8,37

- Globalement nous pouvons voir que le pH chute assez rapidement de valeurs proches de 12 jusqu'à des valeurs inférieures à 9 à cause du phénomène de carbonatation.

-

En effet, cendres comme mâchefers ont une composition en chaux assez élevé.

La dissolution de la portlandite (chaux éteinte) a pour conséquence d'augmenter le pH jusqu'à des valeurs voisines de 12 du fait de la libération des ions OH⁻ suivant l'équation :



Lors de la carbonatation, la portlandite va réagir avec le CO₂ dissous pour former du carbonate de calcium (ou la calcite CaCO₃) qui est très peu soluble (pour des pH basiques) et qui précipite donc. La formation de la calcite qui précipite presque totalement à ces niveaux de pH permet une diminution de celui-ci par consommation des ions Ca²⁺ et OH⁻, provoquant ainsi une augmentation de la dissolution de Ca²⁺.



Nos résidus vieillis de façon artificielle subissent donc la même évolution de pH que les résidus vieillis naturellement.

- Plus particulièrement, nous pouvons remarquer une légère différence entre le pH des cendres et des mâchefers avant et après carbonatation. Avant le pH des cendres est légèrement inférieur à celui des MIOM et après il est légèrement supérieur.

Ceci peut vouloir dire que les cendres sont constituées de moins de portlandite que les MIOM ou que la portlandite des cendres est moins disponible et donc moins facilement dissoute. Le pH des cendres serait alors inférieur car il y aurait moins d'ions OH⁻ en solution.

Le fait que le pH après carbonatation soit plus élevé peut également montrer que les cendres carbonatent moins, ce qui est cohérent avec les volumes de CO₂ absorbés mesurés précédemment.

La réduction du pH va avoir des conséquences sur la composition des lixiviats car cela va agir entre autre sur la solubilité des métaux. Certains métaux, à caractère amphotère, deviennent très insolubles quand le pH se rapproche de la neutralité. Ils se retrouvent donc piégés dans la matrice solide des mâchefers.

2. Conséquences sur la composition des lixiviats

Nous avons obtenu les compositions suivantes de lixiviat:

Tableau 17: Composition des lixiviats avant et après carbonatation

MACHEFERS							
	Ca 393,36nm mg/L	Cd 228,80nm mg/L	Cr 267,72nm mg/L	Na 589,59nm mg/L	Pb 220,35nm mg/L	Sn 189,99nm mg/L	Zn 213,862nm mg/L
<i>LD µg/L</i>	0,162	4,6	1,77	8,86	3,26	13	0,327
1A	113	<LD	0,019	248	0,022	0,072	0,036
2A	79,1	0,012	0,017	243	0,020	0,023	0,023
3A	110	<LD	0,013	246	0,021	<LD	0,046
1C	315	<LD	0,005	232	<LD	<LD	0,081
2C	334	<LD	<LD	234	<LD	<LD	0,165
3C	318	<LD	<LD	236	<LD	<LD	0,151
CENDRES							
	Ca 393,36nm mg/L	Cd 228,80nm mg/L	Cr 267,72nm mg/L	Na 589,59nm mg/L	Pb 220,35nm mg/L	Sn 189,99nm mg/L	Zn 213,862nm mg/L
<i>LD µg/L</i>	0,162	4,6	1,77	8,9	3,26	13	0,327
1A	243	<LD	0,103	68,0	<LD	<LD	0,037
2A	231	<LD	0,106	64,1	<LD	<LD	0,032
1C	327	<LD	0,776	53,8	<LD	<LD	0,045
2C	311	<LD	0,798	50,5	<LD	<LD	0,038

(LD : Limite de Détection)

A : avant carbonatation.

C : carbonatés.

Les résultats sont entachés d'une erreur de 5 % à 10 % pour les traces.

- Observation des résultats.

Globalement, nous pouvons observer que le calcium relargué en solution est plus important après qu'avant carbonatation. Par contre, les concentrations de plomb et de sodium sont plus faibles après qu'avant carbonatation. Enfin, la concentration de zinc semble être faiblement influencée par la carbonatation (pour les cendres).

Nous voulons voir à partir de l'analyse du calcium qui passe en solution, combien de ce calcium a réagi avec le CO_2 et vérifier s'il y a quelques relations entre les moles de calcium en solution et les moles du calcium qui ont réagi avec le CO_2 . Si nous regardons le tableau, nous pouvons voir que la quantité de calcium après carbonatation est plus forte qu'avant carbonatation et nous ne pouvons donc pas dire que la différence entre les deux soit le calcium qui a réagi avec le CO_2 et s'est transformé en calcite (qui est pratiquement insoluble).

Il faut tenir en compte des autres phénomènes qui ont lieu et qui jouent un rôle très important dans le développement de la réaction de carbonatation comme la solubilité des éléments en fonction du pH. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, le pH va subir une baisse et la solubilité des éléments va changer. De plus, tout le calcium ne passe pas en solution quand on fait l'essai de lixiviation. Il est donc difficile de trouver une quelconque relation.

Nous pouvons également remarquer que, comme conséquence du phénomène de carbonatation, la quantité en métaux lourds est plus basse après carbonatation parce que les métaux sous forme d'hydroxydes amphotères deviennent insolubles et se retrouvent donc piégés.

C'est tout l'intérêt de la carbonatation, elle permet de piéger les métaux lourds, dissous dans la phase aqueuse des mâchefers, en les précipitant.

Nous allons réfléchir sur les phénomènes qui ont lieu.

- Discussions

1. Calcium.

Notre objectif est de trouver une relation entre le calcium qui passe en solution, et le calcium disponible pour réagir avec le CO_2 . Le problème est que dans le lixiviat tout le calcium qui pourrait réagir avec le CO_2 n'est pas dissous. Seulement une partie de ce calcium passe en solution à cause du pH élevé de la solution. Il est donc difficile de trouver une quelconque relation.

- Nous pouvons voir, pour les mâchefers comme pour les cendres, que la quantité de calcium est supérieure après qu'avant carbonatation.

Cela s'explique de la manière suivante: on suppose que la portlandite est le principal fournisseur d'ions Ca^{2+} , selon la réaction: $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{ sol}} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-_{\text{aq}}$.

La constante de solubilité de cette réaction est:

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ M à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

La quantité d'ions calcium en solution va donc dépendre du pH:

- à pH=12, $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{Ca}^{2+}] = 5,5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

- à pH=11, $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Ca}^{2+}] = 5,5 \text{ M}$.

Plus le pH diminue, et plus les ions calcium passent en solution. [11].

Ces résultats sont illustrés sur la figure suivante:

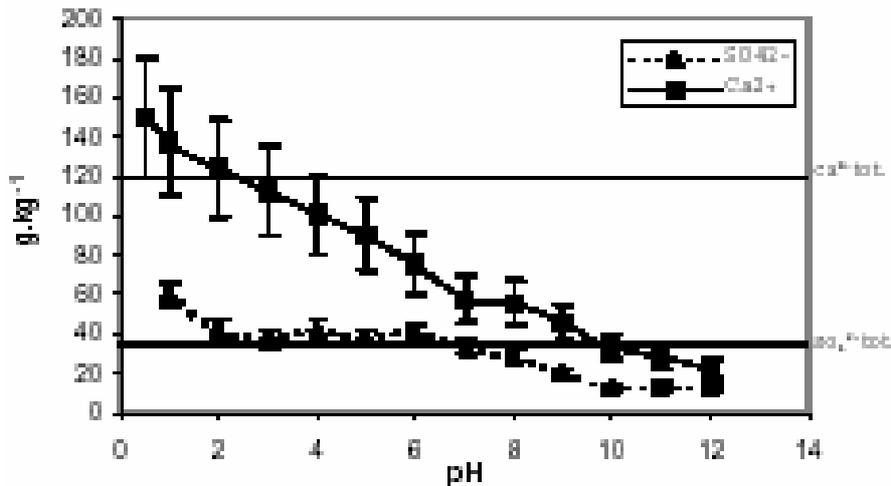


Figure 21: Relargage du calcium par rapport au pH [4].

D'après les calculs et la figure précédents, on remarque que la production de Ca^{2+} augmente très fortement lorsque le pH diminue. La dissolution n'est donc pas le phénomène limitant de la carbonatation. L'épuisement des ions Ca^{2+} est probablement dû à l'indisponibilité de la portlandite. [11].

- Comme nous l'avons déjà dit, à mesure que le pH diminue, la quantité d'ions calcium en solution augmente. C'est sûrement pour cela qu'avant carbonatation, on a une quantité de calcium plus forte pour les cendres que pour les mâchefers car leur pH est inférieur. Cela peut s'expliquer soit par une carbonatation déjà avancée, soit par la composition chimique des cendres dans lesquelles il y a d'autres composés calciques qui peuvent influencer.

2. Sodium.

Nous pouvons voir que la quantité d'ions sodium reste à peu près constante autant pour les mâchefers que pour les cendres, entre les valeurs de pH auxquelles nous travaillons. Le sodium est en effet un élément peu influencé par les variations du pH.

L'influence du pH sur le relargage des ions sodium est représenté sur la figure suivante :

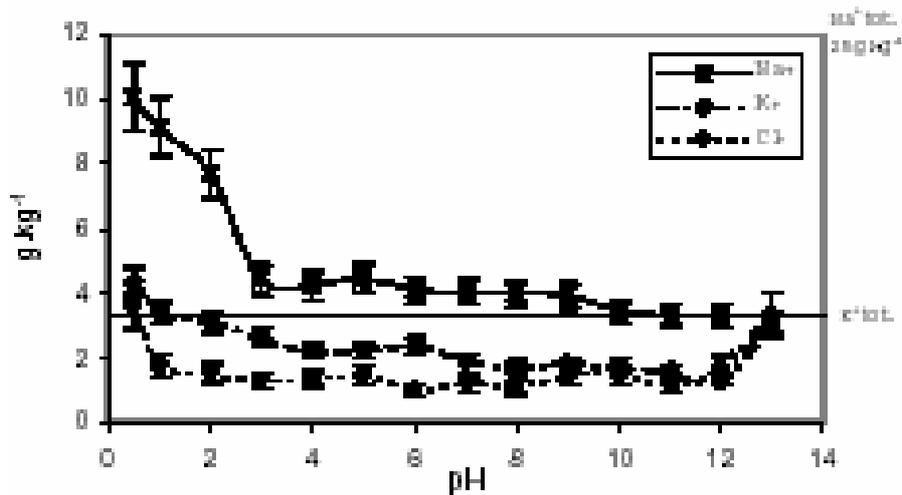


Figure 22: Relargage du sodium par rapport au pH [4]

3. Métaux lourds.

Les fortes concentrations des mâchefers en métaux lourds sont vraisemblablement liées à la présence dans les déchets incinérés de résidus comme les boîtes de conserves, certains plastiques, les déchets de peintures et surtout les piles au mercure et cadmium ou d'une manière générale tout objet ou emballage comportant une fraction importante en métaux lourds.

En raison de leur teneurs relativement élevées, les oxydes alcalins et alcalinoterreux contenus dans un MIOM conduisent par leur dissolution sous l'action des eaux météoriques à des solutions de pH > 11 qui favorisent la dissolution des hydroxydes amphotères d'aluminium, de plomb, de zinc et de cadmium.

Nous avons étudié l'influence de la carbonatation sur les teneurs en métaux des différents résidus.

- Le plomb.

Sur le plan environnemental, le plomb est un paramètre qui décline souvent les mâchefers en catégorie M ou S.

Un grand nombre de travaux relatifs à l'étude de valorisation des mâchefers en travaux publics se sont d'ailleurs principalement intéressés au suivi du plomb lors de la lixiviation des mâchefers.

En ce sens, il a été constaté qu'en fonction de la nature et de l'état d'intégrité physique de la gangue silico-alumino-calcaïque contenue dans les mâchefers, des échantillons contenant la même quantité de plomb total peuvent avoir une quantité de plomb lixivié différente.

Quoi qu'il en soit, la carbonatation naturelle des mâchefers peut favoriser la baisse de la solubilité du plomb en intervenant de deux façons distinctes :

- Baisse du pH des mâchefers

Cette baisse de pH favorise la stabilité d'espèces peu solubles comme le $\text{Pb}(\text{OH})_2$ au détriment des espèces solubles telles que HPbO_2^- . Il faut noter que la solubilité du plomb est relativement faible pour des $\text{pH} < 9$. A l'opposé, pour des pH élevés, la solubilité des espèces contenant du plomb devient importante.

Nous pouvons en effet observer dans les résultats obtenus, autant pour les mâchefers que pour les cendres, une baisse de la quantité de plomb dans les lixiviats après carbonatation, ce qui permet de réduire le potentiel polluant des mâchefers de la même façon que la carbonatation naturelle.

- Synthèse d'une espèce peu soluble selon la réaction :

$$\text{Pb}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbCO}_3 + 2\text{H}^+$$

La baisse du pH obtenue par cette dernière action est faible. L'évolution du pH est imposée par l'espèce majoritaire qui est le calcium. [5].

- Le zinc.

Le zinc a aussi un caractère amphotère marqué. Le minimum de solubilisation du zinc se trouve vers $\text{pH}=11$. Si nous regardons la figure suivante, nous pouvons voir que lorsque le pH va descendre, il y aura plus de zinc qui va passer en solution.

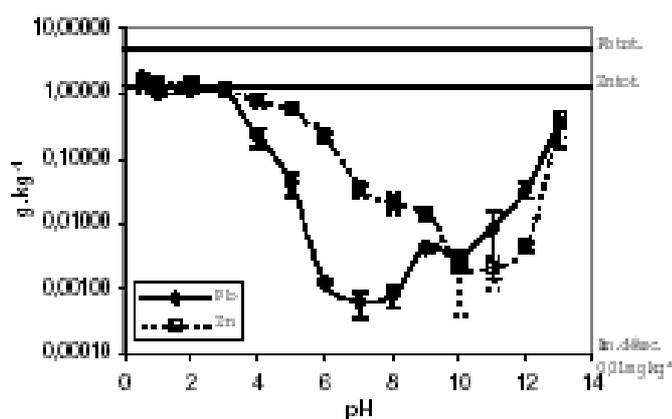


Figure 23: Relargage du plomb et zinc par rapport au pH [4]

Conclusions

L'intérêt de la carbonatation naturelle est qu'elle permet la stabilisation de certains métaux lourds. Les résultats précédents nous montre que notre carbonatation « artificielle » accélérée présente ce même avantage.

Ce vieillissement accéléré présente donc bien l'intérêt de permettre une absorption plus rapide et plus complète du dioxyde de carbone. Comme dans la maturation naturelle cette absorption conduit à la stabilisation du résidu en diminuant une partie de son potentiel polluant.

V. ETUDES FUTURES À ENVISAGER

La majorité des objectifs initialement fixés ont été atteints. Nous n'avons cependant pas eu le temps nécessaire pour étudier l'influence de la granulométrie sur le phénomène de carbonatation des mâchefers. En effet, compte tenu de la petite quantité de matériau que nous pouvions introduire dans la bombe, nous avons uniquement travaillé avec des MIOM tamisés à 4 mm. Nous avons également réalisé 2 expériences finales avec du mâchefer non tamisé pour se placer dans des conditions plus proches de la réalité. Il aurait été intéressant de travailler avec différentes tailles de grains pour déterminer l'évolution du volume de dioxyde de carbone absorbé par kg de MIOM, et également réaliser une étude de la cinétique de la réaction en fonction de la granulométrie.

En ce qui concerne l'étude de la cinétique, nous aurions pu la tester également en fonction de l'humidité. En effet, nous avons déjà montré qu'en fonction du taux d'humidité du mâchefer à carbonater, le volume de dioxyde de carbone absorbé variait, atteignant un maximum pour un taux de l'ordre de 15 %. Lors de l'étude de l'influence de la pression, nous avons montré le contraire, à savoir que quelle que soit la pression, le résultat final ne différait pas. Ainsi, la pression n'avait pas d'influence sur le volume final de dioxyde de carbone absorbé par kilogramme de MIOM. Cependant, nous avons démontré qu'elle avait de l'influence sur la cinétique de la réaction de carbonatation : elle est d'autant plus rapide que la pression est élevée. Il serait intéressant de réaliser la même étude avec l'humidité.

Comme nous l'avons vu dans l'étude de l'influence de la pression, nous n'avons pas pu réaliser d'études entre 0 et 2 bars du fait du manque de précision des manomètres que nous avons à notre disposition. Il serait vivement recommandé de remédier à cela dans la mesure où c'est dans ces conditions, proche des conditions atmosphériques, qu'est réalisée la maturation des mâchefers sur les plates-formes de maturation.

Finalement, il aurait également été intéressant de réaliser une analyse chimique des boues de papeterie après calcination comme nous l'avons fait avec les mâchefers et les cendres sous chaudière pour étudier les effets de la carbonatation sur ce matériau qui a l'air assez complexe.

VI. PERSPECTIVES

Comme toute activité industrielle, le traitement thermique des déchets produit des nuisances encadrées strictement par la réglementation sur les installations classées :

- le bruit
- les odeurs
- l'émission de polluants: la pollution de l'air est la nuisance potentielle la plus directe et la plus mal perçue: c'est aussi la plus strictement réglementée (cf. Arrêtés du 25 septembre 1991, du 20 septembre 2002).

A. Les émissions polluantes d'une usine d'incinération

L'incinération décompose la matière à travers l'oxydation, et réduit le volume des déchets dans une proportion de 90 %. En brûlant, l'incinération dégage cinq types d'émissions :

- de l'eau,
- des gaz (CO, CO₂, NO_x, SO₂, HCl),
- de la poussière minérale (cendres),
- des métaux lourds (plomb, cuivre, mercure, cadmium, nickel, arsenic),
- des molécules organiques (carbone...).

Ces émissions peuvent être traitées par des mesures spécifiques, mais il n'en demeure pas moins que nombre d'entre elles présentent un potentiel toxique pour les hommes et l'environnement. Les problèmes sont cependant différents selon les polluants.

L'incinération génère naturellement du **dioxyde de carbone** (CO₂), issu de la combustion des résidus de végétaux, de bois, de plastique, de papier..., et surtout de l'injection d'air. Il faut un excès d'air pour brûler à haute température, et une tonne de déchets incinérés génère 5.000 m³ de fumées composées à 12 % de CO₂. On peut régler les quantités de CO₂ en réglant les débits d'air et la qualité de la combustion, mais on ne peut capter le CO₂ qui est le stade final de la décomposition de la matière organique. Hélas, le CO₂ est l'un des principaux facteurs concourant à l'effet de serre.

La part de l'incinération dans les émissions de CO₂ peut cependant paraître négligeable par comparaison à d'autres sources (automobiles, activités industrielles, chauffage et combustion du charbon). D'autre part, plusieurs études ont montré que la mise en décharge dégageait davantage d'équivalent CO₂ que l'incinération. Selon une étude Novergie, la quantité totale d'équivalent CO₂ d'une tonne de déchets mis en décharge est de 3491 kg contre 972 kg lorsque les déchets sont incinérés, soit 3,6 fois plus. D'autres études, britanniques notamment, conduisent aux mêmes conclusions (UK, Royal Commission of Environmental Pollution, 1993). Sans parler des comparaisons par rapport aux autres sources d'émission. Selon Novergie, *"sur la base de la réglementation prévue pour 2002, l'utilisateur d'une véhicule automobile produira 600 fois plus de CO, 200 fois plus de CO₂, que le gaz produit par une UIOM"*. [18]

Cette étude permet néanmoins de dégager un résultat important, à savoir qu'1 tonne de déchets incinérés émet donc une quantité totale d'équivalent CO₂ de 972 kg ou encore que

cette même tonne génère 5000 m³ de fumées composées à 12 % de CO₂ ce qui correspond à une émission de 1078 kg de dioxyde de carbone.

On considérera qu'une tonne d'OM entraîne l'émission d'en moyenne 1075 kg de CO₂.

B. Confrontation avec nos résultats

1. Ce qui est émis par les UIOM

Il est alors intéressant de rappeler ici les valeurs concernant les gisements de déchets qui ont été données dans la partie bibliographique de ce rapport:

- En 2000, il existait 210 usines d'incinération qui traitaient 11750 kT de déchets (dont 88 % avec valorisation d'énergie) correspondant à **10186 kT d'OM** (ordures ménagères), 826 kT de DBE (Déchets Banals des Entreprises) et 646 kT d'autres déchets (boues, refus de tri et de compostage, déchets dangereux).
- Une tonne d'ordure ménagères incinérée conduit à la production de :
 - 230 à 250 kg de MIOM;
 - 25 à 40 kg de REFIOM;
 - 20 à 22 kg de métaux ferreux;
 - 0.5 à 1.5 kg de métaux non ferreux.
- Pour l'année 2000, les gisements de résidus de procédés thermiques représentent:

Tableau 18: Gisements français en 2000

GISEMENTS	QUANTITE (en millions de tonne)
Mâchefers	2,9
REFIOM	0,3
Cendres, refus de combustion, divers	0,02

Pour récapituler, on peut donc dire que 10186 kT d'OM sont incinérées chaque année en France, ce qui génère la production de 2,9 millions de tonnes de MIOM et l'émission d'une quantité non négligeable de CO₂ dans l'atmosphère: 9,9 millions de tonnes.

Il y a donc 9,9 millions de tonnes de CO₂ qui sont émis chaque année par les UIOM.

2. Ce qui est absorbable par les MIOM

L'objet de notre projet de fin d'études a été justement d'étudier la séquestration du dioxyde de carbone par des résidus de procédés thermiques et en particulier par les mâchefers d'incinération des ordures ménagères. Nous avons obtenu de nombreux résultats mais la quasi-totalité des études a été réalisée avec du MIOM tamisé à 4 mm.

Pour avoir une idée plus correcte de ce que pourrait absorber du MIOM brut, nous avons réalisé 2 expériences sous 1 bar avec 1 kilogramme de MIOM non tamisé.

Nous avons obtenu les résultats suivants:

- Premier échantillon: 11,6 L/kg (volume de CO₂ absorbé par kilogramme de MIOM)
- Deuxième échantillon: 13,5 L/kg

On en déduit donc qu'en moyenne, 1 kilogramme de MIOM absorbe 12,5 L.

3. Confrontation des 2 résultats

Si l'on rapporte ce résultat à l'ensemble du gisement français, 36,3.10³ millions de litres de CO₂ seraient susceptibles d'être absorbés ce qui équivaut à 65,2 millions de kilogrammes de ce gaz polluant et représente ainsi 0,66 % de la masse totale de CO₂ émis par les usines d'incinération françaises en un an.

Les MIOM ont donc la capacité d'absorber 65,2 millions de kg de CO₂, soit 0,66 % de la masse totale de gaz émise par les UIOM françaises en une année.

Compte tenu des politiques environnementales actuelles de réduction des émissions des gaz à effet de serre, nous en déduisons que même si ce pourcentage est faible, il n'est pas nul et on ne peut donc pas le négliger. Le problème qui se pose alors est le suivant: comment exploiter cette capacité qu'ont les MIOM à absorber le CO₂ en se carbonatant pour réduire les émissions des usines d'incinération ? Une solution serait de faire passer les fumées en sortie d'usine dans les mâchefers. Les intérêts seraient multiples dans la mesure où cette opération permettrait de consommer le CO₂ contenu dans les fumées et par la même occasion contribuerait à accélérer la maturation des MIOM et donc à les rendre stables avant de les exposer aux intempéries sur les plates-formes de maturation. Cela diminuerait également les relargages de métaux lourds.

Le problème est que compte tenu de la législation actuelle, les mâchefers ayant été soumis à des fumées d'installations de type Seveso ne sont plus valorisables et doivent être placés en décharge de classe I. Ils ne sont donc plus exploitables, dans les techniques routières par exemple, ce qui peut représenter un manque à gagner pour les exploitants des plates-formes de maturation d'autant plus que la mise en décharge représente un coût non négligeable (300 €/tonnes de résidus pour les décharges de classe I, 90 € pour la classe II).

L'opération de carbonatation des MIOM par les fumées aurait donc pour conséquence de rendre ces mêmes MIOM non valorisables tout en permettant de diminuer les émissions de CO₂. Quelle est alors la priorité ? Toute la problématique est de trouver un juste équilibre entre la balance économique et la balance environnementale, ce qui nous ramène à la notion fondamentale de développement durable. De plus, il serait intéressant de prendre en compte le fait que dès 2005 seront mises en place des taxes CO₂ qui vont représenter un fort coût pour les industriels s'ils ne font pas d'efforts pour réduire leurs émissions de gaz polluants.

Finalement, si on compare la masse totale de CO₂ émise en France en 2000 (cf. figure n°1), à savoir approximativement 108 millions de tonnes, on pourrait dire que les MIOM français permettraient de consommer 0,06 % de ces émissions rien qu'en se carbonatant !!!!

CONCLUSION

Au niveau expérimental, nous avons atteint nos objectifs : nous avons effectivement développé une méthode pratique et efficace qui nous a permis d'obtenir des résultats fiables et cohérents pour les différents résidus.

Nous avons ainsi pu comparer les volumes de dioxyde de carbone respectivement absorbés par les MIOM, les CSC d'incinérateurs à lit fluidisé et les boues de papeterie traitées par calcination. L'analyse de leurs compositions a montré que la disponibilité du calcium dans les formes minéralogiques jouait un rôle primordial dans la carbonatation.

Ce projet nous a donc permis d'établir une estimation de la quantité de dioxyde de carbone absorbable par le gisement français de mâchefers et de la comparer à celle effectivement émise par les fumées d'incinérateurs. Le résultat peut paraître dérisoire. De plus, réduire les émissions de gaz à effet de serre en utilisant la capacité de séquestration des résidus de procédés thermiques n'est pas aujourd'hui économiquement viable car cela entraîne leur déclassement et donc rend impossible leur valorisation. Cependant, ce concept s'inscrit parfaitement dans la politique environnementale française résultant du protocole de Kyoto, et si les taxes sur le CO₂ venaient à augmenter dans l'avenir, comme on peut s'y attendre, notre projet pourrait devenir particulièrement attrayant pour les industriels.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADEME. *Enquête sur les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés en 2000 : ITOM 2000*. [en ligne]. Disponible sur : <http://www.ademe.fr/Collectivites/Dechets-new/Mots-chiffres/ITOM2000.asp>.
- [2] BOURGOIN-BAREILLES A. *Guide de l'environnement : à l'usage des citoyens et des collectivités territoriales*. 2e ed. Paris : Frison-Roche, 2000. 388 p.
- [3] DAMIEN A. *Guide du traitement des déchets*. 2e éd. Paris. Dunod : Industrie et technologies, 2003, 379 p. (Technique et ingénierie. Série Environnement; 1624-1843)
- [4] GUERIN L. *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*. Thèse. Chimie appliquée. Université de Toulon et du Var : U.F.R. de sciences et techniques, 2000, 201p
- [5] AMOKRANE A. & BLANCHARD J-M. *Elaboration d'un guide de stockage des mâchefers en vue de leur réemploi en technique routière*.
- [6] BROU J.B. *Etude expérimentale et modélisation des transferts thermiques mis en jeu au cours de la carbonatation des Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères*. DEA. Lyon, INSA 2003.
- [7] PILLAY G. *Etude des propriétés d'absorption des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Application à l'épuration des lixiviats de décharge*. Thèse doctorale. Lyon, INSA 1985, 274p.
- [8] MESSI A. *Propriétés des ciments pouzzolaniques élaborés à partir de latérites activées thermiquement*. Thèse Science des Matériaux. Lyon : INSA, 1988, 256p.
- [9] LE GOUX J.Y., LEDOUCE C. *L'incinération des déchets ménagers*. Paris. Economica/Anthropos, 1995, 226p.
- [10] INERIS. *Circulaire DPPR/SEI/BPSIED n° 94-IV-1 du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains*. Disponible sur http://aida.ineris.fr/sommaires_textes/sommaire_chronologique/cadre_chronologique.htm
- [11] DUFOUR A. *Mise au point d'un indicateur de l'état de maturation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM) en vue de valorisation*. Science et Techniques du déchet. DEA. Lyon, INSA 2003
- [12] ADEME. *Procédés, traitement thermique*. Disponible sur: http://www.ademe.fr/collectivites/Dechets-new/Devenir/Technique/therm_proc.htm

- [13] ADEME, AGHTM. *Incinération des déchets ménagers en France, situation en 2000. Evolution et perspectives au 31/12/2002*. Disponible sur http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/rap_aghtm.pdf
- [14] ADEME. *Boues de papeterie (date d'actualisation Février 2003)*. Disponible sur: <http://www.ademe.fr/entreprises/Dechets/dechets/dechet.asp?ID=3&o=6>.
- [15] La Direction Régionale de l'Équipement en Provence Alpes Côte d'Azur. *Etat de la réglementation et des techniques d'élimination des déchets*. [en ligne]. Disponible sur : http://www.paca.equipement.gouv.fr/depart/amenagement_envir/PDF/Partie1.pdf
- [16] BODENAN F., PIANTONE P. *Maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères : mise au point d'un test prévisionnel*. BRGM/RP-50001-FR. Janvier 2000.
- [17] EL AYADI Dounya, BOUAMRANE Ahmed, BARNA Ligia, PERA Jean. *Caractérisation Physico-chimique et Valorisation en BTP des cendres issues de l'incinération des boues de papeterie*. INSA de Lyon
- [18] MIQUEL G. et POIGNANT S. *Les nouvelles techniques de recyclage et de valorisation des déchets ménagers et des déchets industriels banals*. Disponible sur: <http://www.senat.fr/rap/o98-415/o98-41514.html>.
- [19] COMMUNAUTES EUROPEENNES. *Qu'est ce que le protocole de KYOTO ?* Disponible sur <http://www.clean-auto.com/article.php?id_article=1383>
- [20] WISE-PARIS. *Bilan et projection des émissions de CO₂ en France en 2010 et 2020*. Disponible sur <<http://www.wise-paris.org/français/nosgraphes.html>>
- [21] MINISTERE DE L'ÉCOLOGIE ET DU DÉVELOPPEMENT DURABLE. *Projet de plan national d'affectation des quotas - Période de préférence 2005-2007 (version du 8 juin 2004)*. Disponible sur: http://www.consultationpubliquepnaq.org/fr/Decret_PNAQ.pdf
- [22] KAIBOUCHI S. Communication personnelle.
- [23] CREST M., PASTOR S. *Approche physico-chimique des interactions : dioxyde de carbone/résidus de process thermiques*. PFE : INSA, 2002.

ANNEXES

ANNEXE 1: PLANNING	77
ANNEXE 2: PROTOCOLE COLONNE	80
ANNEXE 3: FICHES UTILISATEURS COLONNE ET BOMBE CALORIMETRIQUE	81
ANNEXE 4: COMPOSITION DES RESIDUS	82
ANNEXE 5: LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE	86
ANNEXE 6: BILAN FINANCIER	89
ANNEXE 7: TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS.....	90

ANNEXE 1 : PLANNING

○ MIOM

C: colonne

LS: Lyon Sud

LN: Lyon Nord

L: Lons

T: Tatare

Est mentionné entre parenthèses le taux d'humidité du MIOM.

Numéro d'expérience	Date d'expérience	Origine (taux d'humidité %)	Pression (bar)	Durée d'expérience
L	9/02/04	23 %	1	5 h
T	10/02/04	22 %	1	5 h
LS	11/02/04	19 %	1	5 h
LN	12/02/04	19 %	1	5 h
C1	13/02/04	St Priest (19 %)	1	4 h
C2 (ratée)				
C3	23/04/04	LS (31 %)	1,3	5 h
C4	04/05/04	LS (31 %)	1,5	4 h

B : bombe calorimétrique

Les expériences en turquoise n'ont pas été effectuées en temps limité. Ce sont des carbonatations complètes.

B1	12/03	St Priest (19 %)	1	3 h 30
B2 (ratée)				
B3	30/03	St Priest (19 %)	1	5 h 30
B4	30/03	St Priest (19 %)	4	3 h
B5	27/04	LS (31 %)	1,5	8 h
B6	28/04	LS (31 %)	1,5	
B7	30/04	LS (31 %)	3	
B8	04/05	LS (31 %)	2	
B9	05/05	LS (31 %)	1,5	
B10	06/05	LS (14 %)	1,5	
B11	11/05	LS (14 %)	1	
B12 (ratée)				
B13	13/05	LS (14 %)	1	
B14	14/05	LS (14 %)	1	
B15	14/05	LS (14 %)	1	
B21	17/05	LS (14 %)	17	
B22	17/05	LS (14 %)	17	
B23	18/05	LS (14 %)	11	
B24	25/05	LS (14 %)	11	
B25	18/05	LS (14 %)	7	
B26	25/05	LS (14 %)	7	
B27	26/05	LS (14 %)	3,5	
B28	27/05	LS (14 %)	4,3	
B29	27/05	LS (14 %)	2	
B30	01/06	LS (14 %)	16	
1	04/06	LS (15,4 %)	0<P<1,7 bars	
2	04/06	LS (15,3 %)	0<P<1,7 bars	
3	04/06	LS (21,8 %)	0<P<1,7 bars	
4	04/06	LS (21,2 %)	0<P<1,7 bars	
5	04/06	LS (18,8 %)	0<P<1,7 bars	
6	04/06	LS (18,2 %)	0<P<1,7 bars	
7	04/06	LS (17,1 %)	0<P<1,7 bars	
8	04/06	LS (19,1 %)	0<P<1,7 bars	
9	09/06	LS (5.23 %)	0<P<1,7 bars	
10	09/06	LS (8.39 %)	0<P<1,7 bars	
11	09/06	LS (11.33 %)	0<P<1,7 bars	
T1	08/06	LS (19.91 %)	0<P<1,7 bars	
T2	10/06	LS (19.91 %)	0<P<1,7 bars	

○ **CENDRES SOUS CHAUDIERES**

A	12/05	(10 %)	0<P<1,7 bars	
B	04/06	(10 %)	0<P<1,7 bars	
C	18/05	(20 %)	0<P<1,7 bars	
D	09/06	(20 %)	0<P<1,7 bars	
E	26/05	(25 %)	0<P<1,7 bars	
F	09/06	(25 %)	0<P<1,7 bars	
G	RATEE	(30 %)	0<P<1,7 bars	
H	09/06	(30 %)	0<P<1,7 bars	

○ **BOUES**

BP1	11/06	(10 %)	0<P<1,7 bars	
BP2	11/06	(10 %)	0<P<1,7 bars	
BP3	11/06	(15. 4%)	0<P<1,7 bars	
BP4	11/06	(15. 4%)	0<P<1,7 bars	
BP5	11/06	(20.2 %)	0<P<1,7 bars	
BP6	11/06	(31.6 7%)	0<P<1,7 bars	
BP7	11/06	(36.3 %)	0<P<1,7 bars	
BP8	11/06	(37.1 %)	0<P<1,7 bars	
BP9	11/06	(40 %)	0<P<1,7 bars	

ANNEXE 2 : PROTOCOLE COLONNE

1. Ouvrir le circuit de dioxyde de carbone et régler la pression à l'aide du manomètre à une pression supérieure à 1 bar.
2. Déterminer les décalages entre les débitmètres et pour chaque débitmètre, le décalage entre la valeur lue sur le débitmètre et celle lue sur l'ordinateur. Réaliser cette étape en vérifiant bien que la vanne d'étanchéité est fermée.
3. Remplir la colonne : après avoir introduit environ 1 litre de mâchefers, tasser le contenu de la colonne à l'aide d'une masse (3coups). Répéter l'opération à la fin du remplissage.
4. Mesurer la hauteur de vide.
5. Fermer la colonne en prenant soin de ne pas oublier le joint et d'ouvrir la vanne d'étanchéité.
6. Ouvrir les vannes 2, 3 et 5.
7. Lancer l'acquisition et noter l'heure de début d'expérience.
8. Une fois l'acquisition terminée, noter l'heure de fin d'expérience et fermer consciencieusement le circuit de dioxyde de carbone.

ANNEXE 3 : FICHES UTILISATEURS COLONNE ET BOMBE CALORIMETRIQUE

L'utilisateur remplit les fiches Excel suivante qui permettent d'obtenir le volume de CO₂ absorbé par kilo de mâchefers.

➤ COLONNE

	MANIP n°	
B2	Poids humide en kg	
B3	Taux d'humidité en %	
B4	Poids sec	$B2-B3/100 \times B2$
B5	Porosité en %	
B6	hauteur de vide au dessus des mâchefers en cm	
B7	hauteur de mâchefers en cm	$50-B6$
B8	volume d'air purgé en L	$(3,807+(3,39-B7 \times 0,1 \times PI()) \times (9,3 \times 0,1) \times (9,3 \times 0,1)/4) \times (1-B5/100)$
B9	volume d'air mesuré en L	$B8 \times 0,73$
B10	débit d'entrée en ml/min	
B11	intervalle de temps des enregistrements en s	
B12	volume cumulé en ml avec entrée mesurée	
B13	volume cumulé en ml avec entrée fixée	
B14	VCO ₂ absorbé entrée mesurée en L par kg de mâchefers	$(B12 \times 0,001 - B9) \times 1/B2$
B15	VCO ₂ absorbé entrée fixée en L par kg de mâchefers	$(B13 \times 0,001 - B9)/B2$
B16	Moyenne VCO ₂ absorbé en L par kg de mâchefers	$(B14+B15)/2$

➤ BOMBE CALORIMETRIQUE

	Manip n°	
B2	Masse avant carbonatation en g	
B3	Masse après carbonatation en g	
B4	MCO ₂ en g	$B2-B1$
B5	nCO ₂ en mol	$B3/(12+2 \times 16)$
B6	Tamb en °C	
B7	Pamb en atm	
B8	Vmol en L/mol	$(0,082 \times (B5+273,15))/B6$
B9	VCO ₂ en L	$B4 \times B7$
B10	VCO ₂ absorbé par kg de mâchefers en L	$B8 \times 1000/B1$

ANNEXE 4 : COMPOSITION DES RESIDUS

➤ MIOM LYON SUD

L'incinérateur de Lyon Sud est un incinérateur « classique » (du point de vue du tri sélectif du verre). Les MIOM issus de cette incinération sont stockés à l'air libre et ils subissent des percolations sous l'eau de pluie.

Nous avons prélevé ce MIOM fin avril dans des conditions atmosphériques très humides.

1) Caractéristiques

Apparence: boueux, odorant, de couleur foncée.

Humidité: 30 % en moyenne

2) Composition

Malgré leur hétérogénéité, la composition des MIOM d'une même UIOM ne varie que peu d'une année sur l'autre. Entre autres, les teneurs en silice et en calcium restent constantes d'une année sur l'autre. Nous avons donc repris la composition donnée dans le rapport du PFE 2003 [11]

Tableau 19: Composition des MIOM de LS

Composés principaux	Lyon Sud frais (% massique)
SiO ₂	44,6
CaO	18,6
Al ₂ O ₃	8,7
Fe ₂ O ₃	8,2
MnO	0,1
MgO	2,6
Na ₂ O	5,9
K ₂ O	1,1
TiO ₂	0,7
P ₂ O ₅	1,4
Pertes Feu(Imbrûlés+H ₂ O tot)	7,8
Total	99,6
CO ₂ tot	7,4
Corg	0,9

Le CO₂ total représente le dioxyde de carbone produit par combustion complète de l'unité de volume de gaz.

➤ CENDRES SOUS CHAUDIERES

Les cendres étudiées proviennent de l'**usine d'incinération de Gien** qui utilise la technique du **lit fluidisé rotatif LFR**. Ces cendres correspondent majoritairement à des cendres sous chaudière mais elles contiennent aussi une part non négligeable de fines liées au ramonage des cheminées.

Ces cendres ont été mélangées à hauteur de 50 % massique avec du sable de Loire lavé pour limiter les problèmes de prise en masse lors des analyses.

Pour nos études, nous n'utiliserons pas ce mélange mais directement les cendres.

Les analyses suivantes sont celles du mélange, il faut alors en tenir compte.

1) Caractéristiques

Humidité = inférieur à 10 %.

Granulométrie = principalement < 500 µm

La granulométrie des cendres est présentée par le graphique suivant.

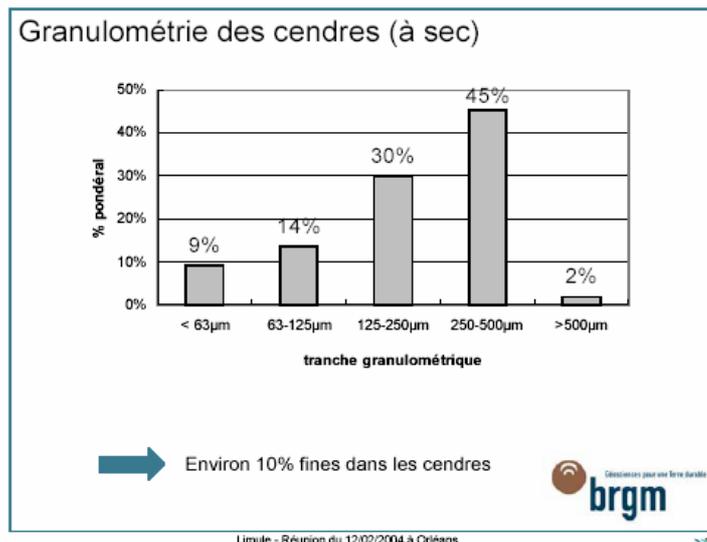


Figure 24: Granulométrie de CSC

2) Composition

Composition globale du mélange (traces)

mg/Kg	sable	cendres-sable	cendres*	
Ag	<	4,3	8,6	
As	24	46	68	
B	22	88	154	
Ba	680	955	1230	
Cd	<	4	8	
Ce	31	85	139	
Co	7	61	115	
Cr	28	168	308	
Cr(VI)	n.m.	<	-	à discuter
Cu	11	1021	2031	
Mo	<	8	16	
Nb	<	21	42	
Ni	28	63	98	
Pb	39	473	907	
Sb	<	44	88	
Sn	<	155	310	
Sr	171	235	299	
V	18	24	30	
W	<	19	38	
Zn	38	2053	4068	
Zr	64	48	32	

Limule - Réunion du 12/02/2004 à Orléans > 8

Figure 25: Composition globale des CSC

3) Minéralogie

Phases cristallines (cendres + sable)

		> 500	250-500	125-250	63-125	< 63µm	sable
quartz	SiO ₂	xx	xx	xx	xx	xx	~ 45%
microcline	KAlSi ₃ O ₈	xx	xx	xx	x	x	xx
plagioclase	(Na,Ca)Al(Al,Si) ₂ O ₈	x	x	x	x	x	xx
gehlenite	Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₇	xx	xx	x	xx	xx	
diopside	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	xx	x	-	-	-	
augite	Cf ci-dessous	-	-	-	-	-	x
illite/micas		-	-	-	-	-	x
ankérite	Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	-	-	-	-	-	x
calcite	CaCO ₃	xx	-	x	xx	xx	
anhydrite	CaSO ₄	pr xx	-	x	x	x	
jarosite	Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₅ ·2H ₂ O	pr x	-	-	-	-	
szomolnokite	FeSO ₄ ·H ₂ O	-	-	-	pr x	pr x	
lishizhenite	ZnFe ₂ (SO ₄) ₄ ·14H ₂ O	pr x	-	-	-	-	
hématite	Fe ₂ O ₃	x	x	x	x	x	
magnétite	Fe ₃ O ₄	-	-	-	-	x	
maghémite	γ Fe ₂ O ₃	x	-	-	-	-	
halite	NaCl	-	-	pr x	pr x	pr x	
fraction amorphe		oui	oui	oui	oui	oui	-

pr probable ; x et xx proportions relatives croissantes ; augite (Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)₂O₆ ; illite/micas : 100 % phase phylliteuse (K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂·H₂O].

➡ Quartz et silicates = phases principales brgm

Limule - Réunion du 12/02/2004 à Orléans >>10

Figure 26: Composition minérale des CSC

➤ BOUES DE PAPETERIE

Les boues étudiées sont des boues de désencrage de la papeterie de Chapelle Darblay.

1) Caractéristiques

Humidité = 40 % en moyenne.

Teneur en matières organiques = comprise entre 20 et 30 %.

2) Composition

Tableau 20: Composition des boues de papeterie [17]

Eléments majeurs	Boue (%)
SiO ₂	16,52-18,68
Al ₂ O ₃	8,66-9,85
Fe ₂ O ₃	0,51-0,68
MnO	<Id
MgO	2,74-3,78
CaO	21,21-23,77
Na ₂ O	<Id-0,16
K ₂ O	0,19-0,26
TiO ₂	0,25-0,30
P ₂ O ₅	0,06-0,11
P _F	43,89-48,68
C _{org}	13,34-15,25

Ces résultats montrent que les boues sont essentiellement composées de silice, d'alumine et d'oxyde de calcium. La teneur en carbone varie de 13 à 16 %. La perte au feu est élevée et varie de 44 à 49 %, signe d'une présence importante de matières organiques et de calcite.

3) Minéralogie

Tout le carbone organique est sous forme de cellulose. Le calcium est mobilisé par la calcite. Le potassium se trouve entièrement dans la muscovite. Le magnésium est mobilisé par le talc. L'aluminium est réparti entre la kaolinite et la muscovite. La silice est répartie entre la muscovite, le talc, la kaolinite et le quartz.

Les boues sont essentiellement composées de kaolinite, de talc et de calcite, avec également présence de quartz et de muscovite.

ANNEXE 5 : LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE

Le LAEPSI possède un parc analytique composé, entre autre, des appareillages suivants:

- ICP-AES, analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique.
- CI, analyse d'anions minéraux par chromatographie ionique.
- COT-mètre, analyse du carbone total, organique et minéral, pour des échantillons liquides et solides.

Dans le cadre de notre projet, nous avons réalisé des analyses des éléments par ICP-AES. Plasma induit par haute fréquence- spectroscopie d'émission atomique.

➤ **Objectif:**

Analyse qualitative et/ou quantitative d'éléments de la classification périodique (métaux lourds, métaux de transition, terres rares, alcalino-terreux, alcalins...) présents en solution aqueuse.

➤ **Principe de l'analyse par spectroscopie d'émission atomique.**

L'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique est basée sur les propriétés électroniques des atomes constitués d'un noyau et d'électrons répartis sur des niveaux d'énergie.

A température ambiante, tous les électrons d'un atome occupent les niveaux d'énergie minimale, appelé niveau fondamental. Cet atome à l'état fondamental est susceptible de recevoir de l'énergie qui est communiquée à certains de ses électrons. Ceux-ci passent à des niveaux d'énergie plus éloignés du noyau, on parle d'état excité.

La durée de vie des états excités est très brève et les électrons redescendent spontanément au niveau fondamental: il y a émission d'une radiation lumineuse spécifique aux niveaux d'énergie concernés.

Les nombreuses radiations émises, appelées aussi longueurs d'onde, constituent un spectre caractéristique de chaque atome et donc de chaque élément.

➤ **Système d'introduction d'échantillon.**

Le système d'introduction d'échantillon comprend:

- un nébuliseur qui crée l'aérosol.
- une chambre de nébulisation cyclonique qui trie les gouttes.
- un gaineur pour gagner l'aérosol.
- un injecteur qui amène l'aérosol dans le plasma.

➤ **Source d'excitation.**

Le plasma est un gaz partiellement ionisé en équilibre d'ionisation et constitue ce qu'on appelle le 4^o état de la matière. Pour des raisons de facilité d'ionisation, de conductivité électrique et de coût, le gaz employé est l'argon.

Au sein du plasma, la température est de 8000 K. Cette T élevée (source d'énergie importante) permet d'augmenter la population des atomes passant à l'état excité et donc d'augmenter l'intensité des raies spectrales émises.

L'énergie disponible dans un plasma d'argon est d'environ 16 eV et seuls les éléments dont l'énergie d'excitation est inférieure à ce seuil sont analysables.

➤ **Que se passe-t-il dans le plasma ?**

L'échantillon arrive dans le plasma sous la forme d'un fin brouillard humide. L'aérosol subit une désolvation, on obtient un aérosol sec. Celui-ci est volatilisé en vapeur atomique.

Les atomes peuvent subir plusieurs phénomènes : l'excitation, l'ionisation et/ou une recombinaison moléculaire. Les ions obtenus peuvent également être excités. On obtient ainsi des raies atomiques et ioniques constituant le spectre d'émission spécifique à un élément.

➤ **Détection des radiations lumineuses:**

Les longueurs d'onde émises par les atomes sont focalisées à l'entrée d'un monochromateur. Un monochromateur comprend:

- une fente d'entrée par laquelle arrive la lumière polychromatique émise par le plasma.
- un miroir collimateur qui transmet la lumière au réseau.
- un réseau qui diffracte la lumière de 160 à 180 nm.
- un miroir qui transmet la lumière sur la fente de sortie.
- une fente de sortie qui récupère la lumière monochromatique en fonction de la longueur d'onde.

➤ **Traitement du signal:**

La lumière diffractée est convertie en courant par des photomultiplicateurs. Le signal électrique obtenu est ensuite traité par informatique.

L'intensité du signal détecté par l'appareil est proportionnelle à la concentration de l'atome ayant émis la raie étudiée. Celle-ci se répartit selon une loi gaussienne autour d'un maximum d'émission.

Pour pouvoir effectuer une analyse quantitative, le maximum d'intensité est relié à la concentration de l'élément analysé.

A partir de concentrations connues, une droite d'étalonnage est tracée ($I=f(C)$) et permet de déduire les concentrations des éléments dans des échantillons inconnus à partir des intensités émises.

➤ **Performances analytiques:**

Le résultat d'une analyse, moyenne de 3 mesures, est caractérisé par:

- La reproductibilité, traduisant les fluctuations d'un signal mesuré 3 fois. Elle est exprimée en écart-type (SD) ou en écart type relatif (RSD, %).
- La justesse, représentant l'écart entre la moyenne des fluctuations du signal et la valeur vraie. Elle est de l'ordre de 2 % dans la gamme d'étalonnage et augmente quand les concentrations analysées sont faibles (<50 µg/L).
- La stabilité de l'instrument dans le temps.
- La sélectivité, traduisant la capacité du réseau à séparer 2 longueurs d'onde très proches (2-5 pm).

- La robustesse, définissant la capacité du plasma d'accepter différents changements sans variation significative du signal. Ces changements peuvent venir de la matrice (élément majeur, acide), des paramètres analytiques ou de l'environnement.
- Les limites de détection, représentant la plus petite concentration que l'on peut détecter avec certitude, c'est-à-dire qui diffère statistiquement du blanc. Elle est estimée à partir de l'écart du blanc.

ANNEXE 6 : BILAN FINANCIER

Au cours des 6 mois qu'a duré notre projet de fin d'études, nous avons eu quelques frais, occasionnés pour optimiser les résultats de la nouvelle manipulation mise en place.

Nous nous sommes ainsi procurées:

- Un nouveau manomètre à 250 € pour réaliser de mesures plus précises de la pression ;
- Une nouvelle bouteille de dioxyde de carbone à 120 €;
- Des pots en plastique à 30 € pour mettre les résidus dans le nouveau pilote.

Ce qui nous fait un total de:

400 € TTC

ANNEXE 7 : TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS

MANIP.	TYPE DE RESIDU/ ORIGINE	HUMIDITE (%)	GRANULOMETRIE	PRESSION	VOLUME DE CO2 ABSORBE (L/kg de résidu humide)	VOLUME DE CO2 ABSORBE (L/kg de résidu sec)
B1	MIOM / ST PRIEST	20 %	Tamisé à 4mm	1 bar	16,1 L/kg	20,1 L/kg
B3	MIOM / ST PRIEST	20 %	Tamisé à 4mm	1 bar	17 L/kg	21,3 L/kg
B4	MIOM / ST PRIEST	20 %	Tamisé à 4mm	4 bars	13,4 L/kg	16,7 L/kg
B5	MIOM / LS	31,2 %	Tamisé à 4mm	1,5 bars	20,2 L/kg	29,3 L/kg
B6	MIOM / LS	31,2 %	Tamisé à 4mm	1,5 bars	19,2 L/kg	27,9 L/kg
B7	MIOM / LS	31,2 %	Tamisé à 4mm	3 bars	22,3 L/kg	32,4 L/kg
B8	CSC	1 %	Brut	2 bars	2,1 L/kg	2,1 L/kg
B9	MIOM / LS	30 %	Tamisé à 4mm	1,5 bars	21,4 L/kg	30,5 L/kg
B10	MIOM / LS	14,3 %	Tamisé à 4mm	1,5 bars	16,9 L/kg	19,7 L/kg
B11	MIOM / LS	14,3 %	Tamisé à 4mm	1 bar	11,6 L/kg	13,5 L/kg
B13	MIOM / LS	14,3 %	Tamisé à 4mm	1 bar	10,9 L/kg	12,7 L/kg
B14	MIOM / LS	14,3 %	Tamisé à 4mm	1 bar	13,8 L/kg	16,1 L/kg
B15	MIOM / LS	14,3 %	Tamisé à 4mm	1 bar	13,6 L/kg	15,9 L/kg
B21	MIOM / LS	14 %	Tamisé à 4mm	17 bars	17,9 L/kg	20,9 L/kg
B27	MIOM / LS	14 %	Tamisé à 4mm	3,5 bar	16,3 L/kg	18,9 L/kg
B29	MIOM / LS	14 %	Tamisé à 4mm	2 bars	18 L/kg	20,9 L/kg
L	MIOM	23 %	Brut	1 bar	13,94 L/Kg	18,1 L/Kg
T	MIOM	22 %	Brut	1 bar	7,65 L/Kg	9,81 L/Kg
LS	MIOM	19 %	Brut	1 bar	7,17 L/Kg	8,86 L/Kg
LN	MIOM	19 %	Brut	1 bar	6,59 L/ Kg	8,14 L/Kg
C1	MIOM / ST PRIEST	20 %	Tamisé à 4mm	1 bar	17,1 L/kg	21,4 L/kg

C3	MIOM / LS	31,2 %	Tamisé à 4 mm	1,3 bars	19,2 L/kg	27,9 L/kg
C4	MIOM / LS	30 %	Tamisé à 4 mm	1,5 bars	22,7 L/kg	32,4 L/kg
A	CSC	10 %	Brut	1 bar	6,1 L/kg	6,8 L/kg
B	CSC	10 %	Brut	0<P<1 bar	8,6 L/kg	9,6 L/kg
C	CSC	20 %	Brut	2 bars	7,3 L/kg	9,2 L/kg
D	CSC	20 %	Brut	0<P<1 bar	6,5 L/kg	8,1 L/kg
E	CSC	25 %	Brut	2 bars	6,8 L/kg	9,1 L/kg
F	CSC	25 %	Brut	0<P<1 bar	5,7 L/kg	7,7 L/kg
G	CSC	30 %	Brut	2 bars	<0	
H	CSC	30 %	Brut	0<P<1 bar	<0	
Hum 1	MIOM / LS	15,4 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	25,7 L/kg	30,3 L/kg
Hum 2	MIOM / LS	15,3 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	26,1 L/kg	30,8 L/kg
Hum 3	MIOM / LS	21,8 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	21,3 L/kg	27,3 L/kg
Hum 4	MIOM / LS	21,2 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	24,1 L/kg	30,5 L/kg
Hum 5	MIOM / LS	18,8 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	24,0 L/kg	29,6 L/kg
Hum 6	MIOM / LS	18,19 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	24,8 L/kg	30,3 L/kg
Hum 7	MIOM / LS	17,1 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	24,3 L/kg	29,3 L/kg
Hum 8	MIOM / LS	19,1 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	24,5 L/kg	30,2 L/kg
Hum 9	MIOM / LS	5,23 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	21,4 L/kg	22,6 L/kg
Hum 10	MIOM / LS	8,39 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	24,0 L/kg	26,2 L/kg
Hum 11	MIOM / LS	11,33 %	Tamisé à 4 mm	0<P<1 bar	23,9 L/kg	26,9 L/kg
T1	MIOM / LS	19,91 %	Brut/ non tamisé	0<P<1 bar	12,3 L/kg	15,3 L/kg
T2	MIOM / LS	19,91 %	Brut/ non tamisé	0<P<1 bar		
BP1	Boues /	10 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	98,2 L/kg	109,1 L/kg
BP2		10 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	98,8 L/kg	109,8 L/kg
BP3		15,4 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	85,8 L/kg	101,1 L/kg
BP4		15,4 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	88,2 L/kg	104,2 L/kg
BP5		20,2 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	68,5 L/kg	85,9 L/kg
BP6		31,67 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	58,2 L/kg	85,1 L/kg
BP7		36,3 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	53,8 L/kg	84,5 L/kg
BP8		37,1 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	41,3 L/kg	65,6 L/kg
BP9		40 %	Calcinées / non tamisé	0<P<1 bar	44,6 L/kg	74,4 L/kg

Le volume de CO₂ absorbé est calculé en considérant un volume molaire correspondant à une température de 24 °C et une pression de 1 bar.
B1, B3, B4, B5 réalisés dans des récipients non hermétiques