

## Cendres volantes et thermochimie

M. Mathon, J.-P Bros, M. Gaune-Escard

## ▶ To cite this version:

M. Mathon, J.-P Bros, M. Gaune-Escard. Cendres volantes et thermochimie. Environnement, Ingénierie & Développement, 1996, N°1 - 1er Trimestre 1996, pp.28-32. 10.4267/dechets-sciences-techniques.566 . hal-03156229

## HAL Id: hal-03156229 https://hal.science/hal-03156229

Submitted on 2 Mar 2021

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# CENDRES VOLANTES ET THERMOCHIMIE

M. Mathon, J.-P. Bros, M. Gaune-Escard\* Université de Provence - IUSTI-CNRS

Les cendres volantes provenant de l'incinération des ordures ménagères sont constituées d'un grand nombre de composés chimiques, dont certains - à base de métaux lourds : plomb, cadmium ... - sont une menace pour l'environnement. Pour comprendre le mécanisme de formation de ces résidus et rechercher les possibilités de leur inertage, nous avons entrepris une étude thermodynamique. Nous en présentons les premiers résultats pour des mélanges d'oxydes d'aluminium, de calcium, et de plomb. Cette étude des systèmes binaires limitrophes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO-PbO, nous a conduit à retenir un ensemble de données thermodynamiques cohérent, permettant de calculer les diagrammes d'équilibre des phases condensées, grâce au logiciel Thermocalc. En utilisant les paramètres optimisés binaires, nous avons alors estimé le diagramme du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-PbO, dont nous proposons deux coupes isothermes, à 1700 K et 1800 K.

The fly ashes generated by the incineration of municipal waste contain a large number of chemical compounds ; some of those compounds as heavy-metal-based (lead, cadmium,...) are a threat for environment. In order to understand the formation mechanism of these residues and the possibilities of a stabilization treatment, a thermodynamical study has been initiated. Some first results are presented, for mixtures consisting of aluminium, calcium and lead oxides. A study of the limiting binary systems Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-PbO, led us to keep a consistent set of thermodynamic data, allowing us to calculate their equilibrium condensed phase diagrams, thanks to the software Thermocalc. Using the binary assessed parameters, the diagram of the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-PbO, was estimated and two isothermal sections, at 1700 K and 1800 K, are proposed.

#### INTRODUCTION

Les rejets solides aériens des incinérateurs - appelés généralement cendres volantes - engendrent de très nombreux problèmes. Dans la mesure où il est possible de les capter en totalité, se pose alors la question de leur devenir sachant qu'ils contiennent, en proportions très variables, des composés plus ou moins toxiques pour notre environnement. Si de nombreux composés stables à base de calcium, d'aluminium, de silicium... ne sont pas réputés nocifs, il n'en est pas de même pour les dérivés des métaux lourds (plomb, cadmium, nickel, zinc...). La nature de ces derniers, leur pourcentage, leur réactivité au contact des agents atmosphériques... vont grandement influencer leur devenir ; par exemple, pourra-t-on inclure une cendre volante d'origine connue dans un matériau de construction, ou sera-t-on contraint de la stocker dans une décharge protégée. La réponse à une telle question ne peut être donnée que dans la mesure où nous disposons d'une parfaite connaissance de ces rejets.

Il est donc évident que la première étape sur le chemin de cette connaissance est la maîtrise de la composition - qualitative et quantitative - de ces cendres ; cet indispensable inventaire est un travail particulièrement délicat étant donné le nombre de variables intervenant dans la formation de ces résidus (nature des produits incinérés, type d'incinérateurs, paramètres physico-chimiques...). Parallèlement, l'évaluation de la toxicité de ces divers composés est indispensable. Par exemple, sous quelle forme chimique le nickel est-il toxique (ou plus ou moins toxique) ?

Une fois ce bilan réalisé, il sera indispensable de décompter les principaux facteurs qui interviennent, au sein des incinérateurs, dans la génération de ces dérivés toxiques. Alors il est facile de concevoir que de très nombreux domaines de la physique tels que la thermique, la mécanique des fluides, la cinétique, la cristallogénèse, la thermodynamique, la réactivité chimique... seront des « acteurs de premier plan » et aussi que, *in fine*, le juge-arbitre sera l'économie. Seules les études conjointes, et bien orchestrées, de tous ces « acteurs » peuvent permettre de trouver une solution au devenir des cendres volantes.

Nous pensons que la thermochimie, et en particulier ses derniers développements dans le domaine du calcul par ordinateur des conditions de stabilité des constituants et de leurs mélanges, peuvent apporter des informations intéressantes sur la formation de ces résidus. Pour le montrer, nous avons choisi l'étude des mélanges d'oxydes présents dans les cendres volantes et parmi eux des mélanges oxydes réfractaires - oxyde de plomb.

#### APPROCHE THERMOCHIMIQUE DES CENDRES VOLANTES.

Rappelons brièvement les fondements de ces calculs thermodynamiques : pour une réaction chimique donnée [A + B -> C + D] la connaissance des enthalpies libres molaires partielles de chacun des corps réagissants et formés permet de prévoir le sens de la réaction en fonction des concentrations de la température et de la pression et, par là même, de connaître les domaines de stabilité de A, B, C et D dans ces conditions. Ceci montre l'importance de la fonction enthalpie libre (G) en chimie.

Toujours en étudiant l'évolution de cette fonction G pour un système à n constituants, il est possible de prédire en fonction de la pression, de la température et des compositions, les différentes phases et leurs domaines de stabilité. Cette technique de calcul fondée sur l'égalité des potentiels chimiques et la minimisation de l'enthalpie libre a été mise en œuvre par de nombreux chercheurs sous la forme de différents logiciels de calcul (Thermocalc<sup>[1]</sup>, Bingss<sup>[2]</sup>, Gemini<sup>[3]</sup>...). Ainsi, à l'aide de ces logiciels et des banques de données thermodynamiques, l'étude de l'évolution des réactions chimiques ainsi que le calcul des diagrammes d'équilibre, même pour des systèmes à plus de trois constituants, sont devenus des opérations envisageables pour des coûts en temps et en argent acceptables. De plus, de tels calculs permettent bien souvent d'aider le chercheur dans le choix de l'expérience la plus judicieuse à réaliser. Dans ce qui suit, à l'aide du logiciel de calcul Thermocalc et des données bibliographiques recensées, nous montrerons comment sont obtenues, pour une température choisie (1700 K et 1800 K), les limites des domaines d'existence des phases du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-PbO. Il n'est pas tenu compte de la phase gazeuse, dans les calculs présentés ici. Après avoir rassemblé les données thermodynamiques disponibles (capacités calorifiques, enthalpies, activités, entropies de changement d'état...) relatives aux trois oxydes et aux trois systèmes binaires limitrophes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, CaO-PbO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO) - il ne semble pas exister de données pour le système ternaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-PbO - nous avons procédé à une recherche de cohérence thermodynamique : pour chacun des systèmes, le diagramme d'équilibre des phases expérimental doit être en accord avec celui issu du calcul utilisant les enthalpies libres. Cette étude critique conduit à ne retenir, pour la suite de l'étude, qu'un ensemble de données [températures d'équilibre - enthalpies libres] cohérent du point de vue thermodynamique.

#### Les composés purs

La première étape de ce calcul a été de regrouper les données thermodynamiques des composés purs. Ces grandeurs ont été extraites des banques de données ION- (pour  $Al_2O_3$  et CaO) et SSUB- (pour PbO), attachées au logiciel de calcul Thermocalc (version k).

Pour l'expression des fonctions thermodynamiques des composés purs, nous avons conservé la symbolique utilisée dans les banques de données, à savoir : la décimale marquée par le point au lieu de la virgule,
 les dénominations des fonctions utilisées dans les banques et nos calculs, telles que GCAOSOL,
 F12593T...,

 $- T^{**}Z$  est identique à  $T^z$ .

#### CaO (T<sub>fus.</sub> = 3172 K):

#### CaO solide

 $G(CAO\_solide)-H^{\circ}_{298}(FCC\_AI,CA)-H^{\circ}_{298}(I/2\_MOLE\_O2(G),O) = +GCAOSOL$  avec GCAOSOL :

```
298.14<T<3172.00 : -653631.356+315.221233*T51.8583*T*LN(T)
-.0012193*T**2-2.4E-11*T**3+468307*T**(-1)
```

3172.00<T<6000.00: +81436.321-2001.82115\*T+227.015259\*T\*LN(T) -.045385463\*T\*\*2+1.171193E-06\*T\*\*3-3.4861455E+08\*T\*\*(-1)

#### CaO liquide

 $G(CAO\_liquide)-H^{\circ}_{298}(FCC\_AI,CA)-H^{\circ}_{298}(II2\_MOLE\_O2(G)) = +GCAOLIQ$ avec GCAOLIQ :

```
298.14<T<1830.00 : -585630.854+300.654841*T-52.862*T*LN(T)
-1.5545E-04*T**2-1.89185E-07*T**3+489415*T**(-1)
```

```
I830.00<T<2880.00: -793806.269+I510.9933*T-212.686*T*LN(T)
+.0549185*T**2-3.789867E-06*T**3+51730500*T**(-1)
```

2880.00<T<3172.00: -4191941.74+15458.9937\*T-1961.24\*T\*LN(T) +.4554355\*T\*\*2-2.1019333E-05\*T\*\*3+1.291855E+09\*T\*\*(-1)

3172.00<T <6000.00 : -663523.922+573.648795\*T-84\*T\*LN(T)

#### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T<sub>fus.</sub> = 2327 K) :

 $G(AI_2O_3\_corindon)-$  2 H°\_298(FCC\_AI,AL)- 3 H°\_298(1/2\_MOLE\_O2(G)) = +GCORUND

avec GCORUND :

```
298.14<T<600.00 : -1707351.3+448.021092*T-67.4804*T*LN(T)
-.06747*T**2+1.4205433E-05*T**3+938780*T**(-1)
```

```
600.00<T<1500.00 : -1724886.06+754.856573*T-116.258*T*LN(T)
-.0072257*T**2+2.78532E-07*T**3+2120700*T**(-1)
```

I 500.00<T<3000.00 : -1772163.19+1053.4548\*T-156.058\*T\*LN(T) +.00709105\*T\*\*2-6.29402E-07\*T\*\*3+12366650\*T\*\*(-1)

 $G(Al_2O_3\_liquide)-$  2 H°  $_{298}(FCC\_A \ I,AL)-$  3 H°  $_{298}(1/2\_MOLE\_O2(G))=GAL2O3\_L$ 

avec  $GAL_2O_3_L$  :

```
298. I4<T<600.00 : -1607850.8+405.559491*T-67.4804*T*LN(T)
-.06747*T**2+1.4205433E-05*T**3+938780*T**(-1)
```

600.00<T<1500.00: -1625385.57+712.394972\*T-116.258\*T\*LN(T) -.0072257\*T\*\*2+2.78532E-07\*T\*\*3+2120700\*T\*\*(-1)

```
I 500.00<T<1912.00 : -1672662.69+1010.9932*T-156.058*T*LN(T)
+.00709105*T**2-6.29402E-07*T**3+12366650*T**(-1)
```

```
I912.00<T<2327.00 :+29178041.6-168360.926*T+21987.1791*T*LN(T)
-6.99552951*T**2+4.10226192E-04*T**3-7.98843618E+9*T**(-1)
```

2327.00<T<4000.00: -1757702.05+1344.84833\*T-192.464\*T\*LN(T)

#### PbO (T<sub>tr.</sub> = 762 K et T<sub>fus.</sub> = 1159 K) :

 $G(PbO\_rouge)-H^{\circ}_{298}(I/2\_MOLE\_O2(G)-H^{\circ}_{298}(FCC(AI),PB) = +FI2593T$ 

G(PbO\_jaune)-H°<sub>298</sub>(1/2\_MOLE\_O2(G)-H°<sub>298</sub>(FCC(A1),PB) = +F12593T+200-0.262467192\*T

 $\label{eq:GPb0_liquide} G(Pb0_liquide)-H^\circ_{298}(I/2_MOLE_O2(G))-H^\circ_{298}(FCC(A1),PB) = +F12593T+25780-22.3141913*T$ 

```
avec F12593T :
```

```
298.14<T<762.00 : -231894.991+212.895982*T-40.96831*T*LN(T)
-.010150615*T**2+2.53014667E-08*T**3+26730.305*T**(-1)
762.00<T<1160.00 : -230671.593+196.868504*T-38.85335*T*LN(T)
-.009894135*T**2-1.13056967E-07*T**3+184727.95*T**(-1)
1160.00<T<3200.00 : -247016.722+383.962435*T-65*T*LN(T)
```

Pour l'ensemble de ces sytèmes, nous avons utilisé le même modèle de liquide ionique, à deux sous-réseaux (un premier réseau contenant les cations en substitution, à p sites, et un second réseau pour les anions et les espèces neutres, à q sites-<sup>(1)</sup>). Ce modèle a été développé par M. Hillert dès 1985<sup>[4]</sup> et modifié par B. Sundman<sup>[5]</sup> en 1991. Les  $\Delta_{form.}G^{\circ}_{m}$  des composés définis sont leurs enthalpies libres molaires de formation à T, à partir de PbO\_jaune, CaO\_solide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_corindon.

#### Les mélanges

#### Le système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

Les données thermodynamiques retenues sont les fonctions d'enthalpie de formation des composés définis et du liquide proposées par B. Hallstedt<sup>[6]</sup>. Mais, pour des raisons purement de calcul, le paramètre d'interaction de formation du liquide entre les cations Al<sup>+3</sup> et Ca<sup>+2</sup>, calculé par Hallstedt, est appliqué à O<sup>-2</sup> et 1/2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ce qui reste mathématiquement équivalent. Le diagramme de phase est présenté sur la figure 1.

#### Les systèmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO et CaO-PbO

Pour ces deux systèmes, les informations thermodynamiques dont nous disposons sont les points des diagrammes d'équi-

libre entre phases publiés par U. Kuxman et al.<sup>77</sup>. À partir de ces points d'équilibre, les fonctions d'enthalpies libres binaires ont été calculées selon la méthode Calphad, à l'aide du module PARROT du logiciel Thermocalc.

Il est à souligner que la température de décomposition péritectique du composé défini  $6Al_2O_3$ .PbO, n'est pas donnée, mais elle serait supérieure à 1323 K. Les auteurs notent seulement que, pour des températures supérieures à 1373 K, ce composé libérerait du corindon et du PbO gazeux. Cette absence d'information, induit, bien sûr, une incertitude non négligeable sur l'enthalpie de formation du composé, et indirectement sur le paramètre d'interaction de mélange liquide.

#### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - PbO

Le binaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO présente trois composés définis, uAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.vPbO (notés aupv). Le liquide est décrit comme un liquide ionique, à l'aide de deux sous-réseaux, avec Pb<sup>+2</sup> sur le premier réseau et, sur le second, O<sup>-2</sup> et I/2(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nos calculs - où x désigne la fraction molaire en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et y la fraction de site -, nous conduisent, pour les points caractéristiques, aux coordonnées suivantes :

eutectique : ( liq. <->a1p2 + PbO jaune )	x(liq.) = 0,032	T= 1132 K
péritectique : ( liq. + alpl <-> alp2 )	x(liq.) = 0,062	T= 1226,4 K
péritectique : ( liq. + a6p1 <-> a1p1 )	x(liq.) = 0,079	T= 1272 K
péritectique : ( lig. + Al2O3 corindon <-> a6p1 )	x(lig.) = 0,  4	T= 1576 K

(Valeur obten ue par calcul, sans tenir compte d'une phase gazeuse éventuelle)

Les enthalpies libres optimisées correspondantes sont



Figure I : Diagramme d'équilibre des phases obtenu pour le système binaire Al2O3-CaO (les compositions sont exprimées en fractions molaires et les températures en Kelvins)



Figure 2 : Diagramme d'équilibre des phases obtenu pour le système binaire Al2O3-PbO. Les triangles correspondent aux points expérimentaux[7] (les compositions sont exprimées en fractions molaires et les températures en Kelvins)

#### données ci-après :

- pour le liquide, à deux sous-réseaux (Pb<sup>+2</sup>)p [(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.5</sub>, O<sup>-2</sup>]q - tels que (+2)\*p + (-2)\* y(O<sup>-2</sup>)\*q=0 (condition d'électroneutralité) - :  $\Delta G(\text{liq.}) = y(O<sup>-2</sup>)* 2 * \Delta G^{\circ}(PbO_{\text{liq.}}) + 2 * y((Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)_{0.5}) * \Delta G^{\circ}(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)_{0.5,\text{liq.}})$ 

+ R \* T \* 2 \*

 $[y((Al_2O_3)_{0.5}) \ln[y((Al_2O_3)_{0.5})] + y(O^2) \ln[y(O^2)] + y((Al_2O_3)_{0.5}) * y(O^2) * {}^{0}L(Pb^{+2}: (Al_2O_3)_{0.5}, O^2)$ 

 ${}^{0}L(Pb^{+2}: (Al_{2}O_{3})_{0.5}, O^{-2}) = -9154,5 \text{ J/mol.}$ 

- pour les composés définis :

 $- a6p1 : \Delta_{form.}G^{\circ}_{m} = -2153,2 \text{ J/mol.}$ 

- alpl : Δ<sub>form.</sub>G<sup>o</sup>m = -3026,6 J/mol.

 $- a l p 2 : \Delta_{form} G^{\circ}_{m} = -2905,4$  J/mol.

La figure 2 permet de constater un accord satisfaisant entre les points d'équilibre expérimentaux et le diagramme optimisé.

#### CaO-PbO

Le binaire CaO-PbO présente un composé défini, CaO.2PbO (noté c1p2). Le liquide est décrit comme ionique, à l'aide de deux sous-réseaux : un premier réseau avec Ca<sup>+2</sup> et Pb<sup>+2</sup>, et un second avec O<sup>-2</sup>. Nos calculs - où x désigne la fraction molaire en CaO, et y la fraction de site -, nous conduisent, pour les points caractéristiques, aux coordonnées suivantes :

eutectique : ( liq. <-> c1p2 + PbO jaune ) x(liq.) = 0,132 T= 1088 K péritectique : ( liq. + CaO solide <-> c1p2 ) x(liq.) = 0,134 T= 1095 K



Figure 3 : Diagramme d'équilibre des phases obtenu pour le système binaire CaO-PbO. Les triangles correspondent aux points expérimentaux [7] (les compositions sont exprimées en fractions molaires et les températures en Kelvins)

# Les enthalpies libres optimisées correspondantes sont données ci-après :

- pour le liquide, à deux sous-réseaux (Pb<sup>\*2</sup>, Ca<sup>\*2</sup>)p ( $O^{^2}$ )q - tels que (-2)\*q + [(+2)\*y(Ca<sup>\*2</sup>) + (+2)\* y(Pb<sup>\*2</sup>)]\*p=0 (condition d'électroneutralité)- :

$$\begin{split} & \Delta G(\text{liq.}) = y(Pb^{*2})^* \; 2 \; * \; \Delta G^\circ(PbO_{\text{liq}}) \; + \; 2 \; * \; y(CaO) \; * \; \Delta G^\circ(CaO_{\text{liq}}) \; + \; R \; * \; T \\ & \; 2 \; * \; [ \; y(Ca^{*2}) \; \ln[y(Ca^{*2})] \; + \; y(Pb^{*2}) \; \ln[y(Pb^{*2})] \; + \; 2y(Ca^{*2}) \; * \; y(Pb^{*2}) \; * \\ & \; [^0L(Pb^{*2},Ca^{*2}) \; + \; [y(Ca^{*2}) \; - \; y(Pb^{*2})] \; * \; ^1L(Pb^{*2},Ca^{*2}) \; ] \end{split}$$

<sup>o</sup>L(Pb<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> : O<sup>-2</sup> ) = -1579,8+ 70,6 \*T J/mol.

<sup>1</sup>L(Pb<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> : O<sup>-2</sup> ) = -1846,8 J/mol.

- pour le composé défini :

- clp2:  $\Delta_{form} G^{\circ}_{m}$  = -62,2 J/mol.

La figure 3 permet de constater l'accord entre les points d'équilibre expérimentaux et le diagramme optimisé.

#### Le système ternaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-PbO

Nous proposons, pour illustrer l'estimation de ce ternaire calculé à partir des paramètres binaires optimisés, deux coupes isothermes obtenues à 1700 K et 1800 K (figures 4 et 5 respectivement), et reproduites ci-après. Sur celles-ci,



Figure 4 : Coupe isotherme du système Al2O3-CaO-PbO obtenue à la température de 1700 K. (les compositions sont exprimées en fractions molaires et les températures en Kelvins)



Figure 5 : Coupe isotherme du système Al2O3-CaO-PbO obtenue à la température de 1800 K. (les compositions sont exprimées en fractions molaires et les températures en Kelvins)

il est possible de suivre l'évolution, en composition, du domaine liquide, de connaître les limites d'existence des solutions solides... En balayant tout le champ de température nous pourrions, de la même manière, voir la formation des composés définis et l'importance de leur domaine de nonstoechiométrie. En conséquence, pour une cendre volante de composition bien connue, avec l'aide d'une telle méthode, il sera alors possible de reconstruire l'histoire de la formation de ses constituants. Il est aussi bien évident que les résultats ainsi obtenus doivent être contrôlés par des expériences correctement choisies ; mais de telles situations ont déjà montré que le nombre d'expériences nécessaires est toujours bien inférieur à celui qu'une approche purement expérimentale aurait demandé pour atteindre un résultat identique.

#### CONCLUSION

Permettant d'obtenir, même pour un système complexe, la nature des phases et de prévoir leur domaine d'équilibre à partir des données thermodynamiques et de quelques modèles de solution, la thermodynamique chimique nous conduit à envisager et à mieux comprendre les processus de formation des cendres volantes dans un incinérateur, et par là même peut nous aider à trouver une solution pour leur

#### utilisation.

Ce travail de recherche a été effectué dans le cadre du programme CNRS-Ecotech, avec l'aide financière de l'Ademe, des sociétés Laval Service et STMI.

#### \*M. Mathon, J.-P. Bros, M. Gaune-Escard

Université de Provence - IUSTI-CNRS UMR - 139, Centre de Saint-Jérôme - Avenue de l'Escadrille Normandie-Niemen - 13397 Marseille cedex 20, France.

Note :

(1) le nombre de sites d'un réseau est le nombre total de moles des espèces qui l'occupent.

#### **Bibliographie**

[1] Thermocalc, Royal Institute of Technology of Stochkolm, Suède, (B. Sundman).

[2] Bingss, Max Planck Institut de Stuttgart, Allemagne, (L. Lukas).[3] Gemini, Thermodata, Grenoble, France, (P. Y. Chevalier). [4] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, and J. Agren, Metall. Trans. A, 16A, (1985), 261.

- [5] B. Sundman, CALPHAD, 15, 2, (1991), 109.
- [6] B. Hallstedt, J. Amer. Ceram. Soc., 73, I, (1990), 15.
- [7] U. Kuxmann and P. Fisher, Erzmetll., 27, (1974), 533.



SPÉCIAL TECHNICIENS DE L'ENVIRONNEMENT\*

Les coordonnées de plus 1000 entreprises, croisées avec une nomenclature de 200 produits ou services donnent une vue très précise de l'offre du secteur de l'éco-industrie aux collectivités, aux administrations et aux entreprises des secteurs public et privé.

### Livraison de l'ouvrage : 240 F (franco)

L'ensemble des données recensées dans ce numéro spécial peut être fourni sous la forme de fichiers informatiques (Sous Access - PC) pour le prix de 1500F HT. Nous consulter.

Service abonnement et commande des ouvrages : Joséphine Sambito (Tél. : 76 43 28 64 - Fax : 76 56 94 09)

\* Techniciens de l'Environnement est un numéro spécial de la revue *Environnement & Technique* Info-Déchets / Courants - 10 numéros par an - 590 F.

SET - 7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble - Tél. 76 43 28 64 - Fax : 76 56 94 09