CARACTÉRISATION PÉTROGRAPHIQUE ET CHIMIQUE DE VITRIFIATS DE REFIOM

Mahé-Le Carlier C., Royer J.J., Kraus F.

CRPG / CNRS - NANCY

ABSTRACT

1-INTRODUCTION

2-MATÉRIEL ET MÉTHODE

3-RÉSULTATS

3-1-Chimie

3-2-Minéralogie

3-3-Localisation des éléments polluants

4-INFLUENCE DE LA NATURE DES PHASES SUR LE TAUX DE LIXIVIATION

5-CONCLUSION

_

ABSTRACT

According to the law of July 15, 1992, only ultimate wastes can be accepted in class 1 rubbish dumps after July 1, 2002. This has ignitiate new investigations on the long term stability of such wastes. Two types of vitrified waste (vitrifiats de REFIOM) have been studied, each of them with a different chemistry and mineralogy. This work shows the importance of crystallised species wich allow a good stabilization for certain pollutants while other phases can lead to an unstable material.

1- INTRODUCTION

La protection de l'environnement et la limitation de la pollution induite par l'activité humaine sont des préoccupations majeures de notre décennie. La loi du 13 juillet 1992 prévoit qu'à la date du 1er juillet 2002, seules les décharges de classe 1 seront

autorisées en France à accueillir les résidus ultimes. Pout y être admis, ils doivent répondre au test de lixiviation (norme X31-210). Les unités d'incinération de moyenne et grande capacité produisent environ 200 à 250 kg de mâchefers par tonne d'ordures ménagères incinérées soit 2,5 Mt/an en France.
Les procédés d'épuration (tours de lavage) des fumées produisent 25 à 40 kg de REFIOM (Résidus d'Epuration des Fumées d'Ordures Ménagères) et boues de lavage par tonne d'ordures ménagères. Le retraitement de ces REFIOM est un problème important quand on considère que 400 000 t de résidus sont produites annuellement en France [1].

2-MATÉRIEL ET MÉTHODE

Un procédé de traitement thermique des REFIOM par arc électrique a été développé au Centre de Recherche d'EDF des Renardières [2]. Deux types de vitrifiats ont été étudiés: des échantillons essentiellement vitreux et d'autres cristallisés [3]. L'ensemble des échantillons a été élaboré à partir de REFIOM dans les mêmes conditions à 1450°C. La texture vitreuse ou cristallisée provient principalement de la différence de composition chimique des produits de départ. Le refroidissement s'est effectué dans des creusets en fonte, sans trempe. Macroscopiquement, les vitrifiats à dominante vitreuse sont homogènes, de couleur noire. Les vitrifiats "cristallisés" présentent une bordure vitrifiée sur 2-3 mm : la texture du matériau restant est homogène, pierreux et de couleur grise; de grosses vacuoles aplaties (0,5 à 2 cm) sont présentes à 4-5 cm en dessous de la surface de la coulée.
En ce qui concerne les analyses chimiques globales, les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, et P) sont dosés par spectrométrie d'émission atomique couplée à une induction plasma (ICP-AES), tandis que les éléments en traces sont obtenus par spectrométrie de masse couplée à une induction plasma (ICP-MS). Les tests de lixiviation sont réalisés dans des béchers en polypropylène à température ambiante. Les monolithes, taillés dans les vitrifiats bruts, sont polis et plongés dans une solution d'HCl à pH 1. L'observation microscopique nécessite des lames polies d'épaisseur 30µm. Celles-ci ont également servi pour les micro-analyses à la microsonde électronique (Cameca SX-50, Faculté des Sciences de Nancy).

3- RÉSULTATS

3-1- Chimie.

Les analyses chimiques globales montrent une très nette différence de composition entre les vitrifiats de REFIOM "cristallisés" et "vitreux" (tab. 1). Les échantillons "vitreux", homogènes en composition, contiennent également de très fortes teneurs en éléments toxiques tels que Cr, Sn, Pb et Zn.

Tableau 1 : Composition chimique globale. (-) en dessous du seuil de détection.

% poids	Crist.	Crist.	vit.		ppm			
SiO2	30,74	31,20	40,74		**As**	2,66	-	42
Al2O3	21,16	20,88	19,92		**Ba**	1772	1573	1642
Fe2O3	1,33	0,36	4,74		**Cd**	2,13	1,42	20,6
MnO	0,09	0,09	0,09		**Ce**	52,23	47,6	100,5
MgO	3,84	3,83	1,63		**Cr**	8349	4831	3363
CaO	36,23	37,73	24,17		**Cu**	224	63,1	1161

Na2O	1,10	1,08	1,75	**Ni**	10,3	6,69	107
K2O	0,07	0,05	1,61	**Pb**	0,37	-	5165
TiO2	2,74	2,53	1,14	**Sb**	7,16	-	849
P2O5	1,48	0,71	0,69	**Sn**	31,6	-	3269
PF	0,00	0,67	-0,03	**Zn**	1587	320	42687
total	98,78	99,13	96,45				

La composition chimique des échantillons "cristallisés" présente, quant à elle, une variation aussi bien pour les teneurs des éléments majeurs tels que Fe_2O_3 et P_2O_5, que pour plusieurs éléments traces comme Cr, Cu, Sb, Sn et Zn. Il faut remarquer qu'à une plus faible teneur en P, sont associées des valeurs inférieures au seuil de détection de l'ICP-MS pour As, Sb, Sn et Pb. Cette nette différence de composition chimique entre les échantillons vitreux et cristallisés montre que si la technique employée est la même, ces deux types de vitrifiats sont élaborés à partir de matériaux de compositions initiales différentes.

3-2- Minéralogie.

Les échantillons "vitreux" sont constitués d'une matrice vitreuse dans laquelle se sont formés des microcristaux (5 à 20 µm), appartenant à la famille des spinelles (gahnite $ZnAlO_4$-zinco-chromite $ZnCr_2O_4$). Le verre est homogène en composition et très proche de celle de l'analyse globale du matériau.
Les échantillons "cristallisés" présentent une texture homogène constituée de petits cristaux de spinelle (spinelle $MgAl_2O_4$ - magnésiochromite $MgCr_2O_4$) dispersés dans l'ensemble de l'échantillon et pouvant être inclus dans les phases silicatées. La phase cristallisée dominante est un silicate alumino-calcique, la géhlénite (famille des mélilites) se présentant sous forme de grands cristaux à tendance squelettique. Entre ceux-ci se disposent des cristaux en forme de tablette, appartenant à la famille des sphènes, un silicate titanifère. Après cristallisation, le liquide résiduel s'est solidifié en une matrice vitreuse. Ce verre contient des inclusions arrondies et opaques. Ce sont des sulfures et des alliages métalliques. Ils ne sont jamais présents dans les cristaux. A proximité des vacuoles, des billes de diamètre millimétrique (jusqu'à 5 mm) à éclat métallique, sont présentes. Elles sont polyphasées et constituées de phosphures, sulfures et alliages métalliques.

Tableau 2 : Composition des phases d'une grosse bille
Tableau 3 : Composition des petites phases arrondies opaques

%pds élmt			%pds élmt	
S	1,89	36,85	**S**	40,15
Cr	0,16	1,74	**Cr**	45,19
Fe	91,85	56,81	**Fe**	3,68
Cu	0,60	1,76	**Zn**	0,00
Pb	0,20	0,23	**total**	89,02
total	94,70	97,39		

S	37,10
Cr	19,37
Fe	37,57
Zn	3,66
Cu	0,46
Sb	0,11
total	98,27

Tableau 3

S	0,28
Cr	0,15
Fe	67,82
Zn	0,14
Cu	0,34
As	0,59
Sb	1,60
Sn	1,83
Co	2,14
Ni	5,55
P	12,94
total	93,38

% pds élmts	majeure	inters-titielle	Ph. ar-rondie	ph. ronde
Fe	53,15	75,16	4,47	18,73
P	22,77	14,87	0,44	0,87
Cr	22,16	8,95	1,32	0,84
S	0,00	0,01	1,51	14,63
Cu	1,27	0,78	78,98	61,99
Zn	0,00	0,05	0,46	0,00
Sn	0,00	0,00	8,86	0,84
Sb	0,02	0,00	3,97	0,39
Pb	0,32	0,15	0,00	0,00
total	99,69	99,97	100,01	98,29

Tableau 2

3-3- Localisation des éléments polluants.

Dans les échantillons "vitreux", ces éléments se situent dans les spinelles ou dans le verre. Les premiers concentrent très fortement Cr et Zn et montrent une zonation chimique représentée par une bordure enrichie en Al et Zn et un coeur enrichi en Cr. Par rapport à la composition globale du matériau, le facteur d'enrichissement dans les spinelles varie de 70 à 110 pour Cr et se situe aux alentours de 7-8 pour Zn. Le Zn et le Pb se concentrent fortement dans la matrice vitreuse jusqu'à des teneurs de 5,55% et 0,9% poids d'oxyde respectivement. Il n'a pas été possible de localiser les autres éléments du fait de trop faibles teneurs. Néanmoins, le comportement de certains éléments lors des tests de lixiviation présentés ci-dessous, permet de proposer une localisation.
Dans les échantillons ""cristallisés"**,** les spinelles concentrent fortement Cr et Zn. Ils sont zonés, étant plus riche en Al en bordure (41% poids d'oxyde contre 33% au centre) et plus riche en Cr au centre (41% contre 31% en bordure). Le facteur d'enrichissement par rapport à la composition globale est de 9 pour Zn et varie de 40 à 50 pour Cr.
La grande particularité de ce type d'échantillon est de contenir deux types de billes (millimétriques près des vacuoles ou micrométriques dans le verre) (tab. 2) de phosphures, sulfures et alliages métalliques, très riches en métaux toxiques. Les grosses billes polyphasées concentrent fortement Cr et Pb. Ce sont également dans celles-ci que se localisent Sn et Sb sont forme d'un alliage métallique à base de Cu. C'est au coeur de ces billes polyphasées que se localise un minuscule sulfure de Cu et Fe et qui contient à plus faible teneur tous les métaux . Les petites phases opaques dispersées dans le verre sont en majorité des sulfures de Cr et Fe ou de Cr, Fe et Zn, et des sulfures de Fe contenant un peu de Cr et Cu et Pb (tab. 3). Elles peuvent être également formées par du fer métallique dont les taux de carburation vont jusqu'à la fonte. Dans le dernier cas, c'est un phosphure de fer contenant nombre de métaux toxiques tels que Co, Ni, Sn et Sb et à plus faible teneur du As, Cu, Zn et Cr.

Il est intéressant de connaître les conditions de formation de ces phases réduites (phosphures, sulfures et alliages métalliques) afin de pouvoir éviter leur apparition. En effet, ces phases ne sont pas stables dans les conditions physico-chimiques rencontrées habituellment dans le milieu naturel. Les phosphures se sont formés lors du passage de gaz réducteurs dans le bain fondu (billes à proximité des bulles). Le caractère réduit de ces gaz est sans lié à la présence des électrodes de graphite. Ceci a pour effet de réduire lcertains éléments de ce liquide en fusion et notamment le P, le S et les métaux. En ce qui concerne les petites billes de sulfures et alliages métalliques localisés dans la matrice vitreuse, la forme arrondie de celles-ci indique leur formation en phase liquide. Ils pourraient résulter de la démixtion d'un liquide riche en soufre du bain fondu restant après la formation des spinelles, des mélilites et des sphènes. En effet, au fur et à mesure de la cristallisation de ces trois types de cristaux, le liquide s'enrichit en S. Lorsque la teneur devient importante, et à cause des conditions réductrices du milieu, des petites gouttes s'individualisent en sulfures ou alliages métalliques si la teneur en S n'est pas suffisante ou si le milieu est trop réducteur. .

4- INFLUENCE DE LA NATURE DES PHASES SUR LE TAUX DE LIXIVIATION

Les tests de lixiviation ont permis de mettre en évidence un comportement complètement différent des deux vitrifiats. Il faut rappeler que les vitrifiats "vitreux" présentent des teneurs en éléments toxiques beaucoup plus importantes que ceux des vitrifiats "cristallisés" sauf pour Cr et Ba. La figure 1 montre nettement que, comparativement à la teneur dans le matériau sain, le vitrifiat "vitreux" relache beaucoup moins d'éléments toxiques que le vitrifiat "cristallisé". Le taux de perte des éléments est en relation directe avec leur localisation dans les différentes phases cristallisées et vitreuse. Dans le vitrifiat "vitreux", Cr est localisé exclusivement dans les spinelles très résistants à l'altération [4]. Dans le matériau "cristallisé", il est localisé dans les spinelles (avec un facteur d'enrichissement moins important) mais aussi dans les phosphures, sulfures et alliages métalliques, qui tous trois s'altèrent très rapidement. Pour Zn, Cu, Ni et Co, le phénomène est identique mais plus important. Ces quatre éléments se situent principalement dans les sulfures (et pour Zn, dans les spinelles). Le maximum de différence entre les deux matériaux revient aux Pb, Sn, As et Sb. Dans le vitrifiat "vitreux" ils se localisent dans le verre, et donc présentent un relargage assez modéré. Mais dans le matériau "cristallisé", ils se localisent dans les phosphures, qui font partie des phases les plus altérables, d'où, malgré de faibles teneurs dans le matériau sain, des taux de relargage considérables.

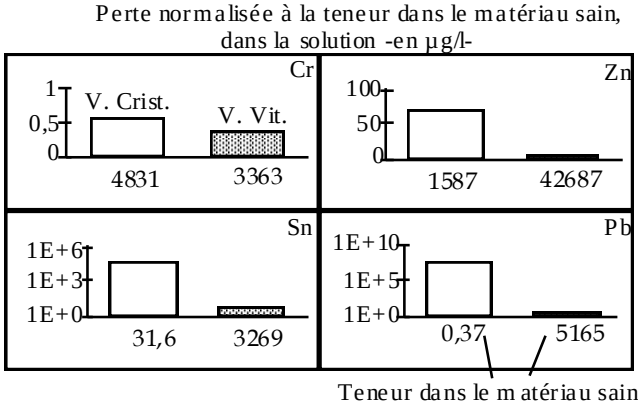


Figure 1 : Pertes normalisées mesurées dans la solution après attaque des deux vitrifiats (cristallisé en blanc, vitreux en gris) pour quelques éléments polluants-pH=1, HCl, 20°C

CONCLUSION

Un changement de composition chimique des produits de départ peut conduire à la fabrication de matériaux plus résistants, par un changement de la composition minéralogique. Certaines phases sont plus stables que d'autres et il est intéressant de favoriser leur croissance, sur l'exemple des spinelles. A l'inverse, il faut éviter la création de phases réduites (sulfures et phosphures) qui concentrent fortement les métaux toxiques et qui s'altèrent facilement.

Ce type de travail permet, connaissant la nature des phases formées, de prévoir leur résistance avant même de mener des séries de tests de lixiviation qui peuvent s'avérer longs et coûteux. C'est un travail préliminaire indispensable à la bonne connaissance des matériaux élaborés que l'on souhaite les plus résistants possible.

[1] MEUNIER R., LE BOULCH D. (1994) L'arc électrique pour le traitement de REFIOM toxiques. Les Cahiers de l'Ingénierie, 52, 5-9.
[2] MEUNIER, R. (1997) L'Arc électrique pour le traitement de REFIOM toxiques, In: Procédés de Solidification et de Stabilisation des Déchets, Nancy, 28 novembre-1er décembre 1995, J.M. Cases, F. Thomas eds. 138-142.
[3] MAHÉ-LE CARLIER C. (1997) Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse INPL Nancy, 337p.
[4] ARNOLD M., BACH TUYET L., BLAZY P., FEBVAY-CHOFFEL L., PINEAU J.L., THAURONT J. (1997) Brevet International TREDI-THERM n° 27-122-14P.