

# Émissions des gaz lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR

## 6.1 Introduction

Les résultats des chapitres précédents ont montré que l'ajout des CSR au sein des matrices argileuses a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des produits finaux. Au cours des étapes de production des produits de terre cuite, les matières premières (mélange argileux, sable et le CSR) subissent plusieurs transformations physico-chimiques permettant d'obtenir les propriétés finales souhaitées. Cependant, les étapes du séchage et de la cuisson sont responsables des émissions de gaz comme : CO<sub>2</sub>, CO, HCl. Ainsi l'utilisation des CSR contenant de polluants peut provoquer des problèmes environnementaux. Dans ce chapitre, nous étudions l'impact environnemental de l'incorporation du CSR15 et CSR28 dans les matrices argileuses ML et MC.

L'industrie des matériaux de construction à base d'argile est soumise de réglementation environnementale spécialement au niveau des émissions de gaz et la consommation d'énergie au cours de la cuisson des mélanges argileux [79, 126]. Dans la littérature, nombreux travaux ont étudié les émissions de gaz provenant de la cuisson des produits de terre cuite incorporant des co-produits [137, 79, 139, 252, 253, 129, 138, 269]. Les composés les plus étudiés dans le secteur des céramiques sont le chlore (HCl) et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) [79]. Certains de ces travaux ont été réalisés à l'échelle industrielle, mais la plupart d'entre eux ont été simulés à l'échelle laboratoire. La majorité des résultats ont montré que les émissions en CO<sub>2</sub> ont été liées à la forte teneur en carbone dérivé de certaines matières argileuses. En effet, les émissions provenant de la décomposition thermique de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) varient en fonction de leurs teneurs dans la matière première : 62 kg de CO<sub>2</sub>/t pour les carreaux créamiques, 15 kg de CO<sub>2</sub>/t pour les carreaux émaillés et 1kg de CO<sub>2</sub>/t pour les carreaux de porcelaine [137]. Le secteur des matériaux céramiques est obligé de faire des efforts pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> afin de respecter ses engagements environnementaux pour la période 2013-2020 [126].

Parmi les solutions proposées, il y a l'utilisation d'autres types de combustibles moins polluants [200] ; ou l'utilisation de nouvelles formulations de matières premières [61, 62, 213, 79]. Peng et al. [232] a montré que le remplacement du charbon comme combustible par le gaz naturel a permis de réduire les émissions de CO<sub>2</sub>. Le développement des mélanges argileux incorporant des déchets non contaminants a aussi été étudié [213, 79]. En effet, l'étude de Gonzalez et al. [137] a montré que l'ajout de 30%.m de schiste dans la matrice argileuse riche en carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) a conduit à une réduction de 40%

d'émission de CO<sub>2</sub> au cours de la cuisson. L'incorporation d'autres types de co-produits organiques ont permis de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'étape de cuisson de mélange argileux/co-produits organiques [269, 284, 34, 87, 86, 96].

Dans notre étude, l'incorporation du CSR15 ou du CSR28 contenant initialement une teneur en chlore et des teneurs en métaux lourds non négligeables nécessite une étude environnementale au niveau des émissions de gaz au cours de la cuisson (CO<sub>2</sub>, CO et HCl,...). Une évaluation de la mobilité des métaux restants dans les mélanges argileux/CSR après cuisson à l'aide des tests de lixiviation a également été réalisée.

Plusieurs travaux ont étudié les tests de lixiviation des mélanges argileux incorporant des co-produits d'origine inorganiques ou organiques [120, 29, 184, 252, 253, 38, 196]. Les résultats de lixiviation ont montré une mobilité des éléments comme le sélénium (Se) et l'antimoine (Sb) [79, 184, 293]. Cependant, aucun risque environnemental n'a été révélé pour l'utilisation des co-produits, en raison de leurs faibles taux d'incorporation (< 10%.m) dans la matrice argileuse.

Dans cette étude, nous intéresserons à analyser les émissions de gaz lors de l'oxydation à l'échelle laboratoire des mélanges argileux/CSR et les CSR seuls comparés aux émissions des mélanges standards (MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20), respectivement. Une étude de distribution des composants chlorés sera ainsi réalisée expérimentalement et par un calcul d'équilibre thermodynamique à l'aide d'une simulation sur le logiciel FactSage V.6.3. Finalement, deux méthodes de tests de lixiviation seront appliquées sur les mélanges argileux/CSR après leur cuisson afin d'évaluer la stabilité des métaux restants au sein des matrices argileuses.

## 6.2 Matériels et méthodes

### 6.2.1 Matières premières

Les compositions chimiques des matières premières utilisées pour cette étude environnementale sont présentées dans les tableaux (tableau. 6.1, 6.2 et 6.3) concernant : CSR28, CSR15, MEL FAB ML B40, MEL FAB MC B20. Des mélanges argileux/CSR suivants ont aussi été étudiés : ML8CSR28-1 B20, ML8CSR15-1 B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0.

### 6.2.2 Schéma du réacteur à lit fixe et conditions opératoires

La figure 6.2.1 montre la configuration expérimentale utilisée pour la réalisation des tests de l'oxydation. Il s'agit d'un réacteur sous forme de tube avec un diamètre intérieur de 20 mm, placé dans un four électrique. Pour chaque test d'oxydation, une masse de 5g a été placée dans un creuset en alumine. Chaque échantillon a été chauffé à 5°C/min jusqu'à 1000°C, puis a été maintenu à cette température pendant 10 min. Le débit d'air a été fixé tout au long de l'oxydation à une valeur de 42 mL/min. A la sortie du réacteur, deux bulleurs ont été placés. Le premier bulleur contenant 100 mL d'eau distillée (eau de qualité 1 selon la norme EN 15408 [9]) sert à capter le chlore volatilisé lors de l'oxydation. Ce bulleur a été analysé par la suite à l'aide de la chromatographie ionique de type DIONEX ICS-3000 afin de quantifier le chlore volatilisé (HCl, KCl, ...) lors de l'oxydation. Le deuxième bulleur contenant 100 mL d'isopropanol a été utilisé afin d'éliminer les particules fines et les phases condensables produites lors de l'oxydation. A la fin, la totalité du gaz produit lors de l'oxydation (gaz permanent) a été collectée dans un sac en Tedlar et

TABLE 6.1 – Composition élémentaire d'inorganiques des CSR28 et CSR15 à l'état sec

	CSR28	CSR15
Éléments majoritaire (%.m.sec)		
Si	1,00	6,96
Ca	3,35	3,17
Al	0,99	1,13
Mg	0,22	0,60
Fe	0,24	1,19
K	0,14	0,50
Ti	0,14	0,22
Éléments minoritaires (mg/kg.sec)		
Sn	843	2201
Na	394	957
P	200	300
Zn	106	111
Mn	78	165
Cr	77	74
Ni	46	39
Cu	45	48
Sb	45	28
As	39	40
V	28	38
Pb	27	27
Tl	20	22
Cd	13	13
Co	0	9
Hg	<0,1	<0,3

a été analysée à l'aide de l'analyseur par micro-chromatographie à gaz (MyGC SRA-instruments).

Le volume de l'azote récupéré dans le sac ( $V_{N_2}$ ) est calculé à l'aide de l'équation suivante (équation. 6.2.1) :

$$V_{N_2} = Q_{N_2} \times t \quad (6.2.1)$$

Où :  $t$  = durée de remplissage du sac (min) ;  $Q_{N_2}$  = débit d'azote (mL/min)

Le volume total du gaz récupéré dans le sac est calculé à l'aide de l'équation suivante (équation. 6.2.2) :

$$V_{total} = \frac{V_{N_2}}{x_{N_2}} \quad (6.2.2)$$

Où :  $x_{N_2}$  = vol% d'azote dans le sac

A partir de ces deux équations nous déduisons la valeur du volume d'espèce gazeuse, comme suit (équation. 6.2.3) :

$$V_i = V_{total} \times x_i \quad (6.2.3)$$

$x_i$  = vol% d'espèces dans gaz.

TABLE 6.2 – Analyse élémentaire et immédiate des CSR28 et CSR15 à l'état sec

CHNS-O et chlore (%.m.sec)			CSR28	CSR15	
	CSR28	CSR15			
			Teneur en humidité (%.m.sec)	2,5	1,5
C	46,2	18,5	Teneur en cendres (%.m.sec)	17,3	65,7
H	6,2	2,5	Teneur en biomasse (%.m.sec)	54,8	34,3
N	0,6	1,0	Teneur en matières volatiles (%.m.sec)	74,6	24,3
S	0,1	1,8	Teneur en carbone fixe (%.m.sec)	8,1	10,0
O	30,2	29,0	PCI (MJ/kg)	24,5	2,1
Cl	0,3	0,1			

TABLE 6.3 – Composition élémentaire de MEL FAB ML B40 et MEL FAB MC B20

	Al <sub>2</sub> O (%.m)	SiO <sub>2</sub> (%.m)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%.m)	CaO (%.m)	K <sub>2</sub> O (%.m)	Na <sub>2</sub> O (%.m)	MgO (%.m)
MEL FAB ML B40	14,2	46,4	8,7	4,7	4,2	0,3	1,6
MEL FAB MC B20	16,1	45,6	8,4	7,8	4,2	0,2	1,3

Ainsi le pourcentage massique de chaque espèce gazeuse par rapport à la masse initiale de l'échantillon ( $Y_i$ ) est calculé à l'aide de l'équation suivante (équation. 6.2.4) :

$$Y_i = \frac{(V_i \times \rho_i)}{m_{initial}} \times 100\% \quad (6.2.4)$$

Où :  $\rho_i$  est la masse volumique de l'espèce gazeuse à la pression et la température atmosphériques (g/mL).

Le pourcentage massique du gaz produit lors de l'oxydation de l'échantillon est donné alors par la somme des pourcentages massiques de chaque espèce gazeuse, selon l'équation :

$$Y_{gaz} = \sum_{i=0}^{i=n} Y_i \times V_{total} \quad (6.2.5)$$

Où n = nombre d'espèces gazeuses.

Le pourcentage du résidu solide a été calculé à l'aide de la masse initiale et la masse finale de l'échantillon, respectivement (équation. 6.2.6) :

$$Y_{résidu-solide} = \frac{m_{final} - m_{creuset}}{m_{initial} - m_{creuset}} \times 100\% \quad (6.2.6)$$

Pour estimer le pourcentage de la partie condensable, la différence entre le pourcentage du gaz et celui du résidu solide a été calculée (équation. 6.2.7) :

$$Y_{condensable} = 100\% - Y_{gaz} - Y_{résidu-solide} \quad (6.2.7)$$

## 6.2.3 Distribution du chlore

### 6.2.3.1 Simulation d'équilibre thermodynamique : FactSage V.6.3

L'objectif de cette étude thermodynamique est de déterminer la spéciation des métaux restants dans le résidu solide après l'oxydation de CSR et des mélanges argileux/CSR, respectivement. Ainsi, cette analyse peut compléter et expliquer la distribution des métaux

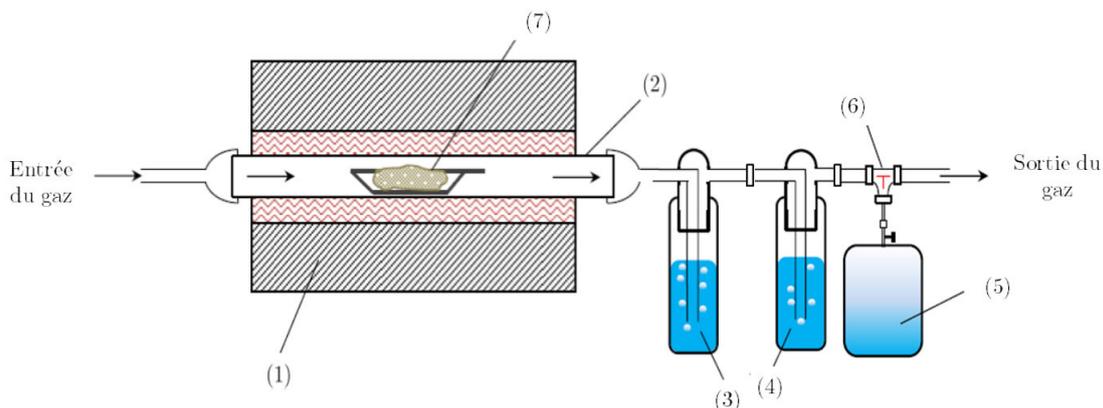


FIGURE 6.2.1 – Configuration expérimentale : (1) four horizontal ; (2) réacteur ; (3) barboteur d'eau distillée ; (4) bulleur d'isopropanol ; (5) sac de gaz en Tedlar ; (6) vanne trois voies ; (7) creuset de l'échantillon

analysée expérimentalement. Pour notre cas, nous nous intéresserons à la distribution du chlore volatilisé (dans le gaz) et celui non-volatilisé (dans le résidu solide ou dans la partie condensable).

Le calcul d'équilibre thermodynamique a été basé sur l'approche de minimisation d'énergie libre totale de Gibbs. La simulation d'équilibre thermodynamique a été réalisée à l'aide du logiciel FactSage V.6.3 incluant la base de donnée développée dans le travail de Said et al. [267].

L'approche à l'équilibre considère le système de réaction comme système fermé et les phénomènes d'interaction des mélanges sont négligés. Toutes ces hypothèses pouvant être limitantes pour prédire toutes les spéciations formées lors de l'oxydation des CSR et les mélanges argileux/CSR.

### 6.2.3.2 Analyse MEB-EDS

L'analyse à la microscopie électronique à balayage (MEB) combinée au détecteur auxiliaire Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) a été réalisée, pour les résidus solides du CSR et les mélanges argileux/CSR après oxydation. L'objectif de cette analyse est l'obtention des informations sur la morphologie et l'identification des éléments restants dans les échantillons après l'oxydation, principalement le chlore. Cette caractérisation a été effectuée à l'aide de l'appareil XL30 ESEM de la marque FEI.

## 6.2.4 Évaluation du comportement environnemental à l'aide du test de lixiviation

Le test de lixiviation permet de prédire le comportement environnemental à long terme d'une matrice contenant des polluants [98, 299]. En effet, la méthode de lixiviation évalue la stabilité des polluants initialement présents dans une matrice. Les protocoles adoptés pour les tests de lixiviation dans notre étude, ont été détaillés dans les normes NF EN 12457-2 (10L/kg) et NF EN 12457-1 (2L/kg) [2, 3]. La figure 6.2.2 résume les étapes principales de ces tests :

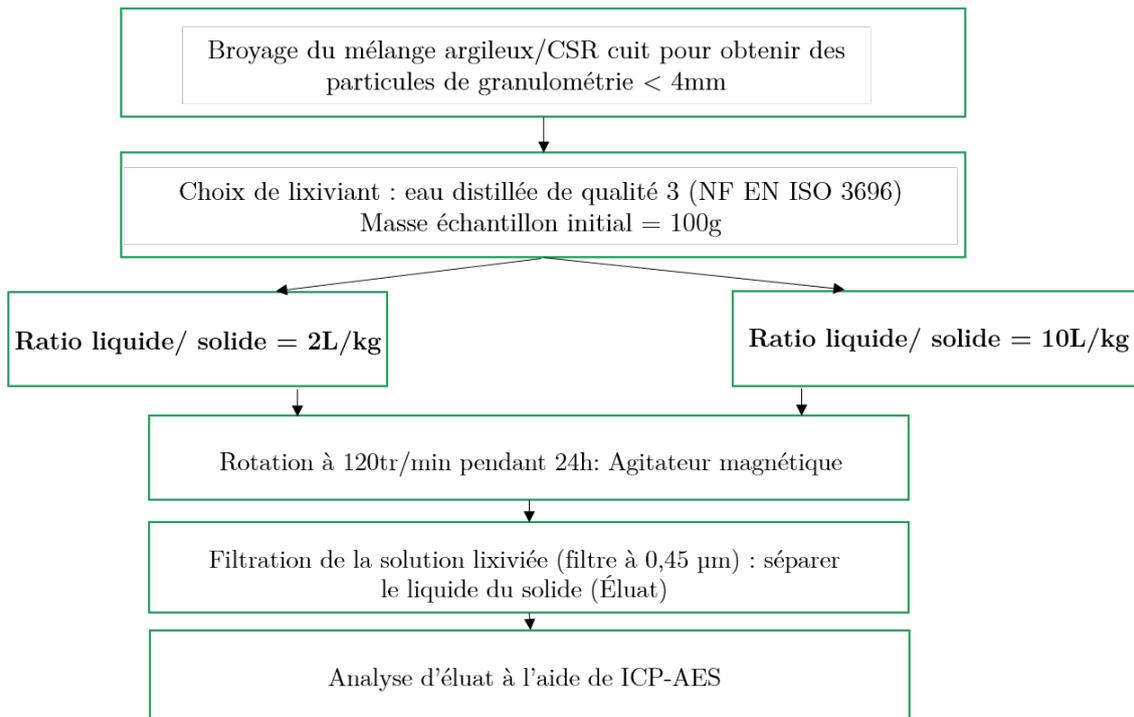


FIGURE 6.2.2 – Protocoles du test de lixiviation selon les normes EN 12457-2 (10L/kg) et EN 12457-1 (2L/kg) [3, 2]

## 6.3 Résultats et discussion

### 6.3.1 Composition du gaz, résidu solide et condensable

Les pourcentages des composants produits lors de l'oxydation ont été calculés à l'aide des équations développées ci-dessus (équation. 6.2.5, 6.2.6 et 6.2.7). La figure (fig. 6.3.1) présente les pourcentages du gaz, du résidu solide et de la partie condensable provenant de l'oxydation du CSR28 et du CSR15.

Le pourcentage du résidu solide provenant de l'oxydation du CSR28 a été de l'ordre de 13,5%.m. Cela est en accord avec sa teneur en cendres qui est de 17,3%.m.sec (tableau. 6.2). Le CSR15, lui présente une forte teneur en cendres ce qui explique bien les 52,7%.m du résidu solide produit de son oxydation.

La partie du gaz et celle des condensables produits pendant l'oxydation du CSR28 sont de 51,5%.m et 35%.m, respectivement. Cela est dû à la teneur en matières volatiles et celle en biomasse du CSR28 élevées de 74,6%.m.sec et 54,8%.m.sec, respectivement (tableau. 6.2). Pour le CSR15, la partie du gaz et celle des condensables restent plus faibles que celle du résidu solide. Ce qui est expliqué par sa teneur en cendres très élevée de 65,7%.m.sec (tableau. 6.2). Le pourcentage du gaz produit et celui de la partie condensable de l'oxydation du CSR15 ont été de 34,6%.m et 12,7%.m, respectivement. Ces résultats sont en accord avec la littérature [259, 260, 208].

L'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein des matrices argileuses ML et MC a été étudiée. La figure (fig.6.3.2 a) et b)) présente les pourcentages du gaz, du résidu solide et de la partie condensable provenant de l'oxydation des mélanges MEL FAB ML B40, ML/CSR, MEL FAB MC B20 et MC/CSR, respectivement.

L'oxydation du MEL FAB ML B40 a généré un pourcentage du résidu solide de 92,1%.m.

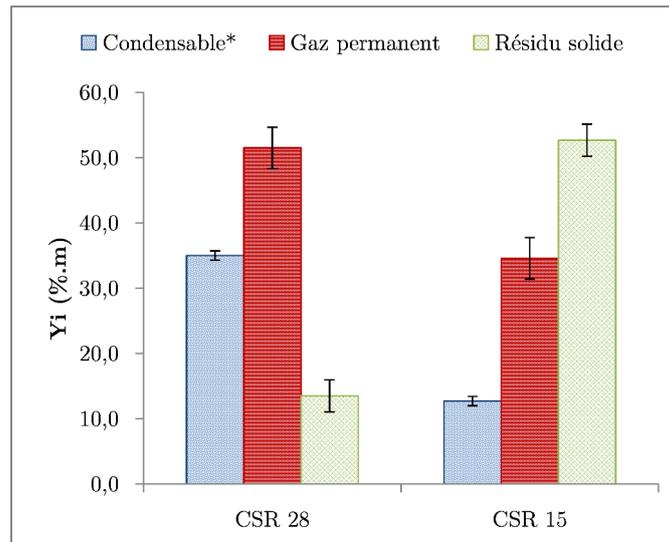


FIGURE 6.3.1 – Composition des produits de l'oxydation des CSR : gaz permanent, résidu solide et la partie condensable (\* par différence)

Cela correspond bien au résultat de l'analyse thermogravimétrique (Chapitre 3), la perte de masse observée à la fin de l'oxydation du MEL FAB ML B40 a été de 7,1%. La part produite en gaz et celle des condensables ont été de 2%.m et de 5,9%.m, respectivement.

La même tendance a été observée pour le MEL FAB MC B20 dont l'oxydation a généré un fort pourcentage du résidu solide (89,4%.m). Ainsi, les quantités de gaz et des condensables ont été de 3,8%.m et 6,8%.m, respectivement.

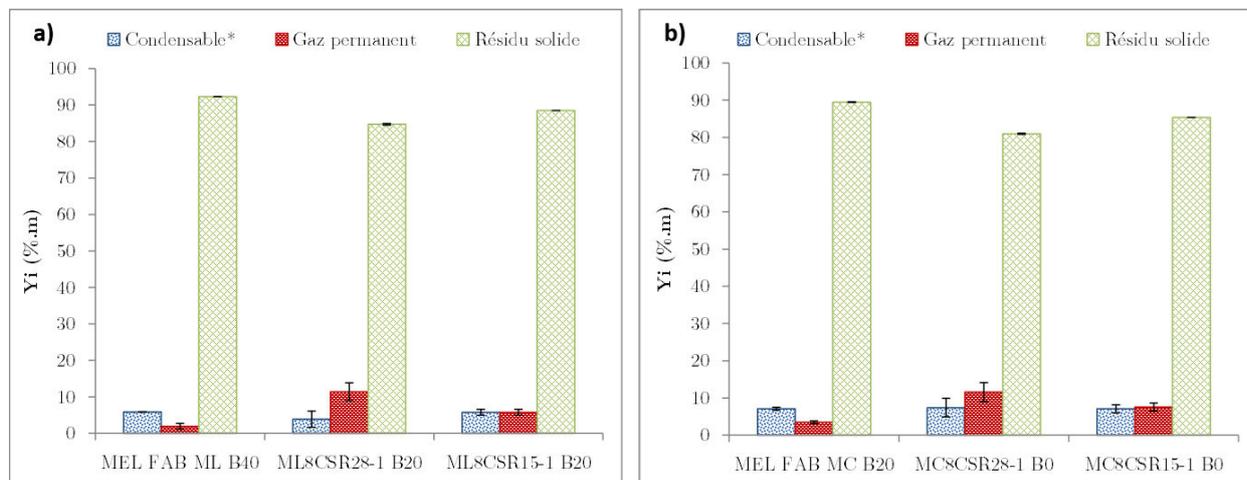


FIGURE 6.3.2 – Composition des produits de l'oxydation de : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20; b) MEL FAB MC B20, MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0 (\* par différence)

La figure (fig.6.3.2 a)) présente une comparaison des pourcentages du gaz, du résidu solide et de la partie des condensables provenant de l'oxydation des mélanges MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20. Les trois mélanges ont montré la même tendance, des fortes teneurs en résidu solide ont été enregistrées (92,1%.m, 84,7%.m et 88,5%.m, respectivement). Le mélange ML8CSR15-1 B20 a présenté un pourcentage du résidu solide plus important que celui du mélange ML8CSR28-1 B20, cela est dû au fait

que le CSR15 contient plus d'éléments inorganiques que le CSR28 (tableau. 6.2).

La différence de l'impact de l'ajout du CSR28 ou CSR15 au sein de la matrice ML a été remarquée au niveau du pourcentage de gaz et celui de la partie condensable. Le CSR28 contient une forte teneur en biomasse (54,8%.m.sec), ce qui a conduit à une production en gaz importante lors de son oxydation (fig. 6.3.1). Par conséquent, l'ajout du CSR28 au sein de la matrice argileuse ML a entraîné une augmentation en gaz produit de l'oxydation du mélange ML8CSR28-1 B20. La part produite en gaz et celle des condensables de l'oxydation du mélange ML8CSR28-1 B20 ont été de 11,4 %.m et de 3,9%.m, respectivement.

Le CSR15 présente une faible teneur en biomasse (34,4%.m.sec) par rapport au CSR28 (54,8%.m.sec) (tableau. 6.2), ce qui explique les faibles pourcentages en gaz et condensables produits durant l'oxydation du mélange ML8CSR15-1 B20 (5,8%.m et 5,8%.m, respectivement).

Les mêmes tendances ont été montrées concernant l'oxydation des mélanges MEL FAB MC B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0 (fig. 6.3.2 b)). L'ajout du CSR28 ou du CSR15 a conduit à une diminution du résidu solide produit et à une augmentation des pourcentages en gaz et ceux des condensables. Pour le mélange MC8CSR28-1 B0, la partie de gaz a présenté 11,6%.m. Un pourcentage en gaz de 7,6%.m a été enregistré pour MC8CSR15-1 B0. La teneur en résidu solide a diminué par rapport à celle du mélange MEL FAB MC B20. En effet, la figure (fig.6.3.2 b)) a montré une valeur de 81%.m et de 85,3%.m des résidus solides pour les mélanges MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0, respectivement.

### 6.3.2 Pourcentage massique d'espèce gazeuse

La composition du gaz produit lors de l'oxydation des CSR et des mélanges argileux/CSR a été déterminée à l'aide de l'analyseur micro-chromatographie à gaz (MyGC SRA-instruments).

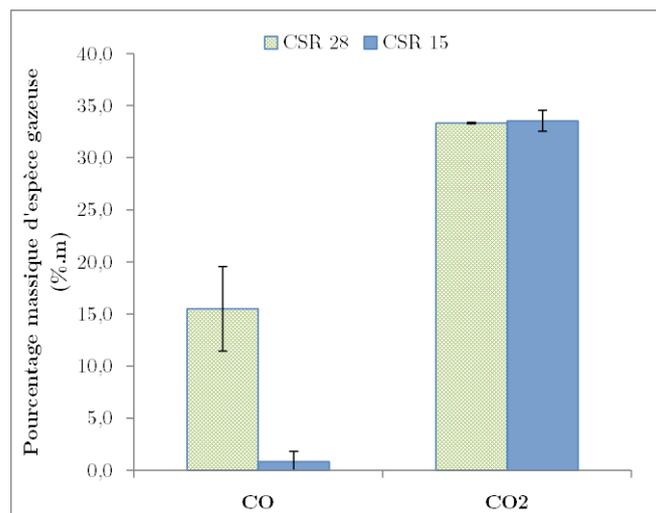


FIGURE 6.3.3 – Pourcentage massique d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation des CSR28 et CSR15

Les pourcentages massiques d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation des CSR a été calculée à l'aide de l'équation (équation.6.2.4). La figure 6.3.3 présente les pourcentages massiques des gaz majoritaires et le tableau 6.4 présente ceux des gaz minoritaires.

Les gaz majoritaires produits lors de l'oxydation des deux CSR sont le CO<sub>2</sub> et le CO (fig. 6.3.3). Les pourcentages massiques de CO<sub>2</sub> ont présenté des valeurs très proches, 33,4%.m et 33,5%.m pour le CSR28 et le CSR15, respectivement. Cette formation de CO<sub>2</sub> est produite du fait de la dégradation des groupes carbonyle (C=O) et de ceux carboxyle (COOH) présents dans la partie biomasse de chaque CSR [143]. Les pourcentages massiques de CO produits par chaque CSR ont été différents. Le CSR28 a présenté un CO (%.m) de 19,5%.m et le CSR15 quand à lui, il a présenté que 0,8%.m. Cette grande différence peut être liée à la teneur initiale en carbone de CSR. En effet, le CSR15 et le CSR28 présente 18%.m en carbone et 46,2%.m en carbone, respectivement (tableau. 6.2). Mais aussi, le CO produit est le résultat de la scission de liaisons éther (R-O-R') [72], indiquant que les groupes éther sont dominants dans le CSR28 vu sa composition en papiers (chapitre 2). En plus du temps de séjour des gaz dans le réacteur qui est relativement court (7,5 à 8 min). Cela n'est donc pas favorable pour transformer le CO en CO<sub>2</sub>.

Quelques traces de H<sub>2</sub> (0,05-0,10%.m) et CH<sub>4</sub> (0,07-0,28%.m) ont également été détectées (tableau. 6.4). D'autres hydrocarbures (C<sub>2</sub>- C<sub>4</sub>) ont été produits en très faibles concentrations, à part l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) qui a présenté des concentrations de l'ordre de 0,02%.m et de 0,23%.m pour le CSR15 et le CSR28, respectivement. Les hydrocarbures (C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>) sont très souvent observés dans la composition des gaz produits lors de la décomposition thermique de la biomasse et des déchets plastiques. Ces résultats sont bien en accord avec les études réalisées dans la littérature [48, 49, 143, 197].

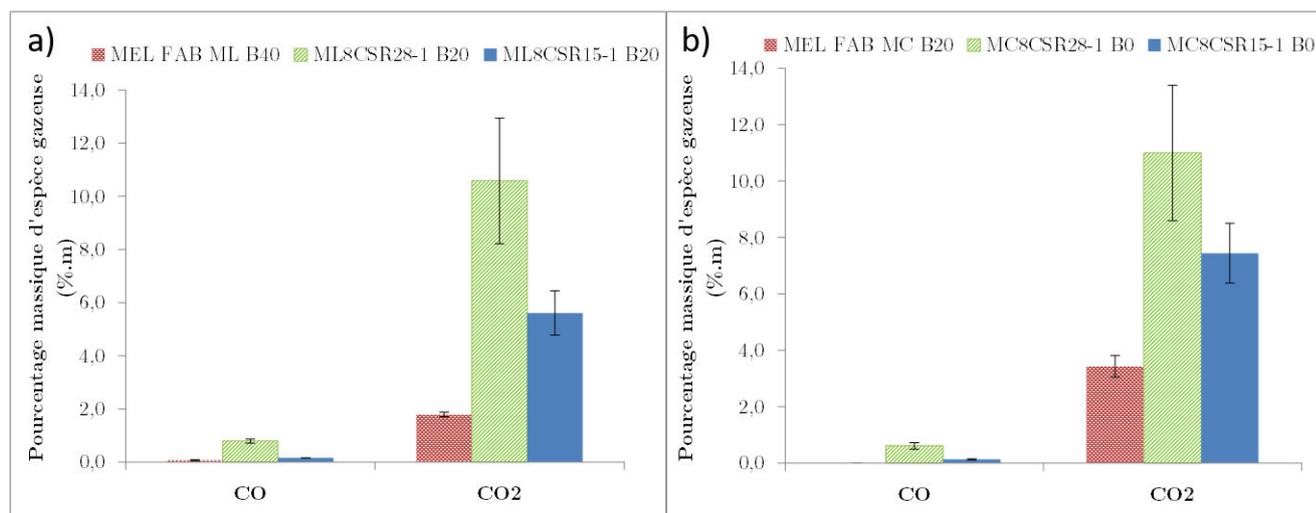
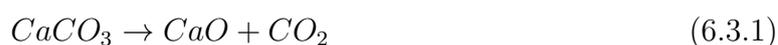


FIGURE 6.3.4 – Pourcentage massique d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation de : a) MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20 ; b) MEL FAB MC B20 ; MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0

La figure (fig. 6.3.4a)) présente une comparaison des pourcentages massiques d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation de MEL FAB ML B40, ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Comme ce qui a été observé pour l'oxydation des CSR, les gaz majoritaires sont le CO<sub>2</sub> et le CO.

La dégradation thermique du mélange MEL FAB ML B40 a donné lieu à une décarbonatation entre 700°C et 800°C (chapitre 3). Cette décarbonatation a libéré du CO<sub>2</sub> selon la réaction (réaction. 6.3.1) :



L'ajout du CSR28 et CSR 15 au sein de la matrice argileuse ML a conduit à une augmentation des pourcentages massiques de CO<sub>2</sub> et de CO lors de l'oxydation des mélanges ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, respectivement. Cela est liée à la décomposition des groupes carbonyle et de celle carboxyle provenant des CSR qui conduisent à un dégagement de CO et CO<sub>2</sub> [72], comme le montre la figure 6.3.3 . Le CSR28 contient plus de biomasse que le CSR15 (tableau. 6.2), cela explique ainsi le pourcentage important de CO<sub>2</sub> produit lors de l'oxydation du mélange ML8CSR28-1 B20 (10,6%.m) par rapport à celui provenant de l'oxydation du mélange ML8CSR15-1 B20 (5,6%.m).

Les pourcentages massiques d'espèces gazeuses produites lors de l'oxydation des mélanges MEL FAB MC B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0 sont présentés dans la figure (fig.6.3.4 b)). La même tendance que les mélanges ML/CSR a été observée. L'ajout du CSR28 ou du CSR15 au sein de la matrice argileuse MC a conduit à une augmentation de la production de CO<sub>2</sub> et de CO. Des fortes concentrations en CO<sub>2</sub> (7,44-10,99%.m) et CO (0,13-0,60%.m) ont été enregistrées pour les mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0, respectivement.

L'ajout du CSR28 ou CSR15 au sein des matrices argileuses ML ou MC a montré une augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> et de CO provenant de la partie biomasse des CSR.

Quelques traces de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et des hydrocarbures C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> ont été détectées lors de l'oxydation des mélanges argileux/CSR (tableau. 6.5). L'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> comme produit direct de la réaction β-scission des chaînes hydrocarbonées présente le composé principal des fractions gazeuses en traces. La génération de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et autres aromatiques complexes peut être dû aux réactions secondaires ayant lieu avec un temps de séjour important du char produit (100 min) [197, 143, 49, 48].

TABLE 6.4 – Pourcentages massiques de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et les hydrocarbures C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> produits lors de l'oxydation des CSR

	pourcentage en (%.m)					
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
CSR28	0,10	0,28	0,23	0,15	0,24	0,14
CSR15	0,05	0,07	0,02	0,02	-	-

TABLE 6.5 – Pourcentages massiques de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et les hydrocarbures C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> produits lors de l'oxydation de mélange argileux/CSR

	pourcentage en (ppm)			
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
MEL FAB ML B40	-	-	17	-
ML8CSR28-1 B20	71	124	71	49
ML8CSR15-1 B20	22	-	52	12
MEL FAB MC B20	15	-	-	-
MC8CSR28-1 B0	31	20	54	22
MC8CSR15-1 B0	20	-	62	0

### 6.3.3 Distribution du chlore

Le tableau 6.6 présente le Cl(%m) produit de l'oxydation des CSR de mélanges argileux standards et des mélanges argileux/CSR, respectivement. La distribution du Cl a été

séparée en deux types, la partie du Cl détectée par la chromatographie ionique nommée  $Cl_{volatilisé}(\%.m)$  et supposée en état gazeux, et l'autre partie du Cl non détectée par la chromatographie ionique nommée  $\%Cl_{non-volatilisé}(\%.m)$ .

D'après les valeurs du tableau 6.6, le  $Cl_{volatilisé}$  pour les CSR15 et CSR28 a été de 0,0019%.m et 0,043%.m, ceci présente 2% et 14% du  $Cl_{initial}$  respectif. Ce qui signifie qu'une grande partie en Cl produits lors de l'oxydation des CSR15 et CSR28 n'a pas été vaporisée.

Les autres mélanges argileux/CSR ont également montré dans le tableau (tableau. 6.6), que plus que 50%.m du Cl produits a été en phase solide ou condensable ( $Cl_{non-volatilisé}(\%.m)$ ). Ce qui signifie que le Cl produit a été présent soit sous forme solide ou sous forme condensée ou les deux. Plusieurs auteurs donnent des hypothèses [325, 326, 327, 230, 155] que le Cl peut être condensé dans la conduite de la sortie du réacteur ou au niveau de ses parois.

Un calcul d'équilibre thermodynamique basé sur l'approche de minimisation d'énergie libre totale de Gibbs est donc nécessaire pour mieux comprendre la distribution d'espèces chlorées au cours de l'oxydation des mélanges.

#### — Simulation FactSage

Le calcul d'équilibre thermodynamique a été réalisé par une simulation à l'aide du logiciel FactSage V.6.3 incluant une base de données développée par Said et al. [267]. Dans notre étude, nous avons choisi de faire la simulation sur les échantillons suivants : CSR15, CSR 28, ML8CSR28-1 B20, ML8CSR15-1 B20, MC8CSR28-1 B0 et MC8CSR15-1 B0. Les données initiales de la simulation ont été fixées comme suit :

- 5g d'échantillon initial avec sa composition élémentaire présente dans le tableau (tableau. 6.7) et 40%.m de  $O_2$
- Intervalle de température de 200°C à 1000°C
- Pression du réacteur fixée à 1atm

Les distributions d'espèces chlorées en fonction de la température du CSR28 et du CSR15 sont présentées en figure (fig. 6.3.5 a) et b)), respectivement.

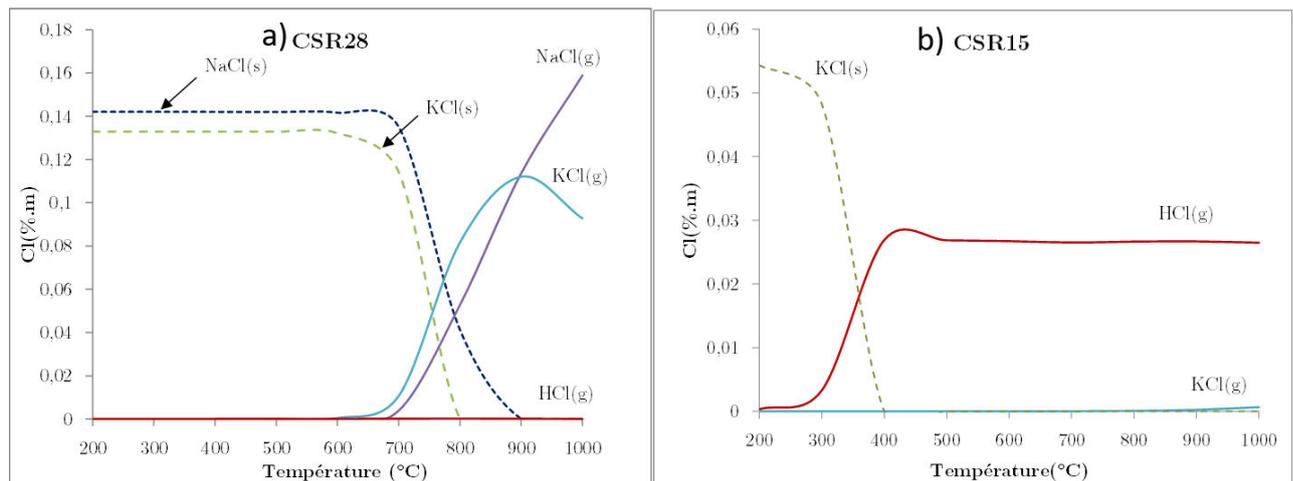


FIGURE 6.3.5 – Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) CSR28 et b) CSR15

Pour le cas du CSR28, la volatilisation du chlore a été lente à cause de la présence des chlorures inorganiques dans la fraction biomasse du CSR28 (principalement NaCl(s) et KCl(s)). A 600°C, les calculs d'équilibre thermodynamique ont montré la présence de 0,11%.m et 0,13%.m de KCl(s) et NaCl(s), respectivement. Au-dessus de 600°C, la phase

TABLE 6.6 – Composition d'espèces chlorées produites lors de l'oxydation de CSR et mélange argileux/CSR

	$Cl_{initial}$ (% .m)	$Cl_{volatilisé}$ (% .m)	$\frac{Cl_{volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)	$Cl^*_{non-volatilisé}$ (% .m)	$\frac{Cl_{non-volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)
CSR15	0,1	0,0019	2	0,0981	98
CSR28	0,3	0,043	14	0,257	83
	$Cl_{initial}$ (ppm)	$Cl_{volatilisé}$ (ppm)	$\frac{Cl_{volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)	$Cl^*_{non-volatilisé}$ (ppm)	$\frac{Cl_{non-volatilisé}}{Cl_{initial}}$ (%)
MEL FAB MC B20	41	18	43	23	56
MEL FAB ML B40	86	15	17	71	82
ML8CSR15-1 B20	156	15	9	141	90
ML8CSR28-1 B20	240	19	8	221	92
MC8CSR15-1 B0	150	24	16	126	84
MC8CSR28-1 B0	270	31	11	239	88

\*  $Cl_{non-volatilisé}$  (% .m) est déduit par différence entre le  $Cl_{initial}$  (% .m) dans l'échantillon et le  $Cl_{volatilisé}$  (% .m)

TABLE 6.7 – Compositions initiales des CSR et de chaque mélange pour le calcul FactSage

	CSR28	CSR15	ML8CSR28-1 B20	ML8CSR15-1 B20	MC8CSR28-1 B0	MC8CSR15-1 B0
Éléments en (%.m)						
Si	1,00	6,96	42,78	43,26	42,05	42,52
Ca	3,35	3,17	4,62	4,61	7,51	7,50
Al	0,99	1,13	13,16	13,17	14,92	14,93
Mg	0,22	0,60	1,56	1,59	1,23	1,26
Fe	0,24	1,19	8,04	8,11	7,82	7,89
P	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02
K	0,14	0,50	3,93	3,95	3,89	3,92
Ti	0,14	0,22	0,01	0,02	0,01	0,02
C	46,20	18,50	3,69	1,48	3,69	1,48
H	6,20	2,50	0,49	0,2	0,49	0,20
N	0,60	1,00	0,04	0,08	0,04	0,08
S	0,10	1,80	0,01	0,14	0,01	0,14
O	30,20	29,00	2,41	2,32	2,41	2,32
Cl	0,30	0,10	0,02	0,01	0,02	0,01
Éléments en (ppm)						
Sn	843	2201	67	176	6	176
Na	394	957	3159	3204	2055	2100
Zn	106	111	8	8	8	888
Mn	78	165	6	13	6	13
Cr	77	74	6	5	6	5
Ni	46	39	3	3	3	3
Cu	45	48	3	3	3	3
Sb	45	28	3	2	3	2
As	39	4	3	3	3	3
V	28	38	2	3	2	3
Pb	27	27	2	2	2	2
Tl	2	22	1	1	1	1
Cd	13	13	1	1	1	1
Co	9	9	0,7	0,7	0,7	0,7
Hg	0,1	0,3	0,008	0,024	0,008	0,024

solide chlorée ( $\text{NaCl(s)}$  et  $\text{KCl(s)}$ ) a commencé à diminuer. A  $1000^\circ\text{C}$ , des bonnes fractions du  $\text{KCl(s)}$  et du  $\text{NaCl(s)}$  ont été transformées en phase gazeuse ( $0,16\%.\text{m}$  de  $\text{NaCl(g)}$  et  $0,09\%.\text{m}$  de  $\text{KCl(g)}$ ). Ce résultat est bien en accord avec la littérature [208, 231].

Concernant le CSR15, 25% du chlore initial présent sous forme de  $\text{KCl(s)}$  a été transformé en phase gazeuse sous forme de  $\text{HCl(g)}$  ( $0,025\%.\text{m}$ ) au-delà de  $500^\circ\text{C}$ . Ce qui est bien en accord avec le travail de Van lith et al. [306] qui a montré que la libération du chlore dans les combustibles de biomasse à des températures plus basses ( $<500^\circ\text{C}$ ) est probablement régie par la réaction des chlorures métalliques comme  $\text{KCl(s)}$ . Cette liaison se crée aussi avec des groupes carboxyles ou d'autres sites apparaissant dans le résidu solide (char) pendant la pyrolyse. Tandis que, pour des températures plus élevées ( $700\text{-}850^\circ\text{C}$ ) et sous les mêmes conditions, la vaporisation du chlore peut être régie par le comportement du chlorure métallique  $\text{KCl(g)}$ . Ces résultats sont bien en accord avec plusieurs études dans la littérature [230, 231, 49, 208, 315, 189].

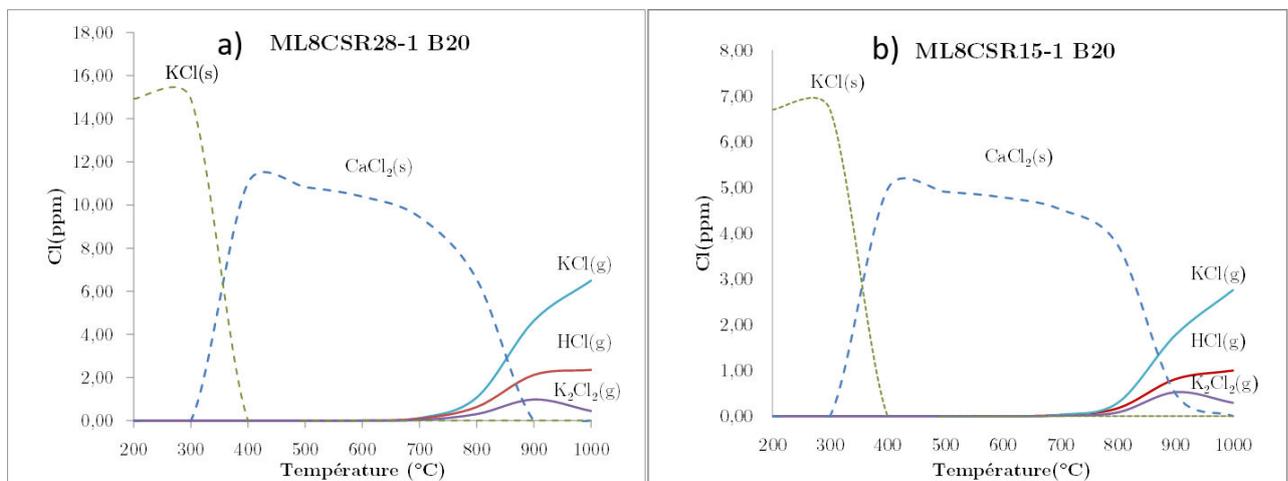


FIGURE 6.3.6 – Distribution d'espèces chlorées entre  $200^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  lors de l'oxydation de : a) ML8CSR28-1 B20 et b) ML8CSR15-1 B20

Les distributions d'espèces chlorées des mélanges ML8CSR28-1 B20 et ML8CSR15-1 B20, à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température sont présentées dans la figure (fig. 6.3.6 a) et b)). A  $200^\circ\text{C}$ , le chlore a été présent sous forme de  $\text{KCl(s)}$ . De  $300^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ , pour les deux mélanges ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, le chlore a été associé au calcium et formé quelques traces de  $\text{CaCl}_2(\text{s})$ . Ceci peut être lié à la décomposition d'une partie de  $\text{CaCO}_3$  en présence du  $\text{HCl(g)}$  pour produire  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  selon la réaction (réaction.6.3.3) [237, 187]. Cette réaction est lente en raison de son faible potentielle énergie chimique  $\Delta G_c$  qui augmente de  $-30$  à  $0$  kJ/mol entre  $25^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  [107]. Tandis que, l'autre partie de  $\text{CaCO}_3$  se décompose pour former le  $\text{CaO}$  et le dioxyde de carbone selon la réaction. 6.3.2.

A partir de  $700^\circ\text{C}$ , le chlore se décompose en quelques traces de  $\text{KCl(g)}$ ,  $\text{HCl(g)}$  et  $\text{K}_2\text{Cl}_2(\text{g})$  pour les deux mélanges ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, respectivement. Les sels inorganiques se volatilisent à des températures plus élevées (au-dessus de  $800^\circ\text{C}$ ) et évoluent partiellement vers  $\text{HCl(g)}$  ou restent dans la matrice argileuse en raison des effets du frittage [189]. Plusieurs études ont indiqué que l'évolution du  $\text{HCl}$  dans le gaz produit a été affectée par une série de paramètres et qui a conduit à la diminution du  $\text{HCl}$  dans la phase gazeuse avec l'équilibre entre le chlore et les métaux alcalins comme le potassium [55, 54, 78, 178, 292, 315].

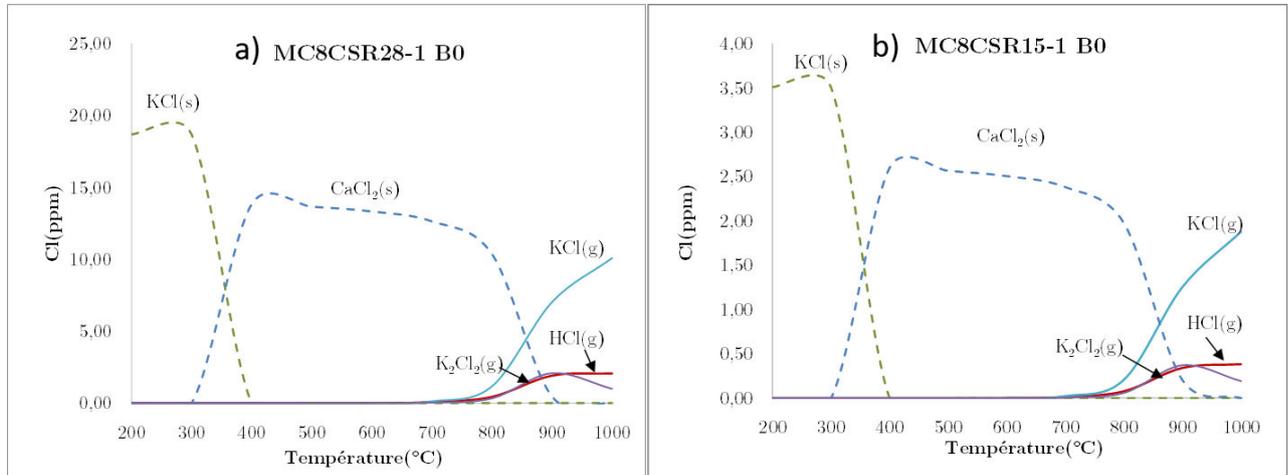
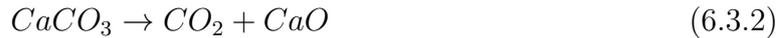


FIGURE 6.3.7 – Distribution d'espèces chlorées entre 200°C et 1000°C lors de l'oxydation de : a) MC8CSR28-1 B0 et b) MC8CSR15-1 B0

La figure (fig. 6.3.7 a) et b)) présente les distributions d'espèces chlorées à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température des mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0. La même tendance des mélanges ML/CSR a été observée. Entre 200°C et 400°C, le KCl(s) a été majoritairement présent. Au-delà de 400°C, et comme pour les mélanges ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, les deux mélanges MC8CSR15-1 B0 et MC8CSR28-1 B0 ont montré la présence de CaCl<sub>2</sub>(s) en quelques traces (réaction. 6.3.3). Des travaux dans la littérature comme [190, 189] ont montré qu'à des températures inférieures à 700°C, le chlore organique et inorganique des CSR se transforment partiellement en HCl(g) pendant l'oxydation ou la pyrolyse. Autres études [292, 315] ont également suggéré que l'augmentation de KCl(g) dans le gaz a été liée à l'équilibre KCl/HCl, mais plus significativement à la quantité du potassium disponible dans le milieu réactionnel. A des températures supérieures de 700°C, les carboxylates ont été dégradés et la formation de KCl(g) a été favorisée (fig. 6.3.7).

Les calculs d'équilibre thermodynamique ont révélé que le Cl dans les mélanges argileux/CSR a été présent sous forme solide CaCl<sub>2</sub>(s) à des températures inférieures à 900°C. La libération du Cl en phase gazeuse (KCl(g) et HCl(g)) a été presque complète à 1000°C, quelle que soit la composition des résidus solides. Autres composants chlorés n'ont pas pu être calculé, cela signifie qu'ils ont été amenés à se condenser dans la partie refroidie du réacteur. Ce qui confirme que la majorité du Cl<sub>non-volatilisé</sub> analysé expérimentalement se trouve sous forme condensée. Ces résultats sont bien en accord avec ceux trouvés dans la littérature [230, 280, 155, 315].

Cependant, cette procédure du calcul d'équilibre thermodynamique demande des améliorations au niveau de la base de données qui ne tient pas en compte des composants en phase liquide. Ainsi, les prédictions quantitatives d'espèces chlorées calculées sont basées sur les hypothèses que toutes les réactions sont en équilibre, aucun gradient de température et de composition n'apparaît. Cependant sur une échelle qualitative, de bons

accords ont été trouvés entre les prévisions du calcul thermodynamique et les résultats expérimentaux.

— **Analyse MEB-EDS**

L'objectif des analyses du MEB couplé à la spectrométrie EDS est de réaliser une analyse qualitative de la composition élémentaire des fractions solides après l'oxydation à 1000°C. Les résultats obtenus sont présentés en figure 6.3.8.

L'image MEB du résidu solide du CSR28 a montré un ensemble de plusieurs particules d'une morphologie hétérogène (figure. 6.3.8 a)). La plupart des particules sont entourées par des dépôts brillants correspondant à des éléments métalliques. Les principaux mécanismes impliquant la formation des cendres des CSR sont la vaporisation, la condensation et la coagulation/agglomération [292]. Les métaux alcalins et les chlorures contenus les CSR se vaporisent partiellement lors de l'oxydation pour former HCl(g), KCl(g) et NaCl(g). Des auteurs comme Strand et al. [285] Wu et al. [318] ont montré que la condensation de ces vapeurs en particules conduit à la formation d'agglomérats très fins et hétérogènes.

La cartographie EDS de la zone (a) de la surface observée (figure.6.3.8 a)) a montré la présence des différents éléments, principalement C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K et Ca. Ceci explique que le chlore restant dans le résidu solide de CSR28 après oxydation devrait être associé aux métaux alcalins comme le sodium (Na) et le potassium (K) et les alcalino-terreux comme le calcium (Ca).

Ce résultat est bien en cohérence avec la simulation FactSage (section.6.3.3) qui a montré la présence de NaCl(s) et KCl(s) dans le CSR28 jusqu'à des températures de 800°C et 900°C (figure. 6.3.5a)), respectivement.

L'observation au MEB du mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 6.3.8 b)) a montré à la fois une coalescence des pores dû à la densification des particules inorganiques et aussi une porosité dû à la dégradation thermique de la partie organique du CSR15. Le mélange ML8CSR28-1 B20 a montré une structure plus homogène et poreuse que celle du mélange ML8CSR15-1 B20.

L'analyse chimique de la zone (a) du mélange ML8CSR15-1 B20 (fig. 6.3.8 b)) a repéré la présence d'éléments comme C, O, Fe, Mg, Al, Si, S, Cl et Ca. Cela signifie que le chlore restant dans le solide peut être associé au calcium afin de former du CaCl<sub>2</sub>(s). De l'autre côté, la distribution élémentaire de la zone (a) du mélange ML8CSR28-1 B20 (fig. 6.3.8 c)) a montré la présence de C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K et Ca. Ce qui se traduit par une association possible du chlore avec le Ca et/ou le K. Cette distribution du chlore a été confirmée par les résultats du calcul d'équilibre thermodynamique simulé sur FactSage. Les résultats de la simulation FactSage (voir section. 6.3.3) ont prouvé que le chlore a été présent sous forme de CaCl<sub>2</sub>(s) dans le mélange ML8CSR15-1 B20 et ML8CSR28-1 B20, jusqu'à une température de 1000°C et 900°C respectivement.

Le mélange MC8CSR28-1 B0 (fig. 6.3.8 d)) a montré une morphologie plutôt homogène avec la présence des zones brillantes sur la surface des particules regroupées. L'analyse EDS a repéré la présence des différents éléments comme C, O, Al, Si, S, Cl, K et Ca. De son côté, le mélange MC8CSR15-1 B0 a une morphologie plus poreuse avec des légers contrastes de couleur sur la surface des particules observées dans la figure (fig. 6.3.8 e)). La distribution d'éléments par EDS de la zone (a) des particules observées par le MEB a montré la présence de C, O, Mg, Al, Si, S, S, Cl et Ca. Le chlore peut être donc associé à K ou à Ca à l'état solide. Ces résultats sont bien en accord avec les résultats de la simulation FactSage (voir section. 6.3.3).

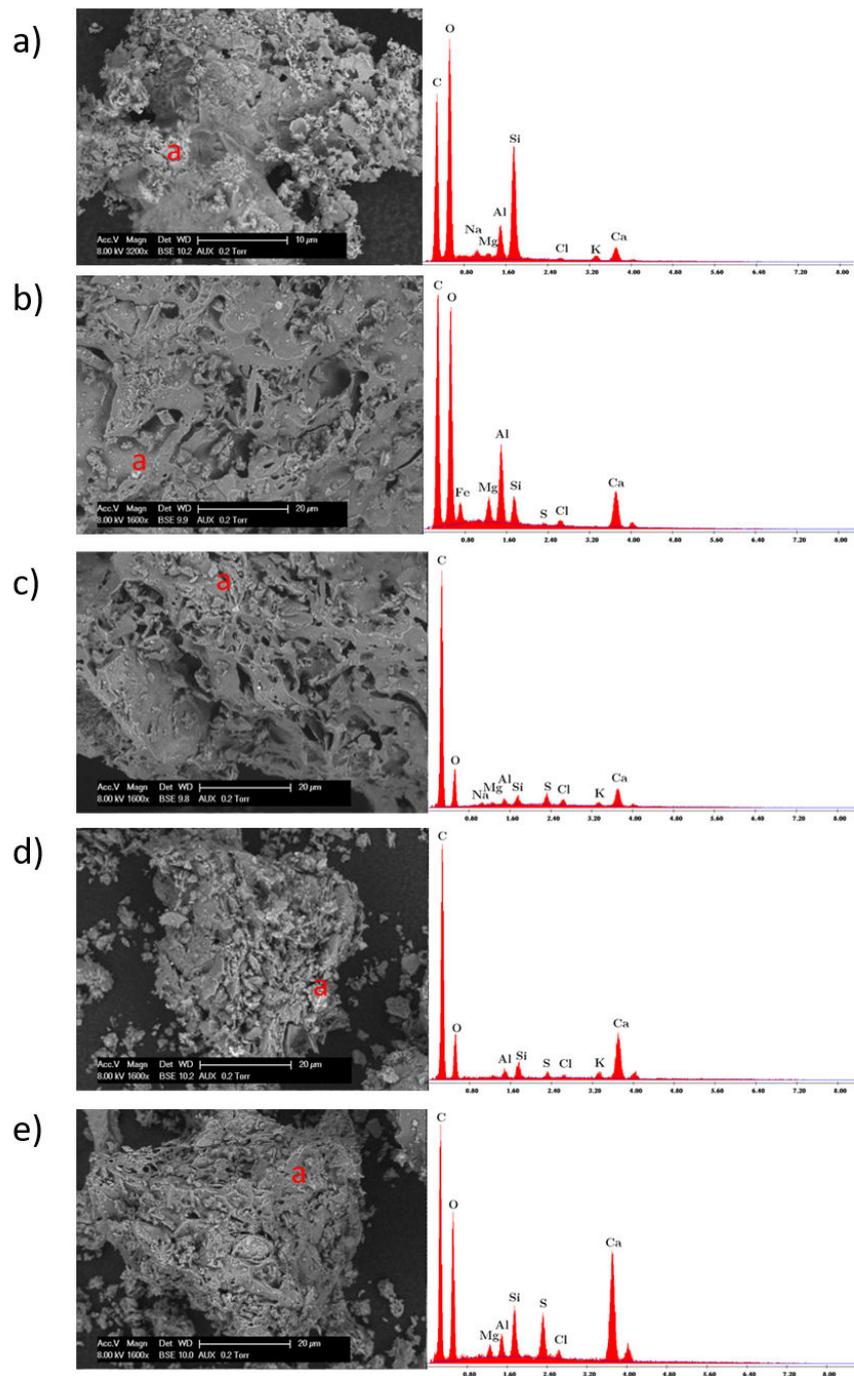


FIGURE 6.3.8 – MEB-EDS (zone a) de fraction solide de : a) CSR28 b) ML8CSR15-1 B20 c) ML8CSR28-1 B20 d) MC8CSR28-1 B0 e) MC8CSR15-1 B0 après oxydation

### 6.3.4 Évaluation du comportement environnemental à l'aide du test de lixiviation

Des tests de lixiviation à l'équilibre ont été effectués sur des échantillons cuits du mélange argileux/CSR et des mélanges standards afin d'évaluer la libération d'espèces potentiellement toxiques lors de leur élimination dans un site d'enfouissement ou pour simuler le cas de la pluie une fois les matériaux argileux/CSR seront utilisés sur les façades des bâtiments. Les tests de lixiviation ont été effectués en utilisant deux rapports liquides/solides différents ( $L/S = 2$  et  $10$ ) tels qu'il a été décrits dans la section 6.2.4.

Les résultats ont été comparés aux critères établis par l'Union Européenne (UE) pour différents types des scénarios des déchets non dangereux [1, 252, 253]. Les tableaux (tableau 6.8 et 6.9) montrent les résultats expérimentaux obtenus pour les deux rapports liquide/solide ( $10$  et  $2L/kg$ ), respectivement.

Pour les deux méthodes de lixiviation, les résultats ont montré l'absence de Hg, dans les solutions lixiviées. Les éléments As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni et Pb ont montré une mobilité mais leurs valeurs respectives restent inférieures aux valeurs limites acceptées par la directive européenne [1]. Cependant, pour le test à  $10L/kg$ , le Sb et Se ont présenté des valeurs supérieures aux celles acceptées, en particulier le Se. Ces résultats sont en accord avec le travail de Terzic et al. [293]. Concernant le test à  $2L/kg$ , les résultats ont été en accord avec ceux trouvés pour le test à  $10L/kg$ . Sauf, pour la teneur en Sb qui a été d'une valeur se situant au niveau de la limite acceptée [184]. D'autres travaux dans la littérature [184, 121, 293] ont montré que les matériaux argileux ont présenté une mobilité significative au niveau de Sb lors des tests de lixiviation à  $10 L/kg$ . En effet, des valeurs en Sb sont souvent supérieures à la limite des déchets non dangereux ou inertes [1].

Dans la littérature plusieurs résultats de différents tests de lixiviation sur un même matériau ont montré le bon accord entre les tests de caractérisation de base et de conformité [305, 299]. Parmi les tests de caractérisation de base (voir tableau 1.4 chapitre 1), il est à noter que le test de percolation NF CEN/TS 14405 [4] est celui le plus utilisé. L'essai consiste à placer les matériaux à étudier dans des colonnes où ils sont soumis à une percolation par l'eau déminéralisée. Les concentrations sont mesurées sur sept fractions différentes jusqu'à l'obtention d'un ratio  $L/S$  de  $10 L/kg$ , cette valeur de  $L/S$  étant couramment choisie pour représenter la situation à long terme en pratique. Ainsi, la présentation des résultats obtenus en cumulé (ppm cumulé) pour le test de percolation pour un  $L/S$  de  $10 L/kg$  peuvent être comparés à ceux du test de lixiviation selon la norme EN 12457-2 [3].

Le guide méthodologique d'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières-version provisoire de 2010 [273] propose des valeurs seuils pour la concentration de chaque percolat ainsi que pour le relargage cumulé total à un  $L/S$  de  $10 L/kg$ . Compte tenu du fait que l'essai de percolation n'a pas été réellement réalisé, seuls les résultats de relargage cumulé pour un  $L/S$  de  $10 L/kg$  qui peuvent être comparés à ceux obtenus à l'aide du test de lixiviation réalisé selon la norme EN 12457-2. En effet, dans le tableau 6.8 les valeurs seuils à respecter par 100% des échantillons proposées par le guide sont présentées et comparées aux valeurs de chaque élément lixivié selon la norme EN 12457-2.

Concernant les résultats de comparaison, les éléments As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni et Pb ont toujours montré une mobilité avec des valeurs respectives qui restent inférieures aux valeurs limites du guide de référence [273]. En revanche pour tous les mélanges sans ou avec CSR, les quantités relarguées des éléments comme Mo, Sb et Se sont supérieures aux seuils fixés (tableau 6.8). Cependant les quantités relarguées de Mo, Sb et Se se situent

TABLE 6.8 – Concentrations des éléments lixiviés étudiés lors des tests de lixiviation à 10L/kg (EN 12457-2) des mélanges argileux/CSR comparées aux valeurs limitées proposées par Official Journal of the European Communities [1] et à celles du guide méthodologique [273]

Valeur limite* (ppm)	Quantité relarguée cumulée à L/S=10L/kg <sup>(1)</sup>	MEL FAB ML B40 (ppm)	ML8CSR28-1 B20 (ppm)	ML8CSR15-1 B20 (ppm)	MEL FAB MC B20 (ppm)	MC8CSR28-1 B0 (ppm)	MC8CSR15-1 B0 (ppm)
As	2	0,36	0,39	0,33	0,55	0,48	0,34
Ba	100	0,96	0,93	1,26	0,89	1,35	1,37
Cd	1	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03
Cr	10	0,55	0,63	0,98	0,73	0,92	1,23
Cu	50	0,62	0,65	0,62	0,60	0,64	0,61
Hg	0,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	10	1,99	2,26	2,59	2,32	2,75	2,57
Ni	10	0,47	0,47	0,48	0,46	0,48	0,47
Pb	10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,09
Sb	0,7	0,85	0,87	0,88	0,88	0,90	0,86
Se	0,5	2,46	2,51	2,54	2,54	2,63	2,50
Zn	50	0,05	0,08	0,03	0,04	0,03	0,03

\*Official Journal of the European Communities [1]

<sup>(1)</sup> Les valeurs à respecter pour 100% des échantillons selon : SETRA, Guide méthodologique - Acceptabilité de matériaux alternatifs en techniques routières - évaluation environnementale [273]

TABLE 6.9 – Concentrations des éléments lixiviés étudiés lors des tests de lixiviation à 2L/kg (EN 12457-1) des mélanges argileux/CSR

	Valeur limite *(ppm)	MEL FAB (ppm)		ML8CSR28-1 (ppm)		ML8CSR15-1 (ppm)		MEL FAB (ppm)		MC8CSR28-1 (ppm)		MC8CSR15-1 (ppm)	
		ML B40	B20	B20	B20	MC B20	B0	B0	B0	B0			
As	0,4	0,07	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Ba	30	0,28	0,28	0,40	0,25	0,72	0,95						
Cd	0,6	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr	4	0,20	0,09	0,29	0,09	0,11	0,09	0,11	0,11	0,09	0,09	0,09	0,09
Cu	25	0,15	0,15	0,14	0,12	0,14	0,13	0,14	0,14	0,13	0,13	0,13	0,13
Hg	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	5	0,83	0,69	0,78	0,33	0,34	0,35						
Ni	5	0,10	0,11	0,10	0,10	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Pb	5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sb	0,2	0,19	0,17	0,17	0,18	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18
Se	0,3	0,54	0,50	0,52	0,52	0,50	0,52	0,50	0,50	0,52	0,52	0,52	0,52
Zn	25	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

\*Official Journal of the European Communities [1]

dans la gamme des déchets non dangereux [98]. Ceci ne bloquerait pas le processus pour pouvoir valider la valorisation des CSR comme additif au sein de la matrice argileuse mais entraînerait uniquement le passage au niveau 2 de la méthodologie proposée [299, 98]. Ce qui pourrait annihiler la possibilité de valorisation des CSR comme additifs au sein des mélanges argileux serait le dépassement des valeurs seuils qui correspondent exactement aux valeurs proposées par la directive européenne [1].

Après avoir comparé les résultats du test de lixiviation pour les mélanges standards MEL FAB ML B40, MEL FAB MC B20 et les mélanges argileux/CSR, aucun risque environnemental n'a été révélé pour l'application de CSR comme additif au sein de la matrice argileuse (ML ou MC) dans l'industrie des matériaux de construction [293, 252, 253, 120].

## 6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'impact environnemental de l'ajout des CSR au sein de la matrice argileuse a été étudié. Des analyses d'émissions de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y, \dots$ ) lors de la cuisson des mélanges standards, des CSR et des mélanges argileux/CSR dans un réacteur à lit fixe, ont été réalisées respectivement. Ainsi, une étude expérimentale sur la distribution d'espèces chlorées lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR a été réalisée. Cette étude a été complétée par une simulation d'équilibre thermodynamique qui a été effectuée à l'aide du logiciel FactSage V.6.3. Finalement, des tests de lixiviation des mélanges standards et des mélanges argileux/CSR ont été aussi réalisés. Cette étude environnementale a donné les conclusions suivantes :

- L'ajout du CSR15 ou du CSR28 au sein des matrices ML et MC a conduit à une augmentation de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO}$ .
- L'analyse expérimentale de la distribution d'espèces chlorées lors de la cuisson des mélanges argileux/CSR a montré que plus que 50%.m du chlore n'a pas été capté en phase gazeuse ( $\text{Cl}_{\text{volatilisé}}$ ). Le chlore produit lors de l'oxydation des mélanges argileux/CSR a été considéré soit sous forme solide soit sous forme condensée. Un calcul d'équilibre thermodynamique et une analyse MEB-EDS ont été réalisés pour compléter l'analyse de la distribution du chlore. Les résultats de ces analyses ont montré qu'une grande fraction du chlore a été présentée sous forme de  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  dans les mélanges argileux/CSR à des températures inférieures à  $700^\circ\text{C}$ . Entre  $700^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , le chlore a été libéré sous forme de  $\text{KCl}(\text{g})$  et  $\text{HCl}(\text{g})$ .
- Des tests de lixiviation ont été réalisés en utilisant des rapports liquide/solide de 2L/kg et 10L/kg selon les normes NF EN 12457-1 (2L/kg) et NF EN 12457-2 (10L/kg) [2, 3]. Les résultats de lixiviation des mélange standards MEL FAB ML B40, MEL FAB MC B20 et les mélanges argileux/CSR n'ont montré aucun risque environnemental pour l'utilisation de CSR comme additif au sein de la matrice argileuse ML ou MC.

L'incorporation de CSR dans la matrice argileuse n'a montré aucun impact environnemental notable. En effet, l'ajout du CSR permet de diminuer la quantité de la matière argileuse au sein des mélanges argileux/CSR, ce qui réduit les émissions du  $\text{CO}_2$  provenant de la décarbonatation du  $\text{CaCO}_3$ . Une étude du bilan énergétique au niveau de l'étape de la cuisson des mélanges argileux/CSR fera l'objectif du prochain chapitre.