



# Procédés de synthèse de matériaux poreux à base de Mâchefers



*C. Boissiere, L. Nicole, F. Gueneau, C. Sanchez  
Hiva Baradari, Lise Guichaoua, Alexis Corbin*



*Xavier Chaucherie, Bruno Gilardin, Thierry Gosset*

<sup>a</sup> Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, T44 E4, 75252 Paris

<sup>b</sup> SARPI-VEOLIA, Direction Technique et Innovation, 427, route du Hazay, 78520 Limay, France

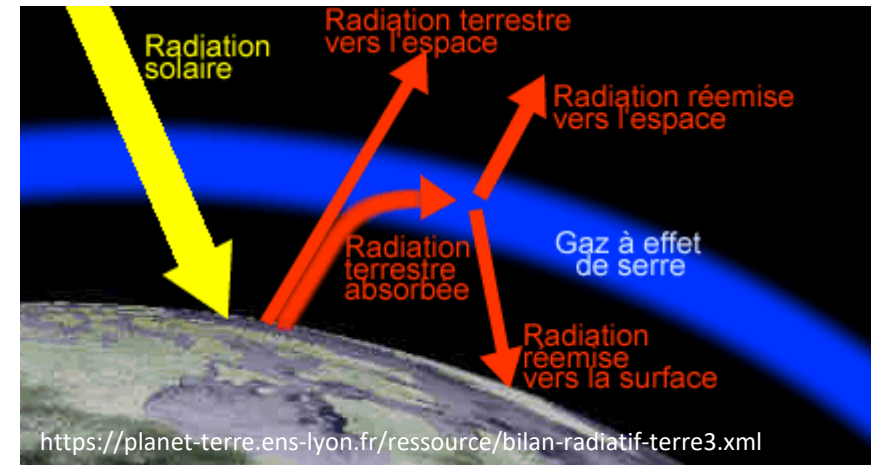
E-mail : [cedric.boissiere@upmc.fr](mailto:cedric.boissiere@upmc.fr)

Tel : 01 44 27 62 90

# Terre



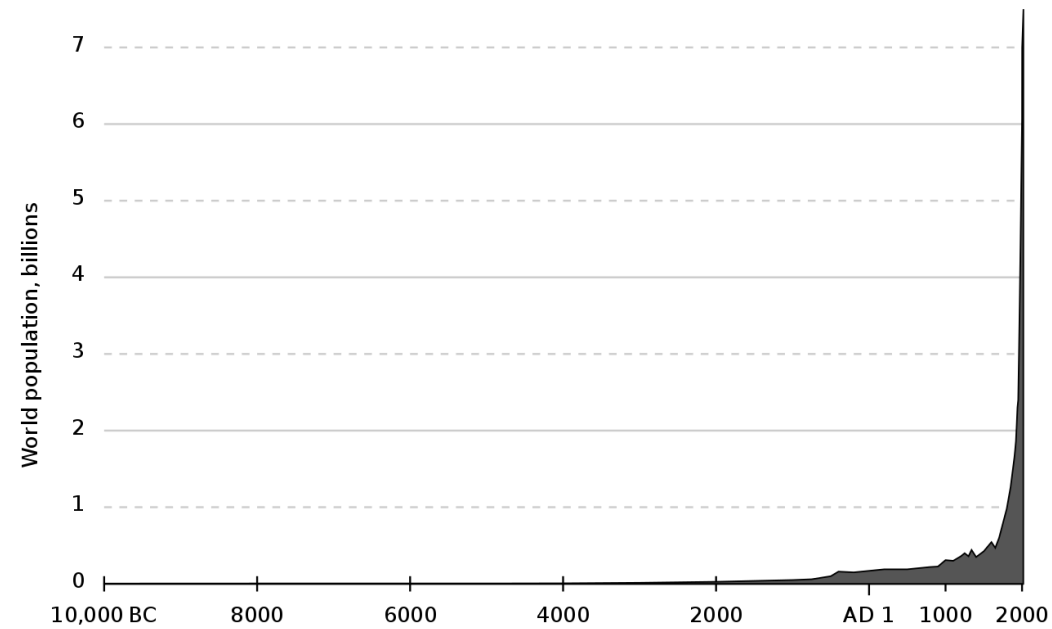
## SYSTÈME Énergétique ouvert avec des échanges thermiques



## SYSTÈME (bio)Chimique fermé:

- Ressources de surface
  - Ressources marines
  - Ressources souterraines.
- « Renouvelable »
- Non Renouvelable

# Démographie Humaine



## Projections de la population mondiale totale (milliers)

Année	Variante basse	Variante moyenne	Variante haute
2020	7 794 799	7 794 799	7 794 799
2030	8 363 453	8 548 487	8 733 522
2040	8 716 310	9 198 847	9 682 332
2050	8 906 797	9 735 034	10 587 774
2060	8 882 880	10 151 470	11 529 222
2070	8 675 770	10 459 240	12 495 987
2080	8 331 397	10 673 904	13 478 079
2090	7 869 840	10 809 892	14 515 851
2100	7 322 116	10 875 394	15 600 369

Source : Base de données démographiques de l'ONU,  
(révision 2019)

<https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/>



Fonctionnement actuel conduit à un ENORME PROBLEME DE GESTION DES RESSOURCES

**Le jour du dépassement 2021** (ONG global footprint Network): **28 juillet 2022** (5 mai pour la France)

# 17 OBJECTIFS de développement durable (ONU)

1. Pas de pauvreté
2. Faim « zéro »
3. Bonne santé et bien être (accès aux soins/vaccins)
4. Education de qualité
5. Egalité entre les sexes
6. Eau propre et assainissement
7. Energie propre et d'un coût abordable
8. Travail décent et croissance économique
9. Industrie, Innovation et Infrastructures
10. Inégalités réduites (pays riches et les autres)
11. Villes et communauté durables
12. Consommation et production durable
13. Lutte contre le changement climatique
14. Vie aquatique
15. Vie terrestre
16. Paix, justice et institutions efficaces
17. Partenariats pour la réalisation des objectifs

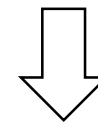


# Impact du développement des matériaux

1. Pas de pauvreté
2. Faim « zéro »
3. Bonne santé et bien être (accès aux soins/vaccins)
4. Education de qualité
5. Egalité entre les sexes
6. Eau propre et assainissement
7. Energie propre et d'un coût abordable
8. Travail décent et croissance économique
9. Industrie, Innovation et Infrastructures
10. Inégalités réduites (pays riches et les autres)
11. Villes et communauté durables
12. Consommation et production durable
13. Lutte contre le changement climatique
14. Vie aquatique
15. Vie terrestre
16. Paix, justice et institutions efficaces
17. Partenariats pour la réalisation des objectifs

## Problématiques liées aux matériaux

- Extraction
- Gestion
- Transformation
- Utilisation
- Impact (pollution)
- Recyclage



**Démarche d'amélioration globale**

# Matériau manufacturé: d'où vient-il? Où va-t-il ?

## Ressources

Souterraines



Ecosystèmes



Energies



## Production

Matière



Energie



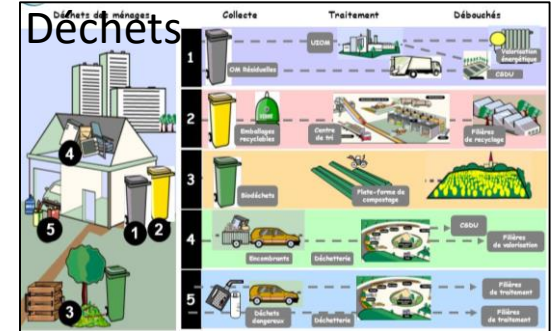
Matériau  
fonctionnel



Déchets



## Utilisation



Pollutions

(déchets non gérés)





➤ **Au secours, on croule sous les déchets !!**



## Des sociétés qui produisent beaucoup trop d'ordures



France 2019 : **Ordures Ménagères: 9 millions de tonnes** (Source T.G, B. G., X.C. SARPI)



# Quelques chiffres

**On recycle, on entrepouse et on incinère.**

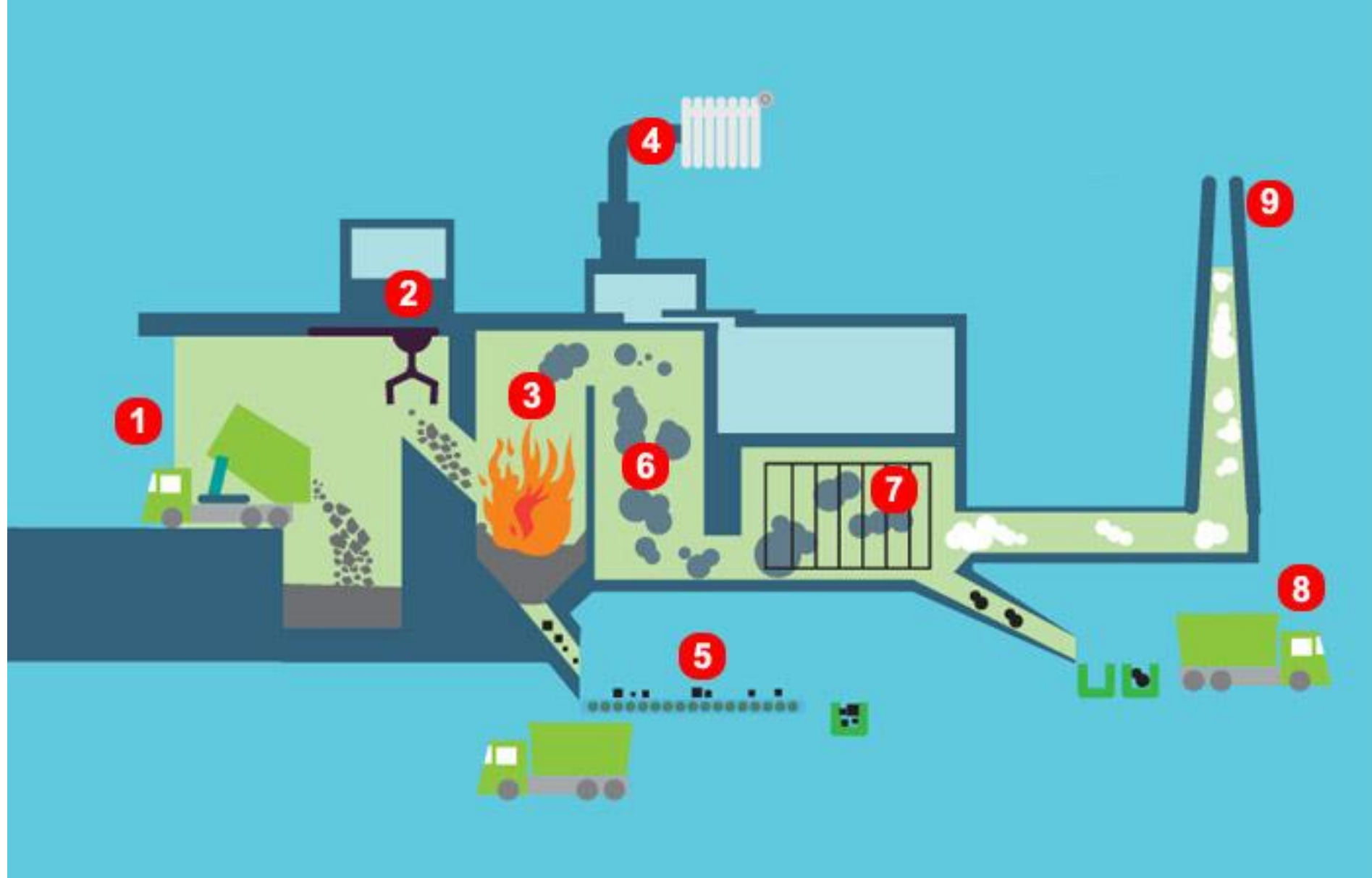
**France 2019** (Source T. Gosset, B. Gilardin, X. Chaucherie, SARPI)

- \* **Ordures Ménagères: 9 millions de tonnes**
- \* **MIOM = 3 millions de tonnes de mâchefers** (Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères)

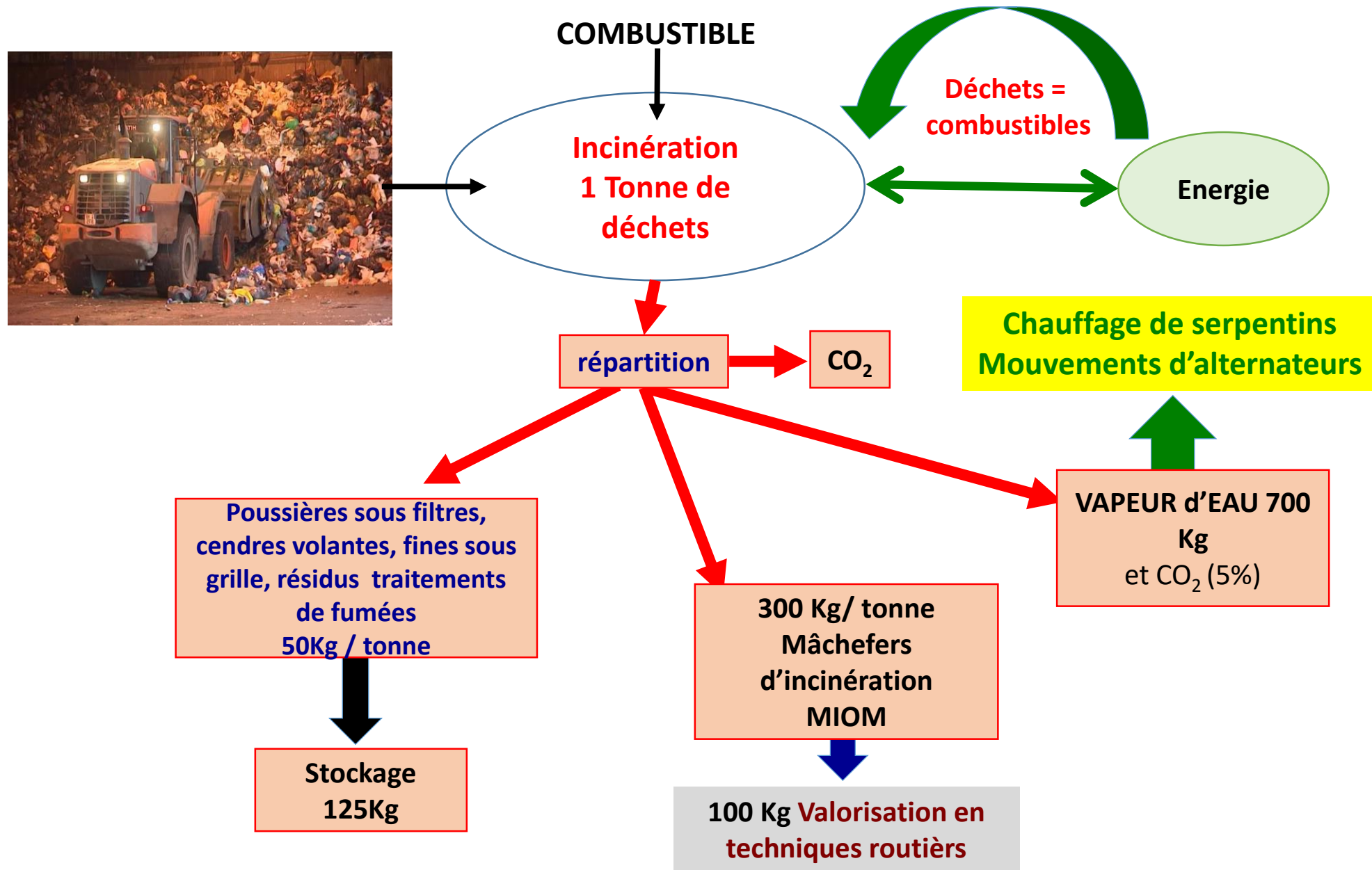
**Chine 2018** (Source T. Gosset, SARPI)

- \* **Ordures Ménagères: 102 millions de tonnes**
- \* **MIOM = 30 millions de tonnes de mâchefers** (Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères)

# Schéma d'une usine d'incinération

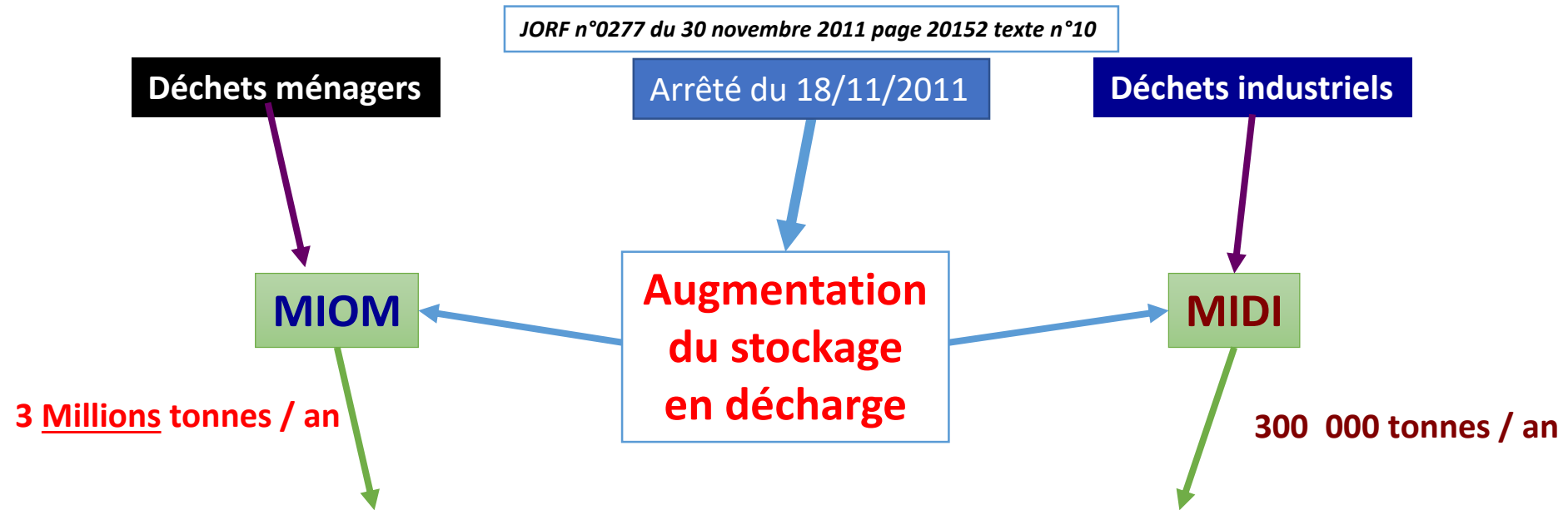


# Le cycle des mâchefers obtenus par incinération (2010)





# Le cycle des mâchefers obtenus par incinération(2011-...)



Il faut trouver des solutions

## Éléments Majeurs en quantité

### Teneurs en Grammes/ Kilogramme

- Ca = 240;	(89)	Biblio 17-396
- Si = 100;	(140)	Biblio 24-422
- Fe = 57;	(73)	Biblio 1-290
- Al = 32;	(241)	Biblio 11-147
- Na = 18,3;	(15)	Biblio 5-147
- Mg = 14;	(9)	Biblio 1-167
- P = 4;	(1)	Biblio 0-18
- S = 16;	(5,9)	Biblio 0-45
- Cl = 5,7;	(xx)	Biblio 1-17
- F = 0,2	(2,7)	Biblio nd

# Composition des mâchefers

## - Éléments Mineurs en quantité

### Teneurs en milligrammes/ Kilogramme

- Pb = 620;	(210)	Biblio 8-17000
- Cd = 3;	(6)	Biblio 0,04-184
- Cr = 860;	(1000)	Biblio 7-2700
- Zn = 4700;	(1800)	Biblio 490-45000
- Cu = 4600;	(850)	Biblio 76-64000
- Hg = 18,3;	(15,1)	Biblio 5-167
- As = 10,8;	(10,5)	Biblio 0-93

**NECESSITE DE  
FILTRES,  
ADSORBEURS  
EFFICACES**

- **Polluants organiques ?** (**HAP**, **PCBP**, **Dioxines**) (FLF: à 0,3%)  
**Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques**, **PolyChloroBiPhényles**,

(Soluble partiellement: bactéries, complexant ?)

**RECUPERATION  
RECYCLAGE**

**Cu et Zn <1-5> g/kg => 1000-5000 tonnes/an  
Ni et Co => 250-500 tonnes/an**



# Composition des mâchefers

- Silicates et aluminates de Calcium, Silicates d'Aluminium
- Des Oxydes Métalliques (oxydes de fer, silices...)
- Des sulfates et phosphates
- Des Halogénures et Sulfures
- **10-30% eau,**
- Quartz  $\text{SiO}_2$
- Feldspatz



Un tri  
sélectif plus  
sérieux  
(le verre !!!)

Feldspath potassique,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  :  
l'albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  sodique, et l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,

Pseudowollastonite  $\text{CaSiO}_3$  ou  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$

Larnite  $\beta\text{-Ca}_2\text{CaSiO}_4$

**+ PHASES AMORPHES ?**

# Les déchets: des systèmes complexes



- Provenances multiples: déchets industriels, déchets ménagers
- Calcination dépend du type de fours, température (grille, lit fluidisé...)
- Triage magnétique (Métaux ferreux),
- Triage magnétique induit (Aluminium...)

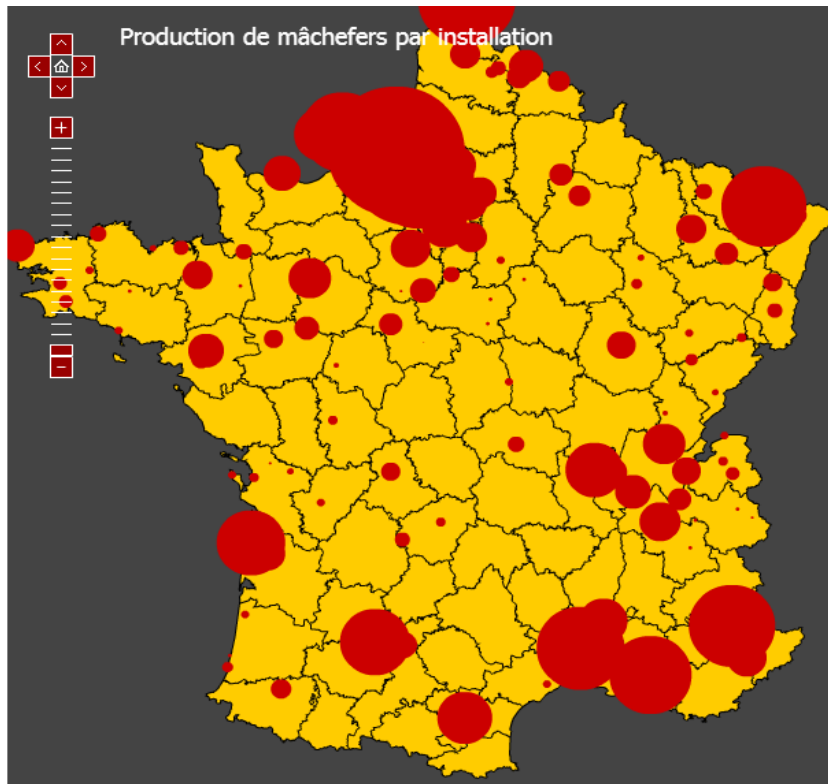
- Nécessité de pièges, d'adsorbants à polluants (Organiques, Soufre, PCB, certains métaux)

- Obtention d'un Minerai ou Matériau Complexe (densité: 1 à 2)
- Granulométrie (mm, cm)
- Propriétés mécaniques variables de grain à grain
- Compositions variables

**Un recyclage est-il envisageable ?**

# Les mâchefers sont des gisements

- Une source Bien répartie

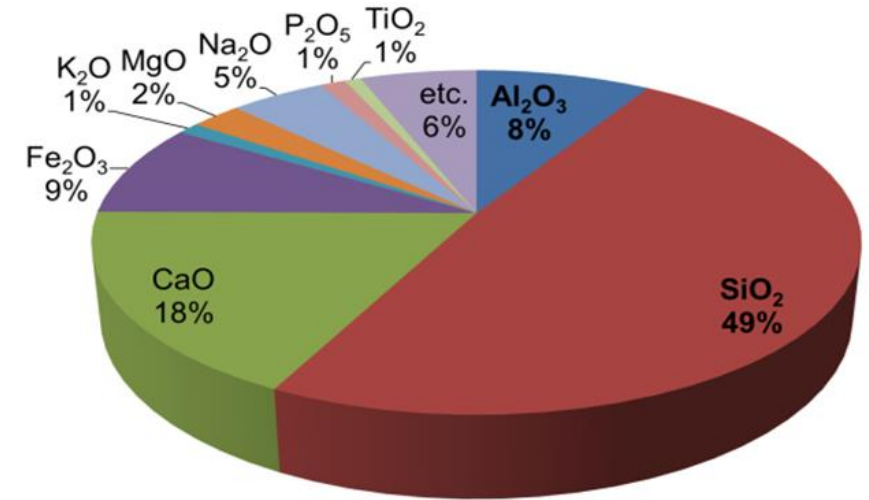


france-incineration.fr

## LES COUTS:

- Extraction : faible
- Transport : faible

- Riches en minéraux

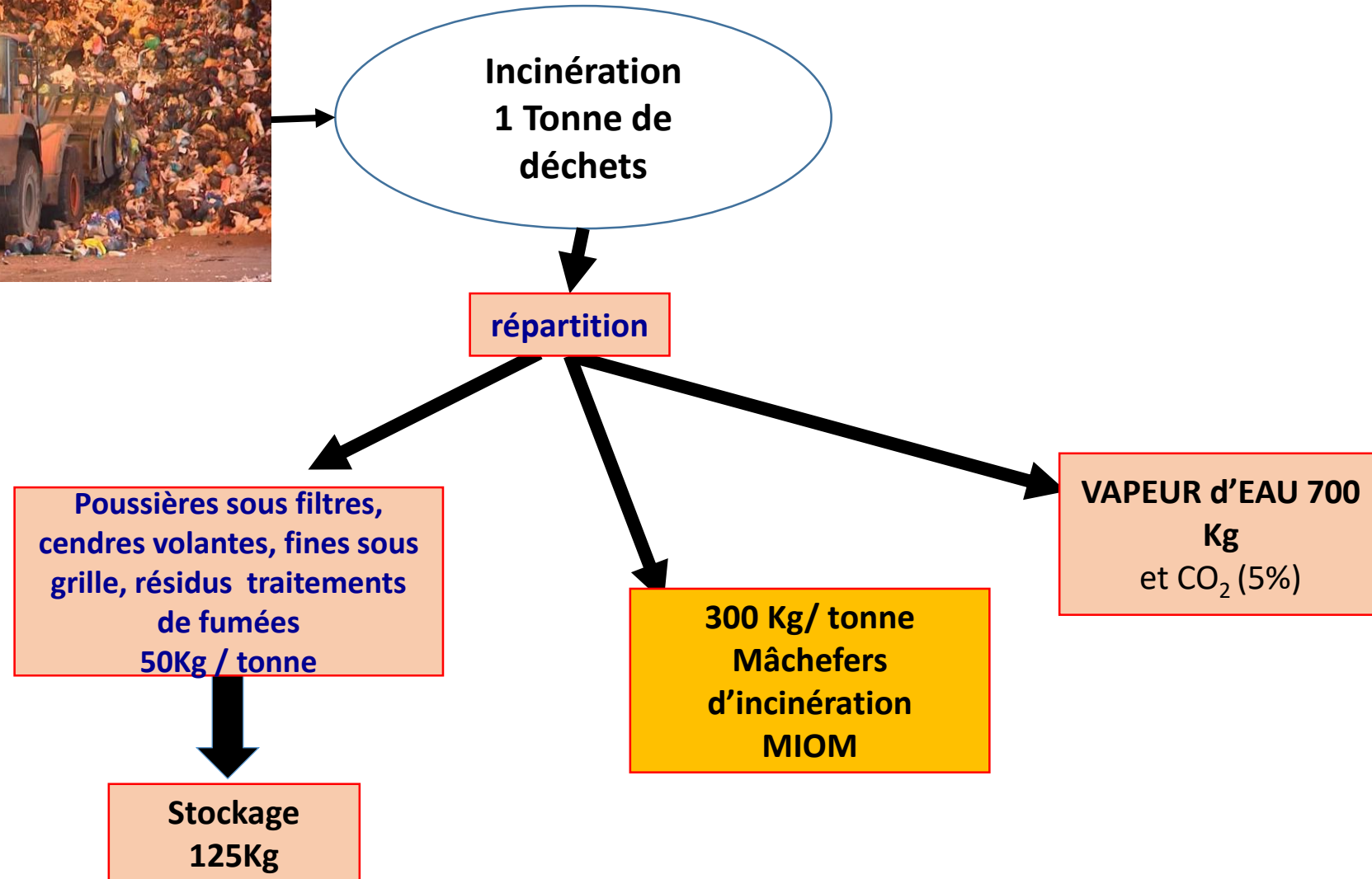


Composition proches de celles des minéraux pour la construction

- **SOLUTIONS POSSIBLES:** Mâchefers précurseurs potentiels pour l'élaboration de matériaux composites
  - **Stabilisation** : Stabilisation chimique (piégeage dans des matrices minérales)
  - **Dissolution** acide des composants est possible au cours de leur utilisation



# Le cycle des mâchefers obtenus par incinération



# Elaboration de composites Mâchefer/liants minéraux



MIOM mm, cm  
Broyage: 50-200  
Microns

H<sub>2</sub>O distillée

Précurseur du liant

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.5 H<sub>2</sub>O

**Liants hybridables**

Poudre de mâchefers

Solution du liant

Mélange mécanique

Suspension mâchefer/liant

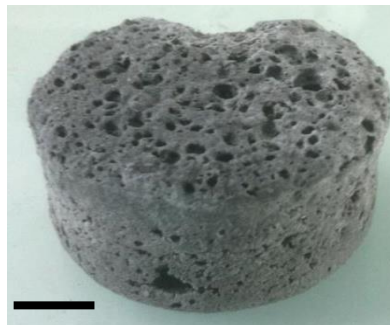
Prise et séchage

Monolithes

**Irradiation Micro-onde**

**Formation de pièces  
monolithiques  
Bonnes propriétés mécaniques**

- **Matériaux hybridés hydrophobe**
- **Porosité modulable**



- 720 g de Mâchefers par Kg de matériau
- Objectif: parois, isolation, panneaux, ...

*Sanchez C, Boissiere C, Nicole L, Baradari H, Chaucherie X, Gilardin B (2019) Process for manufacturing a porous material from incineration clinkers. FR3071494; WO2019058086*

# Comment le rendre économiquement viable ?



Incinération  
1 Tonne de  
déchets

Coke de Lignite (adsorbeur)

répartition

Poussières sous filtres,  
cendres volantes, fines sous  
grille, résidus traitements  
de fumées  
50Kg / tonne

Stockage  
125Kg

VAPEUR d'EAU 700  
Kg  
et CO<sub>2</sub> (5%)

300 Kg/ tonne  
Mâchefers  
d'incinération  
MIOM

Solubilisation  
acide

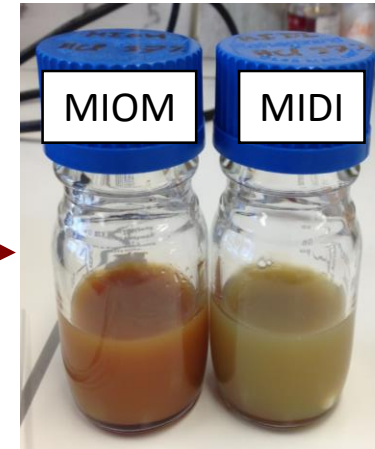
75 Kg de sable quartz

225 Kg de Solution  
acide de mâchefer

# Dissolution de mâchefer: LIXIVIAT



Solubilisation en  
milieu Acide



**Il faut un liant qui de plus  
créé de la porosité**

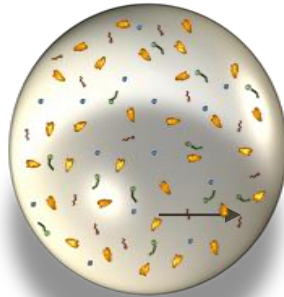
**Solutions de mâchefers:**  
\* Couplage avec chimie  
douce  
\* Fonctionnalisable



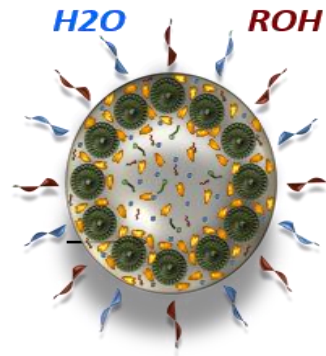
# Fabrication d'adsorbants à haute surface spécifique

## Evaporation Induced Self Assembly

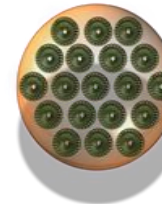
H<sub>2</sub>O  
Tensioactif  
+ Source de  
Si  
+ Solutions  
de mâchefers



$\Delta T$

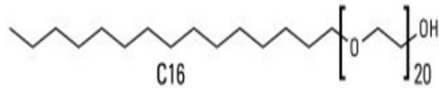
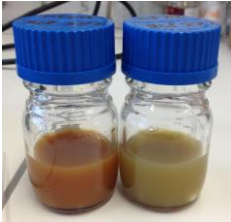
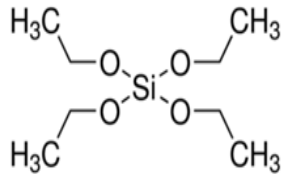
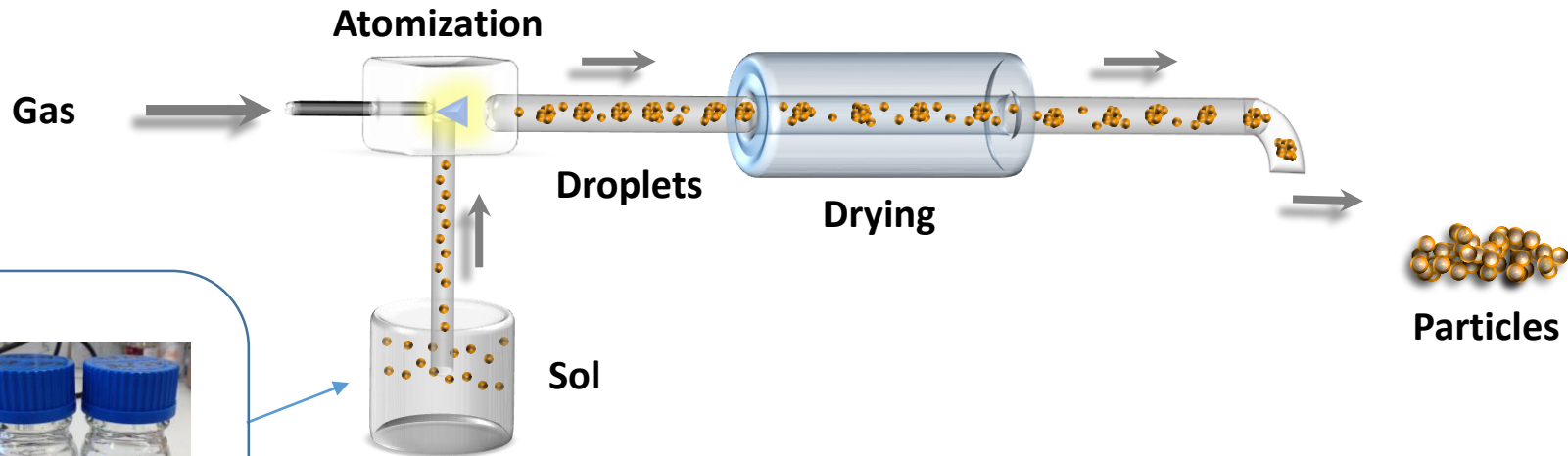


$\Delta T$



- \* Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* 1999, 11 (7), 579.
- \* Boissiere, C.; Grosso, D.; Chaumonnot, A.; Nicole, L.; Sanchez, C. Aerosol Route to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials. *Advanced Materials* 2011, 23 (5), 599.
- \* D. Debecker, S. Le Bras, C. Boissière, A. Chaumonnot, C. Sanchez, [Chem. Soc. Rev., 2018, 47,4112](#)

# Les avantages du procédé aérosol



- Très gros tonnages de production
- Perte uniquement du solvant
- Cinétique évaporation > Cinétique réaction chimique

Très bon  
rendement  
industriel (> 95%)

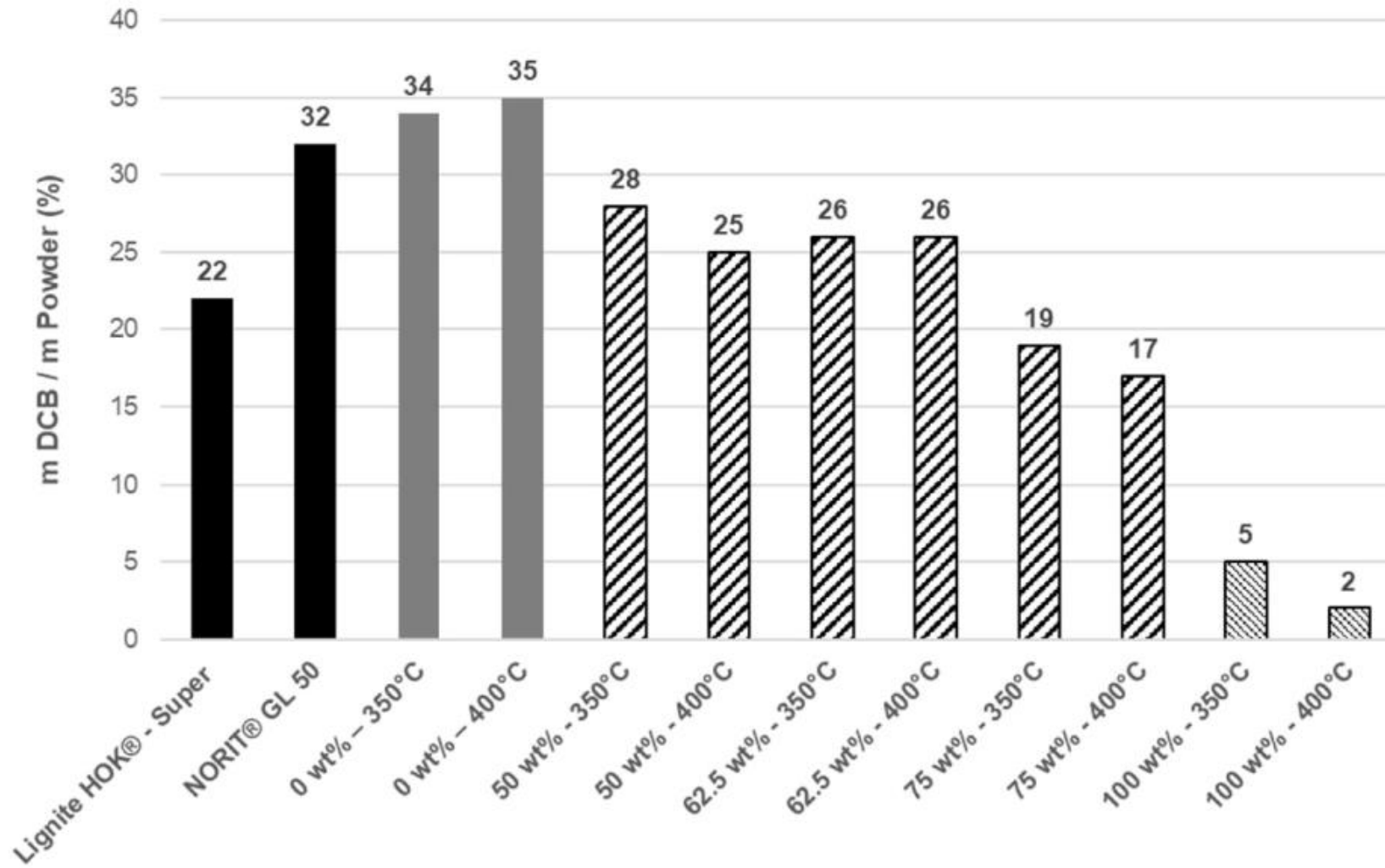
Favorable à la  
mésio-organisation  
(porosité)

**Production rapide**  
Recyclabilité des solvants

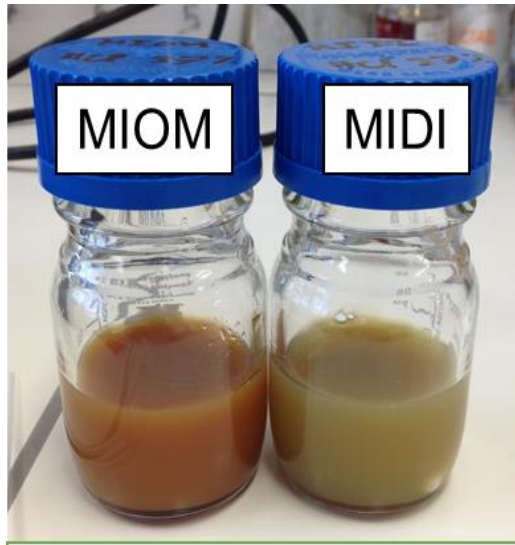
\* Boissiere, C.; Grosso, D.; Chaumonnot, A.; Nicole, L.; Sanchez, C. *Advanced Materials* 2011, 23 (5), 599.

\* D. Debecker, S. Le Bras, C. Boissière, A. Chaumonnot, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47,4112

# PERFORMANCES DES MATERIAUX PRESENTES



# Au bilan



Chimie douce  
Aérosol

$\Delta T$

Fonctionnalisation possible  
- Organique  
- Taux de carbone



Matériaux mésoporeux adsorbants

Composites Mâchefers-Silice

**Mâchefers-Silice (62,5 % / 37,5 %)**  
 **$S = 430 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  adsorbants efficaces de polluants organiques**  
**Plus stable thermiquement que les charbons**

- Coût de revient inférieur à l'achat du coke de lignite:

**Amortissement d'un nouveau outil industriel possible  
donc la transition technologique est possible**



# PERSPECTIVES

## **DIFFICULTES RESTANT A SURMONTER POUR LES ADSORBEURS:**


**On ne sait pas simuler l'atmosphère très complexe des fumées générées par les incinérateurs:**

- **Plusieurs dizaines de gaz et composition variable,**
- **Vapeurs de métaux (Pb, Hg),**
- **Hygrométrie variable**
- **Gradients de température**

## **SOLUTIONS POUR LES ADSORBEURS:**

- **Montée en échelle de production (en cours avec SARP Industries et l'école des Mines d'Albi)**
- **Tests sur incinérateurs réels**
- **Ajustement éventuel des matériaux**

## AUTRES APPLICATIONS D'UN MATERIAUX MESO ET/OU MICROPOREUX DE HAUTE SURFACE SPECIFIQUE BAS COUT

- Adsorbant pour d'autres applications
- Captation de CO<sub>2</sub>
- Catalyse hétérogène : pourquoi pas valorisation du CO<sub>2</sub>  Empreinte CO<sub>2</sub> négative de l'incinération ?