

Procédés de synthèse de matériaux poreux à base de Mâchefers



SARPI  VEOLIA

Xavier Chaucherie, Bruno Gilardin, Thierry Gosset

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

^a Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, Collège de France, Sorbonne Université, 4 place Jussieu, T44 E4, 75252 Paris

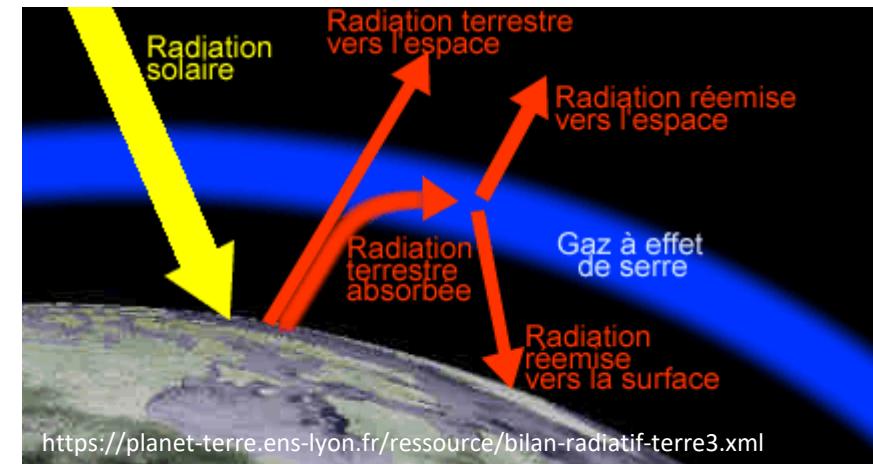
^b SARPI-VEOLIA, Direction Technique et Innovation, 427, route du Hazay, 78520 Limay, France

E-mail : cedric.boissiere@upmc.fr

Tel : 01 44 27 62 90



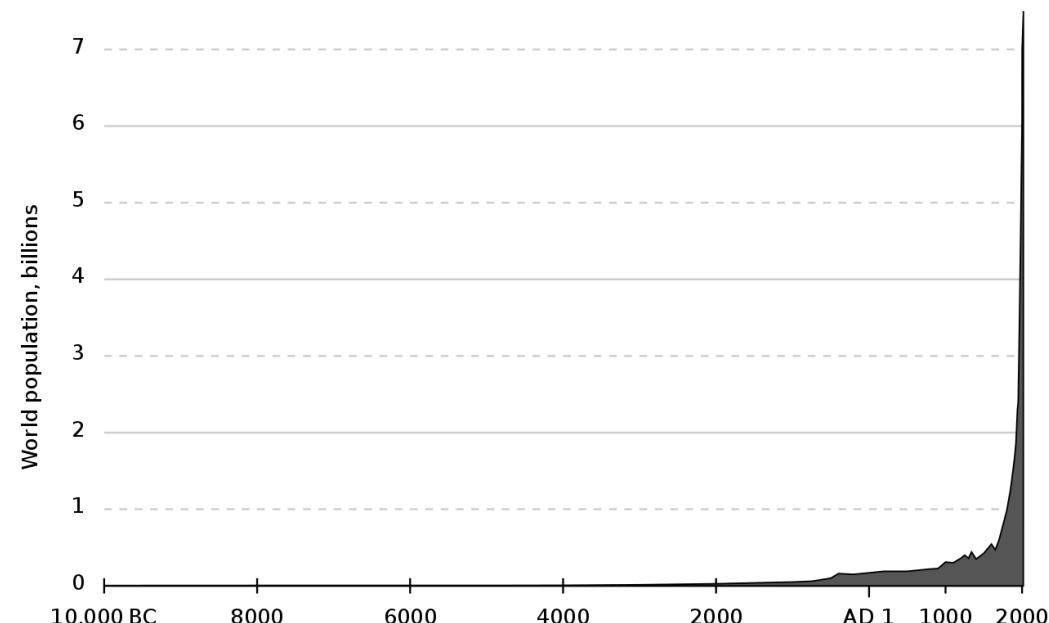
SYSTÈME Energétique ouvert avec des échanges thermiques



SYSTÈME (bio)Chimique fermé:

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

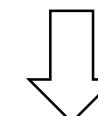
Impact du développement des matériaux

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

Matériaux manufacturés: d'où viennent-ils? Où va-t-il?

Ressources



Production



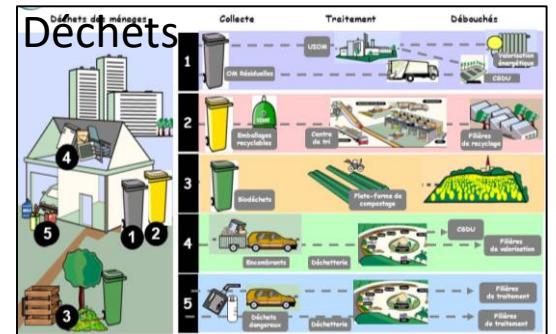
Matière

Energie

Matériaux fonctionnels

Déchets

Utilisation



➤ **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 entrepose et on incinère.

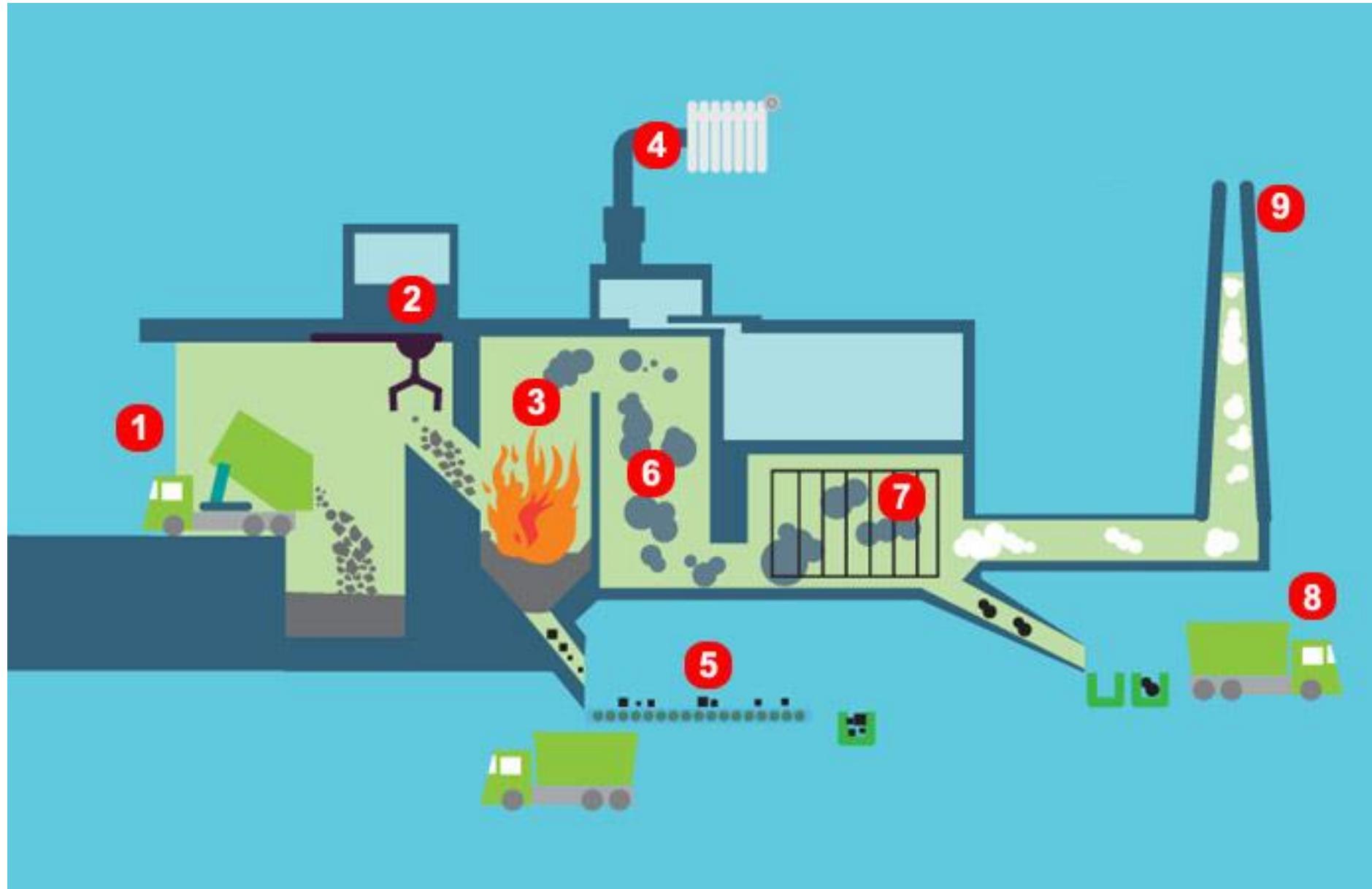
France 2019 (Source T. Gosset, B. Gilardin, X. Chaucherie, SARPI)

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

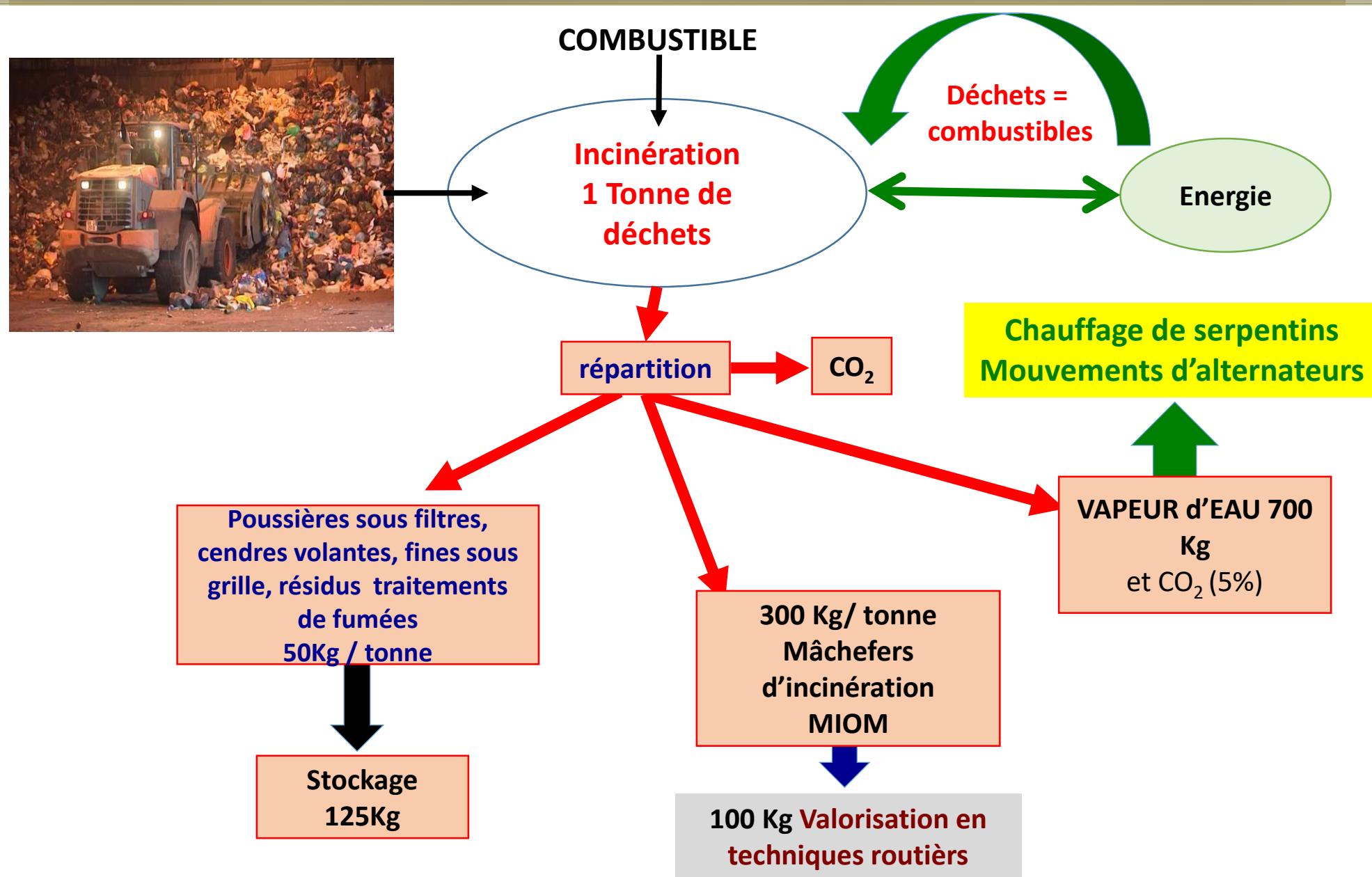
Chine 2018 (Source T. Gosset, SARPI)

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

Schéma d'une usine d'incinération

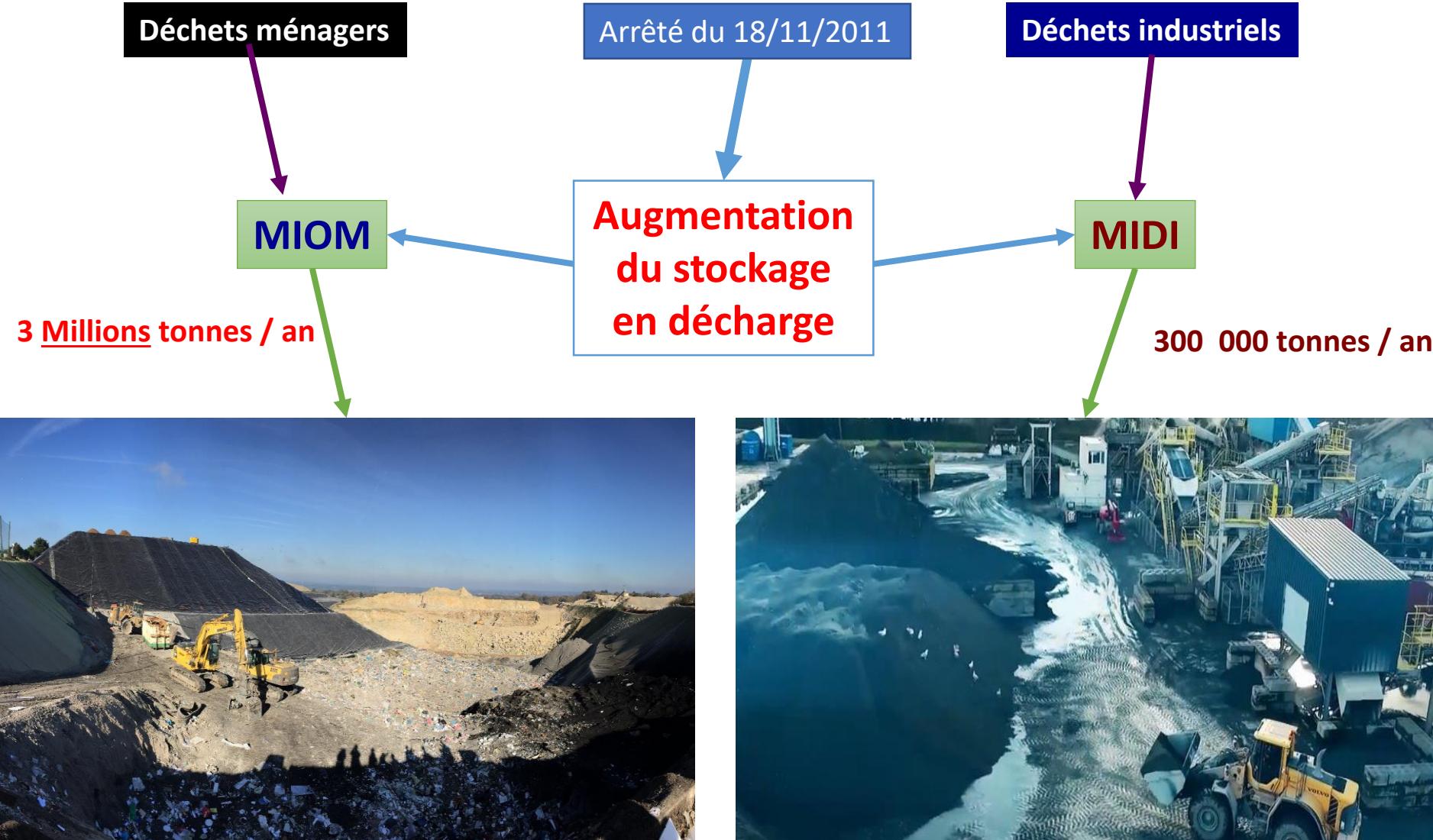


Le cycle des mâchefers obtenus par incinération (2010)



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

JORF n°0277 du 30 novembre 2011 page 20152 texte n°10



Il faut trouver des solutions

Composition des mâchefers

Eléments 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

- Eléments 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, PCB, 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 SiO_2
- Feldspatz



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

Feldspath potassique, KAlSi_3O_8 :
l'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ sodique, et l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$,

Pseudowollastonite 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...)

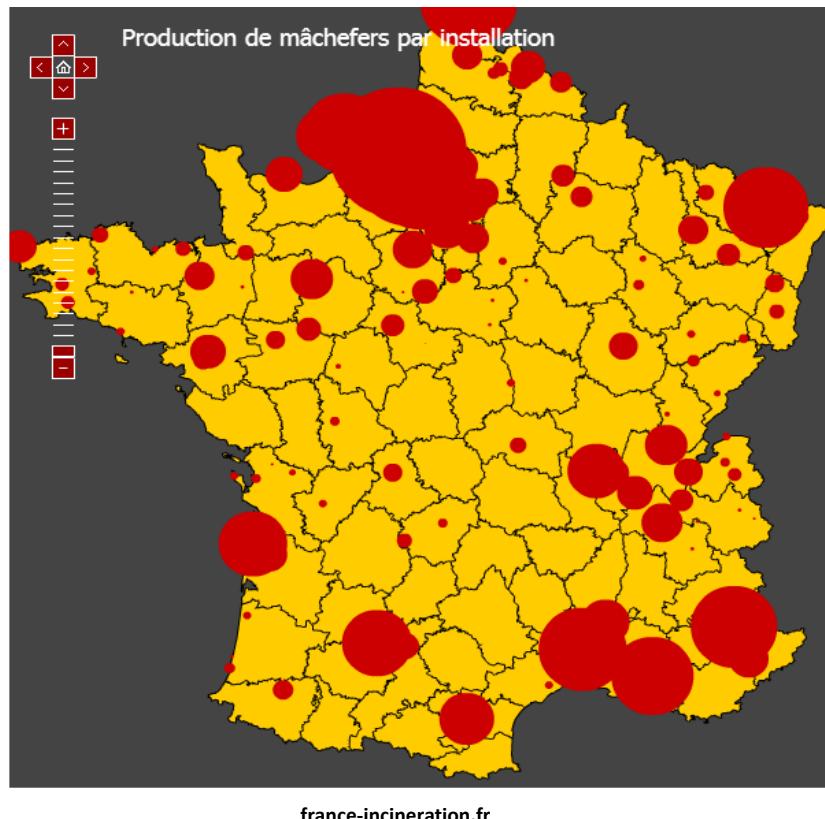
- Nécessité de pièges, d'adsorbeurs à polluants (Organiques, Soufre, PCB, certains métaux)

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

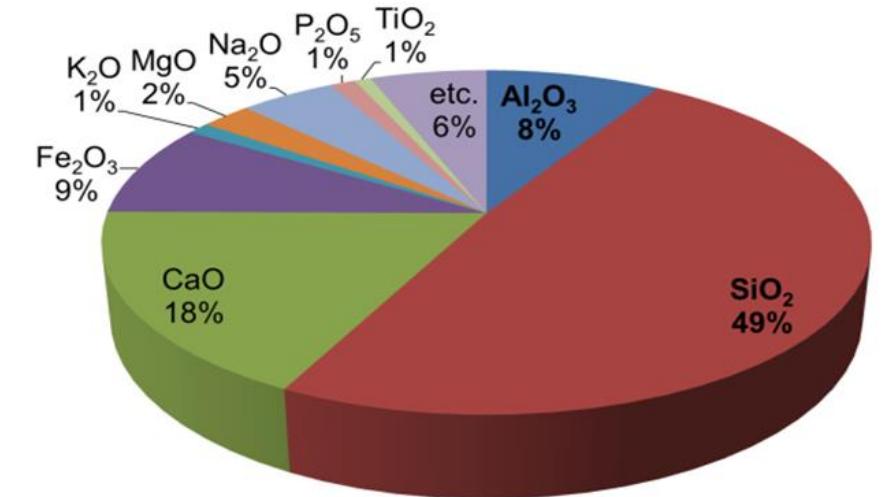
Un recyclage est-il envisageable ?

Les mâchefers sont des gisements

- **Une source Bien répartie**



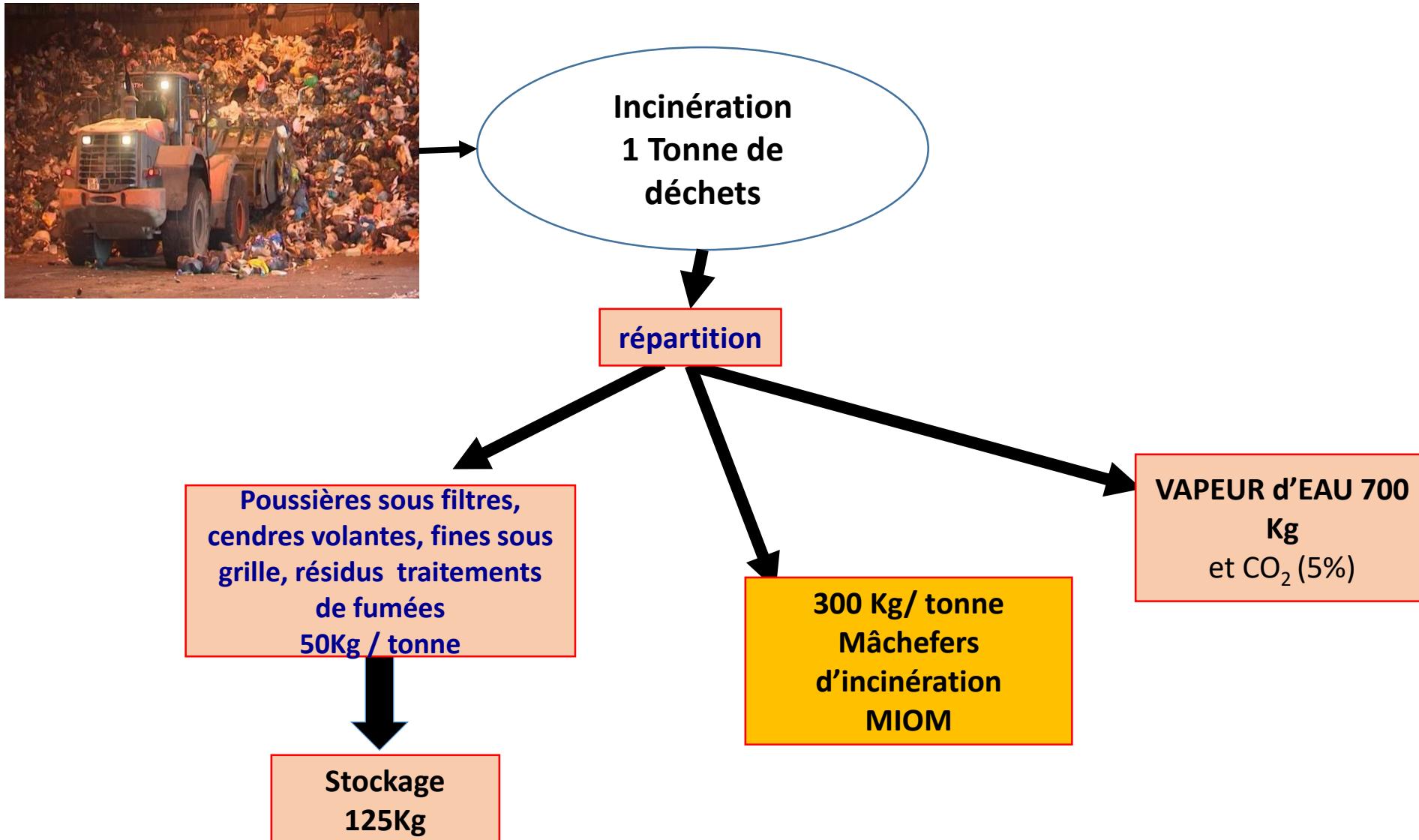
- **Riches en minéraux**



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

**Formation de pièces
monolithiques**

Bonnes propriétés mécaniques

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

H₂O distillée

Précureur du liant

Na₂SiO₃.5 H₂O

Liants hybridables

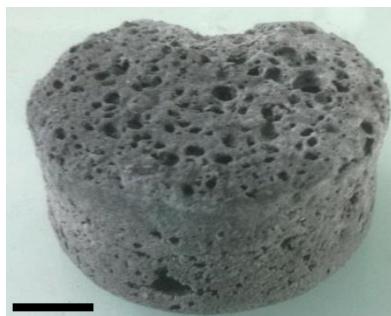
Poudre de mâchefer

Solution du liant

Mélange mécanique

Suspension mâchefer/liant

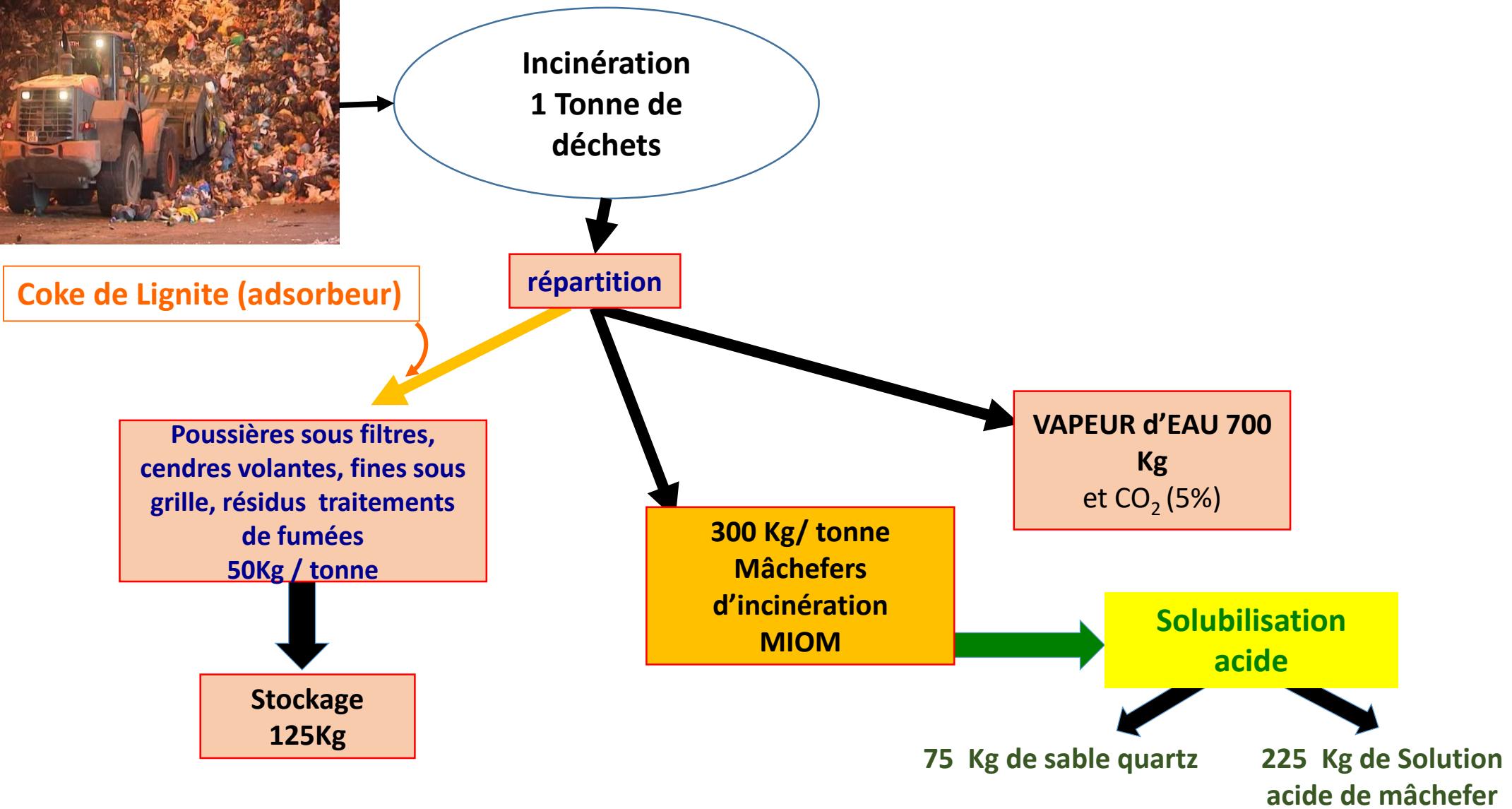
Prise et séchage



Irradiation Micro-onde

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

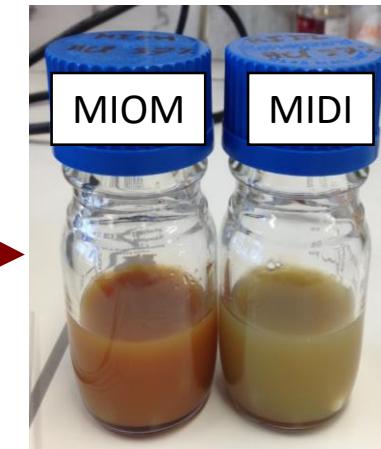
Comment le rendre économiquement viable ?



Dissolution de mâchefer: LIXIVIAT



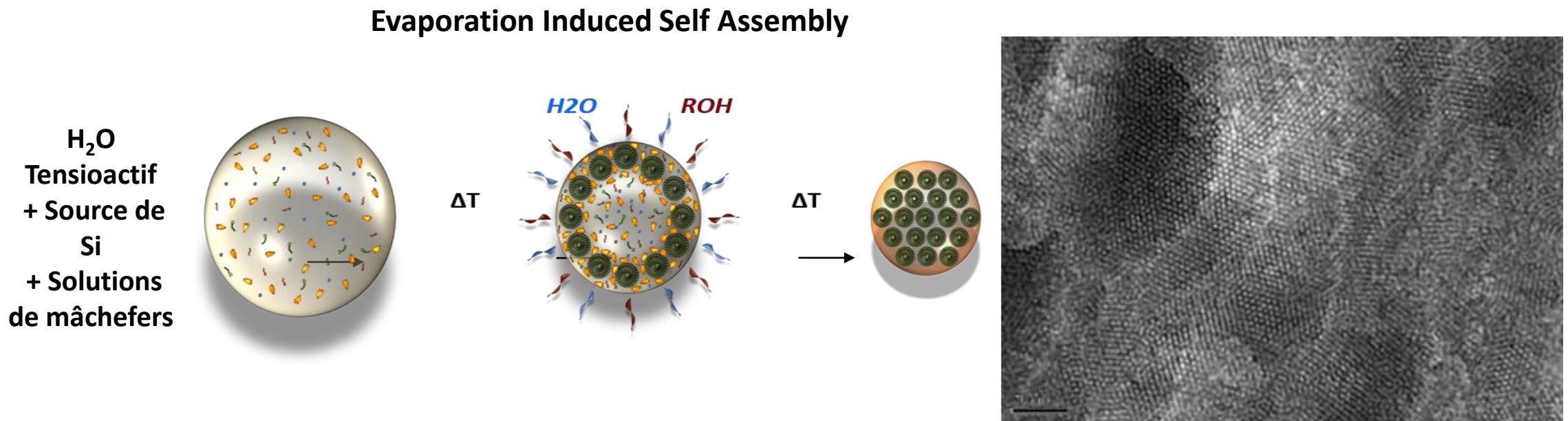
Solubilisation en
milieu Acide



Il faut un liant qui de plus
créé de la porosité

Solutions de mâchefers:
* Couplage avec chimie
douce
* Functionalisable

Fabrication d'adsorbants à haute surface spécifique

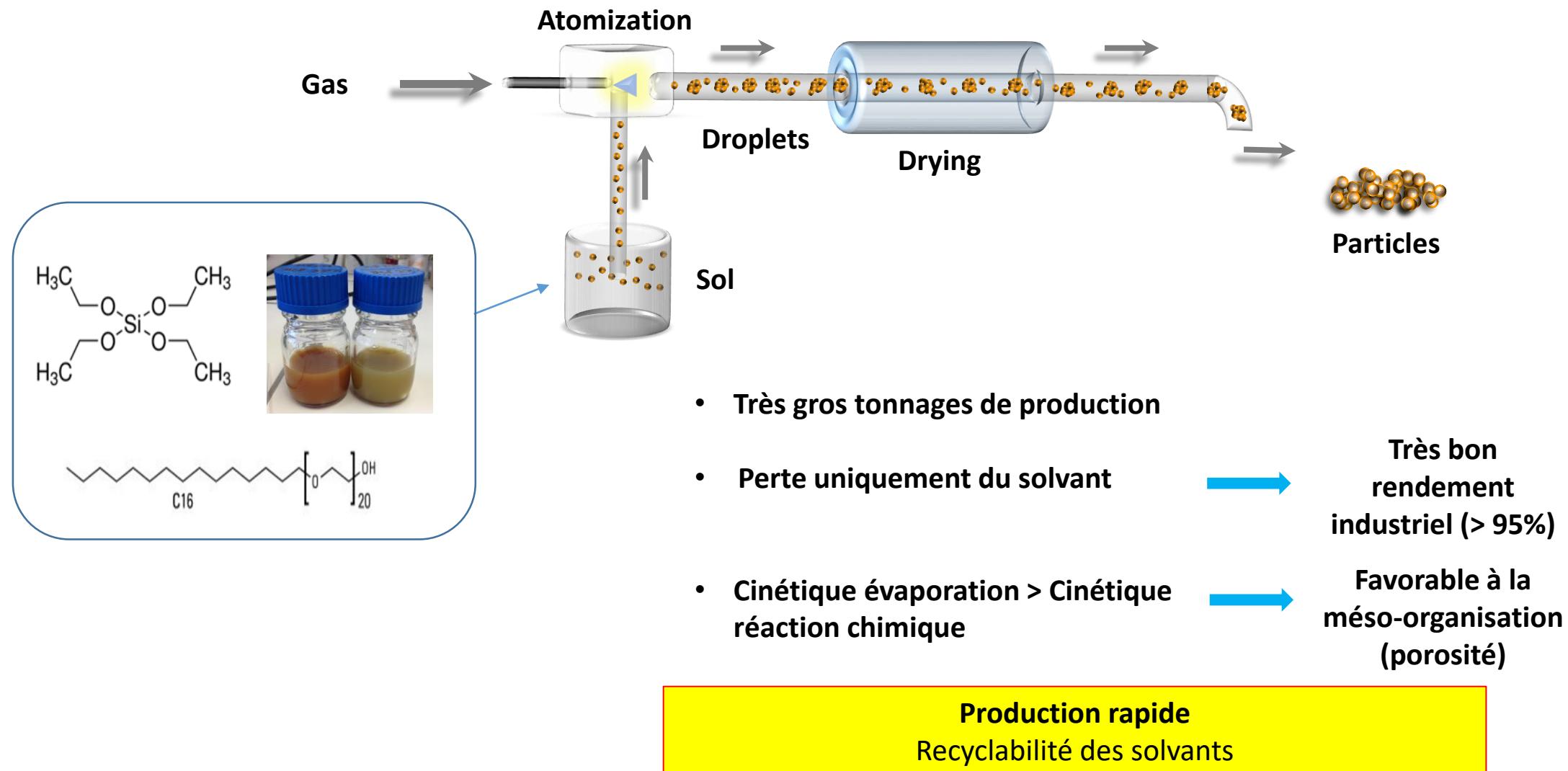


* Brinker, C. J.; Lu, Y.; Sellinger, A.; Fan, H. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Advanced Materials* 1999, 11 (7), 579.

* 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.

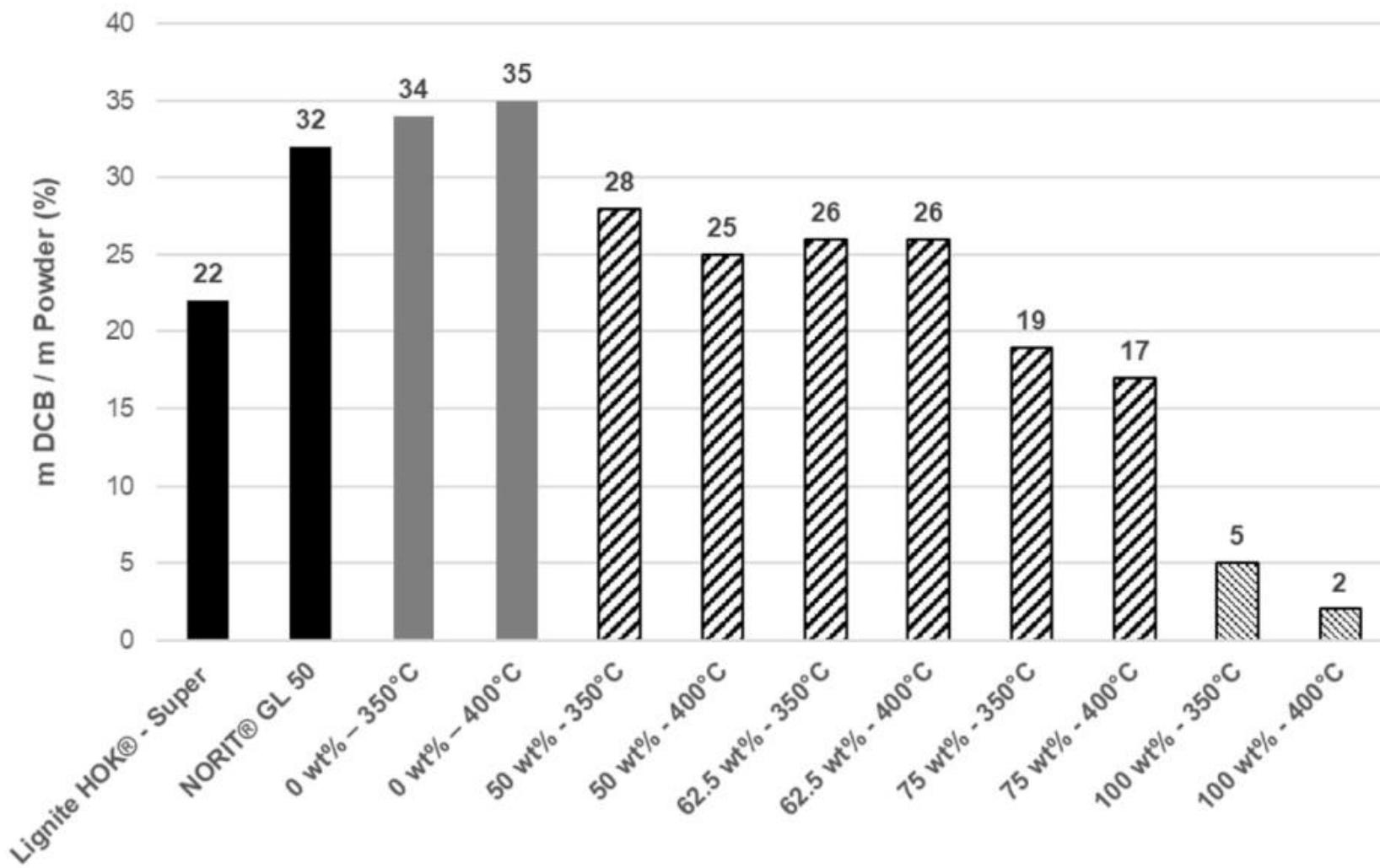
* D. Debecker, S. Le Bras, C. Boissière, A. Chaumonnot, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 4112

Les avantages du procédé aérosol

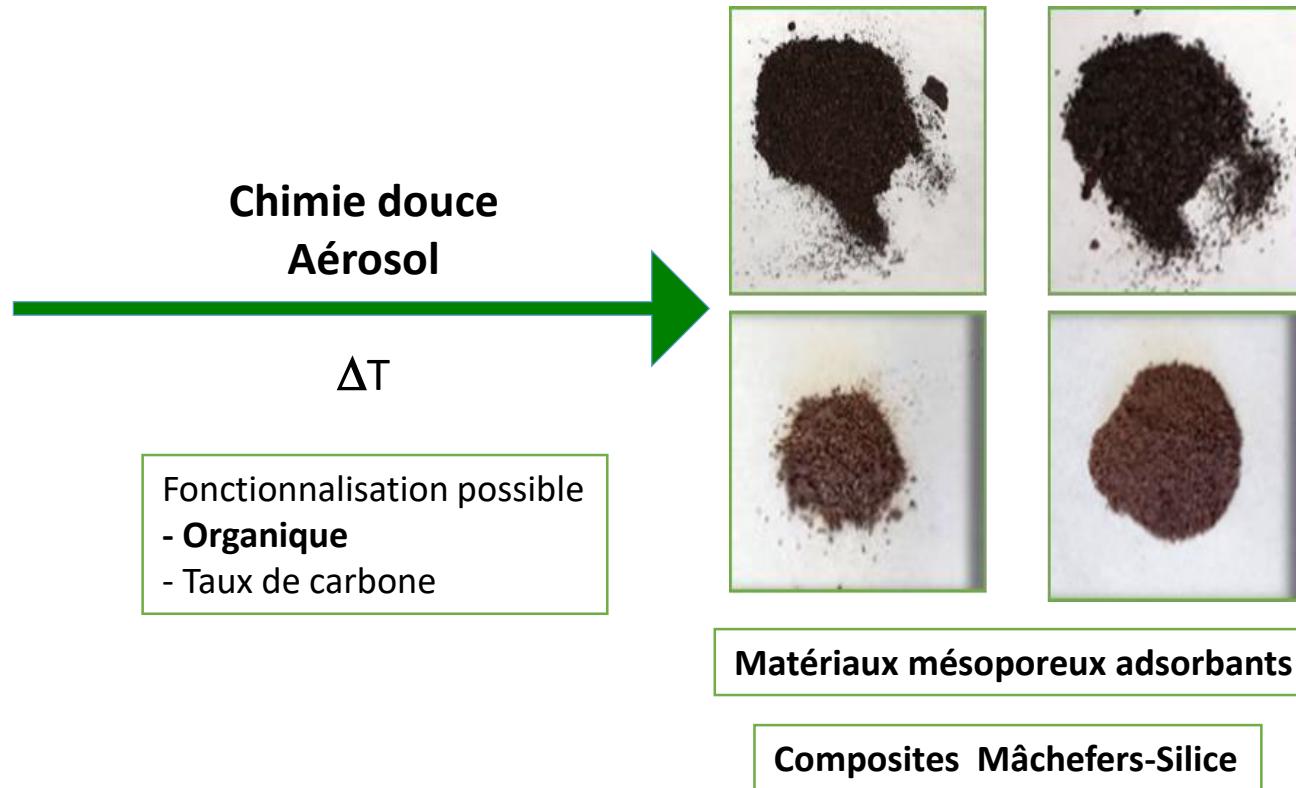
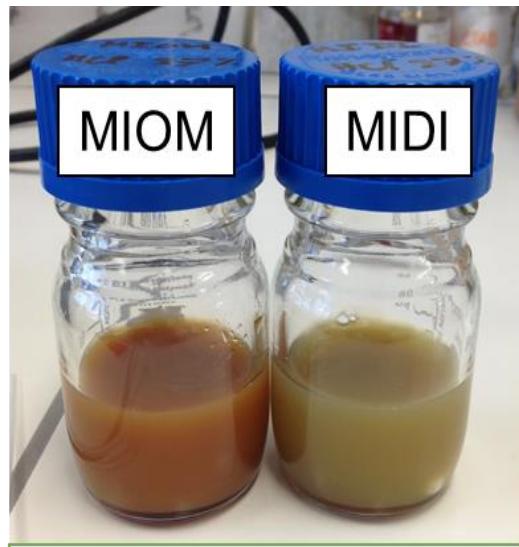


* Boissiere, C.; Grosso, D.; Chaumonnot, A.; Nicole, L.; Sanchez, C. *Advanced Materials* 2011, 23 (5), 599.
 * D. Debecker, S. Le Bras, C. Boissière, A. Chaumonnot, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 4112

PERFORMANCES DES MATERIAUX PRESENTES



Au bilan



Mâchefers-Silice (62,5 % / 37,5 %)

$S = 430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ adsorbeurs 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

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 CO₂
- Catalyse hétérogène : pourquoi pas valorisation du CO₂  Empreinte CO₂ négative de l'incinération ?