

**LES CENDRES ISSUES DE L'INCINÉRATION DES BOUES DE PAPETERIE :
ÉTUDE DE COMPATIBILITÉ AVEC LE CIMENT DE PORTLAND**

**Dounya C. ELOUAZZANI^{1*}, A. BOUAMRANE², Khalifa MANSOURI¹
et Christian B. FOKAM³**

¹*Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique, Bd Hassan II,
Mohammedia, Maroc*

²*Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE),
Bâtiment Coulomb 20, Avenue A. Einstein 69621 Villeurbanne cedex. France*

³*Laboratoire de Contrôle et de Caractérisation des Matériaux, B.P 8118,
Oasis-Route El Jadida – ENSEM / Casablanca, Maroc.*

* Correspondance, e-mail : d.elouazzani@gmail.com

RÉSUMÉ

Dans l'objectif de valoriser les boues de papeterie dans le Bâtiment et les Travaux Publics (BTP), cet article présente une étude de compatibilité entre les cendres issues de l'incinération des boues de papeterie et le ciment de Portland. Ainsi, la caractérisation des propriétés physicochimiques de ces cendres, par ICP-AES (spectrométrie d'émission optique), ICP-MS (spectrométrie de masse) et DRX (Analyse par diffraction aux rayons X) ont montré la présence d'éléments inertes au ciment, tels que : la gehlénite ($2\text{CaO, Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) et l'anorthite ($\text{CaO, Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$). La phase suivante de notre travail proposera une méthodologie d'incinération des boues de papeterie, permettant d'améliorer sa compatibilité avec le ciment.

Mots-clés : *boues de papeterie, cendres, caractéristique physicochimique, caractéristique minéralogique, lixiviation.*

ABSTRACT

The ash from the incineration of paper mill sludge : study compatibility with Portland cement

In the aim of enhancing the paper mill sludge in construction, this paper presents a study of compatibility between the ash from the incineration of paper mill sludge and Portland cement. Thus, the characterization of physicochemical properties of these ashes, by ICP-AES (optical emission spectrometry), ICP-MS (mass spectrometry) and DRX (Analysis by X-ray

diffraction) showed the presence of inert components cement, such as: gehlenite ($2\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$) and anorthite ($\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$). The next phase of our work is to suggest a methodology for incineration of paper mill sludge, to improve its compatibility with cement.

Keywords : *paper sludges ash, physico-chemical properties, mineralogical characteristic, leaching.*

I - INTRODUCTION

L'industrie du papier produit des quantités considérables de déchets, dont la mise en décharge a été le moyen d'élimination le plus simple et le moins onéreux. Ce n'est pourtant que depuis quelques décennies que la production importante [1] des déchets et plus particulièrement des boues, commence à présenter un réel problème.

Parmi les différentes filières principalement utilisées pour l'élimination de ces déchets, on rencontre :

- L'incinération : Ce procédé est réalisé dans les usines produisant de la pâte à papier à partir du bois ou du recyclage des papiers et cartons usés. Il permet à ces industries de générer une partie de leur besoin de vapeur dans les chaudières à écorces (50% de la teneur en matière sèche) et de compenser par la suite le coût d'une telle opération par la vente de l'énergie récupérée.
- L'épandage agricole : Les matières organiques, issues du traitement des eaux de procédés, et/ou du désencrage, possèdent des propriétés agronomiques qui lui permettent d'être utilisée pour amender les sols. Cette voie de valorisation est de plus en plus très contestée par les agriculteurs et n'offre plus un débouché garanti à moyen terme ; surtout dans les régions dont les sols accueillent déjà des quantités importantes de boues d'origines diverses [2].
- La mise en couverture des décharges : Les boues de papeterie peuvent constituer d'excellentes couvertures de décharges grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et géotechniques [3].

Toutefois, et sous l'égide des législations nationales et internationales de plus en plus rigoureuse en matière d'environnement, les industriels et les pouvoirs publics se trouvent amenés à développer de nouvelles voies de valorisation. En effet :

- ✓ La loi 11-03 a permis d'énoncer les règles de bases et les principes généraux de la politique nationale dans le domaine de la protection et de la mise en valeur de l'environnement [4].
- ✓ La loi 28-00 relative à la gestion des déchets et à leur élimination a précisé les responsabilités de tous les intervenants dans le domaine tout en les

incitant d'une part à réduire leur production et potentiel de pollution, et en appliquant d'autre part les principes de prévention et de pollueur-payeur [5].

✓ La loi n°92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement n'autorise à partir du 1er juillet 2002 à recevoir dans les décharges que les déchets ultimes. Le déchet ultime est défini comme « *un déchet résultant ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux* » [6].

Dans ce contexte, le secteur du bâtiment et des travaux publics, grand consommateur des déchets tels que les laitiers de haut fourneau, les fumées de silice et les cendres volantes de centrales thermiques, peut présenter aux industries de papeterie une solution très intéressante pour la valorisation de leurs déchets non ultimes. Certes, ces cendres ne requirent pas les hautes caractéristiques mécaniques du ciment portland, mais leur utilisation en tant que matière première secondaire contribuera à la préservation des gisements naturels, et permettra de réduire aussi la consommation énergétique dans les filières cimentières.

II - CARACTÉRISATION DES CENDRES

II-1. Échantillon des cendres de papeterie

Les cendres étudiées sont issues de l'incinération des boues de papeterie (boues de désencrage, boues de station d'épuration et des rebuts de bois) dans une chaudière à lit fluidisé de 40 MW.

II-2. Caractérisation physicochimique

• Composition chimique élémentaire

La composition chimique élémentaire est définie par la nature et la proportion des éléments chimiques contenus dans les déchets / matériaux. Les cendres étudiées ont été caractérisées du point de vue de leur composition chimique. Les teneurs en éléments majeurs ainsi que les teneurs en principaux polluants potentiels sont exprimés sous forme d'oxydes et présentés ci-après dans le *Tableau 1*.

Le *Tableau 1* montre que ces cendres sont riches en silice, en alumine et en oxyde de calcium. La teneur en carbone organique est de 0.19%. La perte au feu est très faible (1.79) signe d'une absence totale des matières organiques et

de calcite. Les teneurs importantes de baryum et de strontium proviennent des colorants pour encres.

Tableau 1 - Composition chimique élémentaire des cendres de papeterie

ELEMENTS MAJEURS (%) ICP-AES		AUTRES ELEMENTS (ppm) ICP-MS	
SiO ₂	37.87	As	9
Al ₂ O ₃	19.40	Ba	666
Fe ₂ O ₃	1.53	Cd	2
MnO	0.04	Co	9
MgO	5.78	Cr	166
CaO	31.80	Cu	320
Na ₂ O	0.40	Mo	5
K ₂ O	0.79	Ni	22
TiO ₂	0.62	Pb	300
P ₂ O ₅	0.39	Sn	14
Perte au feu	1.79	Sr	366
Total	100.41	Th	16
		U	4
		V	11
		Zn	633
		Zr	212

• Analyse minéralogique par diffraction X

L'analyse DRX de notre échantillon a pour objet de déterminer les distances interréticulaires, d'identifier les principales phases cristallisées présentes dans le matériau ainsi que de caractériser l'arrangement des réseaux cristallins [7].

L'analyse par diffraction aux rayons X a révélé la présence des phases cristallisées suivantes : quartz (SiO₂), chaux vive (CaO), gehlénite (2 CaO, Al₂O₃, SiO₂) et anorthite (CaO, Al₂O₃, 2 SiO₂) avec absence du carbonate de calcium : celui-ci est sans doute décomposé sous l'effet des températures relativement hautes en CaO et CO₂ ; ensuite, le CaO est combiné à la silice et l'alumine contenues dans le kaolin (Al₂O₃ 2SiO₂ 2H₂O) des sous produit papetier de départ pour former la gehlénite et l'anorthite. Ces deux phases sont inertes en présence de ciment, mais qui peuvent être utilisées comme filler [8].

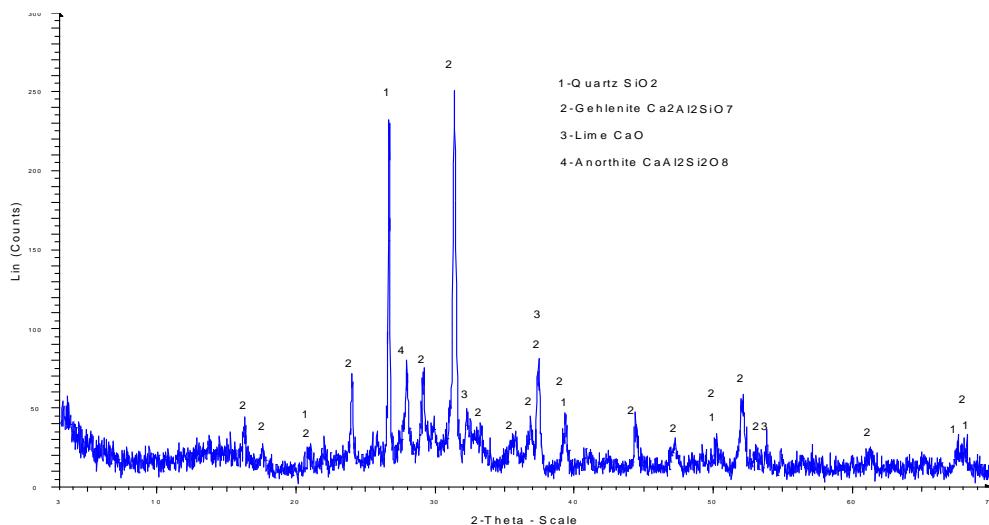


Figure 1 : Diagramme DRX des cendres de papeterie

- **Distribution granulométrique**

La *Figure 2* présente la distribution granulométrique appliquée sur les cendres de diamètre $<300 \mu\text{m}$.

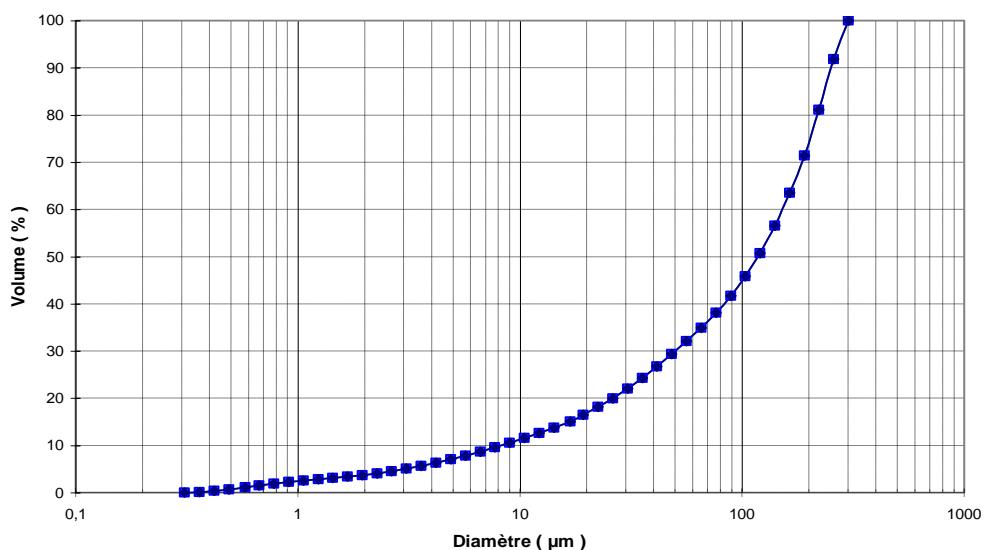


Figure 2 : Distribution granulométrique des cendres

On observe que ces cendres présentent un diamètre médian de 118 μm . En fonction du scénario choisi pour utiliser ce type de cendres comme filler, la grosseur des particules doit être adaptée.

III - LIXIVIATION DES CENDRES : test de relargage (Test CNA)

III-1. Titration préliminaire

Afin d'optimiser les conditions du test CNA (capacité de neutralisation acide), une étape de titration préliminaire est indispensable pour déterminer la quantité d'acide (ou de base) à ajouter afin de couvrir à la fin du test l'échelle de pH choisie [9]. Initialement, on introduit une masse connue du matériau sec, (généralement 15g), à laquelle de l'eau déminéralisée est ajoutée dans un rapport L/S = 10 ml/g du matériau sec. Ce test est effectué sous agitation continue dans un flacon de lixiviation fermé. Au bout de 48 heures de contact, le pH de la solution de lixiviation est estimé égal au pH naturel du matériau. On procède par la suite à l'ajout toutes les heures, et après stabilisation du pH de la solution, d'un volume déterminé d'acide jusqu'à atteindre le pH souhaité.

III-2. Protocole expérimental

Le test consiste en une mise en contact, dans des flacons de lixiviation à l'abri de l'air et à température ambiante, de plusieurs échantillons du matériau avec des solutions aqueuses acides de concentrations différentes, dans un rapport L/S =10 ml/g. Les solutions acides (eau déminéralisée + acide nitrique HNO₃) utilisées à différentes concentrations, sont préparées à partir d'une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration égale à une mole par litre. Pour une meilleure assimilation de l'acide par le matériau et afin de limiter l'effet de l'ajout initial de toute la quantité d'acide, l'introduction de chaque solution acide (eau déminéralisée + acide nitrique) se déroule en trois séquences: à t0, t0 + 30 mn, et à t0 + 2 h. Les flacons de lixiviation sont, ensuite, soumis à une agitation mécanique continue (10 retournements par minute), à température ambiante pendant toute la durée du test. Le pH et la conductivité sont, ainsi, mesurés après : 4 h, 44 h, 48 h, 7 jours et 14 jours de mise en contact du matériau avec la solution (eau déminéralisée + acide nitrique).

A la fin du test, nous procédons à la filtration du contenu de chaque flacon de lixiviation en utilisant un filtre de 0,45 μm de diamètre de pores. Ensuite, on procède à l'analyse des anions (chlorures et sulfates) par chromatographie ionique, et l'analyse des cations (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Na, Pb, Zn) par spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP). L'échantillon

destiné à l'analyse des métaux est acidifié à pH = 2 avec du HNO₃ à 70%. L'acidification permet une stabilisation des ions et une meilleure conservation des produits, mais également une réduction de la formation des complexes en solution ou précipités qui gêneraient le dosage.

III-3. Résultats

La *Figure 3* reporte les valeurs de pH obtenues en fonction de la quantité de H⁺ ajoutée par gramme de cendres.

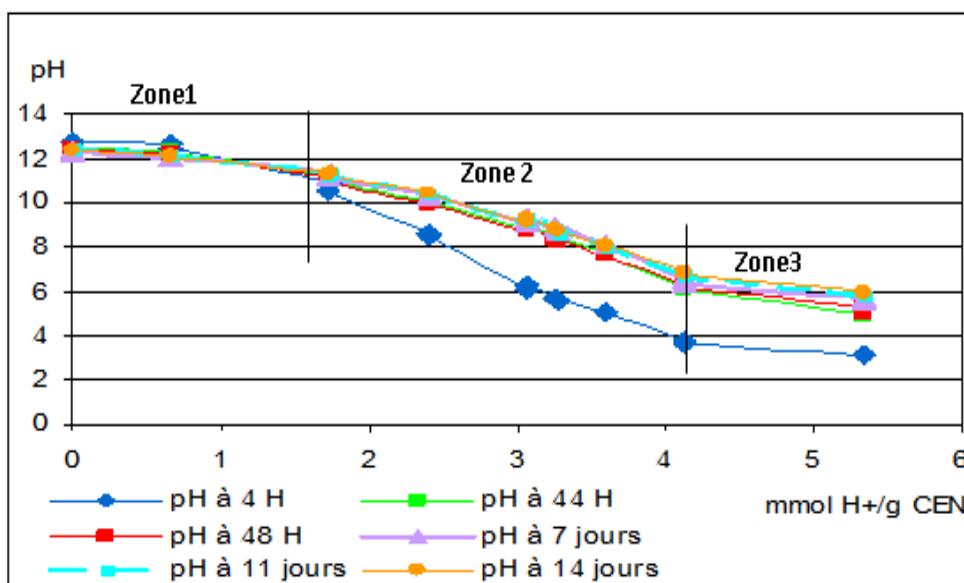


Figure 3 : Courbe d'évolution de pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée aux cendres ; test réalisé pendant 14 jours

Ces résultats mettent en évidence l'existence de trois zones de variation de pH en fonction de la quantité d'acide ajoutée (mmol H⁺ / g cendres) :

- La zone 1 : le pH y diminue faiblement et linéairement. La dépendance du pH/ajout du réactif est quasiment nulle. Ce phénomène peut être dû à l'influence de la portlandite (Ca(OH)₂) qui est consommée à pH 12.5 ainsi qu'à la présence des silicates de calcium hydratée (C-S-H) dont la limite de stabilité se trouve à pH 11.
- La zone 2 : on observe une diminution importante du pH pour un ajout supplémentaire de 2.4 mmol H⁺/g des cendres. La basicité du matériau est neutralisée dans cette zone avec l'ajout de 4 mmol H⁺/g des cendres.

- La zone 3 : correspond aux pH inférieurs à 7. On constate des faibles diminutions de pH pour des quantités d'acides plus importantes.

Au vu de ces différentes zones, on peut dire que les cendres de papeterie sont résistantes aux agressions acides. Cela s'explique principalement par la présence du talc $Mg_3SiO_4O_{10}(OH)_{10}$ et de la calcite ($CaCO_3$).

Le relargage (solubilisation) de certaines espèces chimiques contenues dans les cendres en fonction du pH a été mesuré par la suite et est présenté dans les *Figures 4, 5, 6 et 7*.

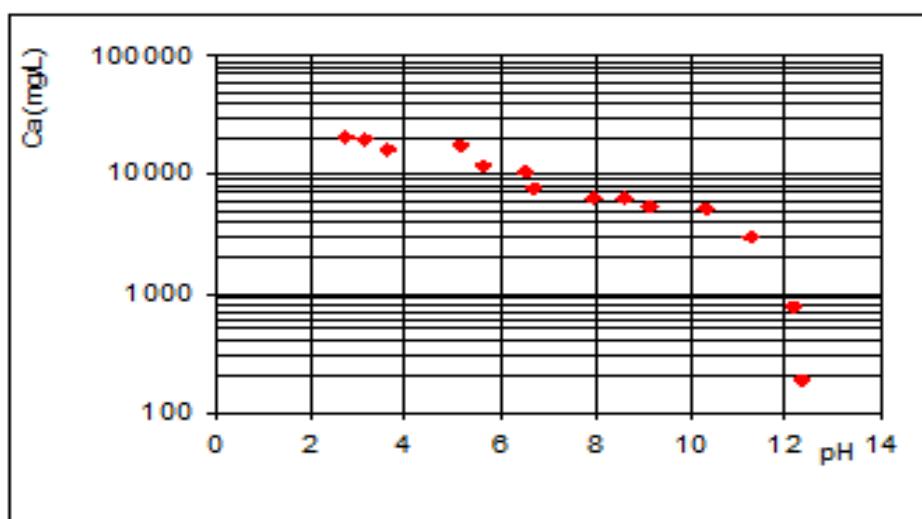


Figure 4 : Solubilisation du calcium en fonction du pH

La solubilité du calcium est fortement dépendante du pH. La concentration en solution du calcium diminue rapidement avec l'augmentation du pH.

Le relargage de l'aluminium et du magnésium dépend également fortement du pH.

Concernant l'aluminium, les résultats obtenus mettent en évidence son caractère amphotère ; Pour des pH acides, inférieurs à 4, la spéciation dominante de l'aluminium correspond à son seul état d'oxydation Al^{3+} , généralement sous forme de complexe hydraté $Al(H_2O)_6^{3+}$. Pour un pH compris entre 5 et 6, les espèces $Al_2(OH)_2^{4+}$ et $Al(OH)_5^{2-}$ dominent.

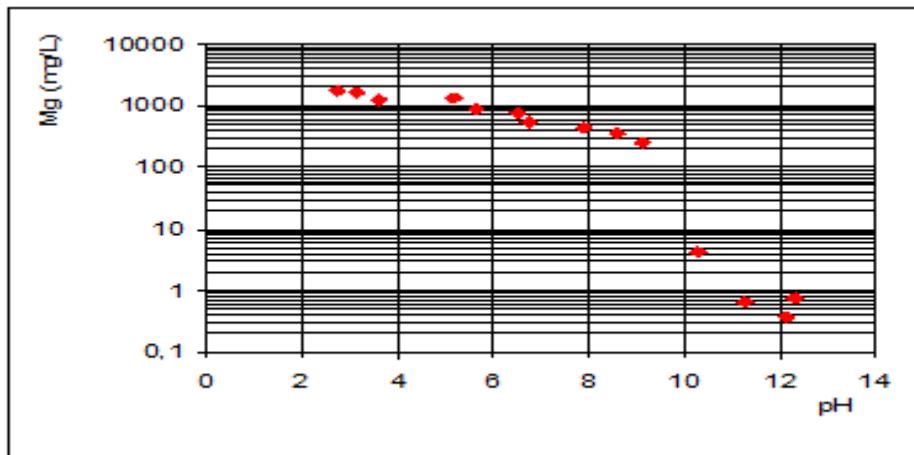


Figure 5 : Solubilisation du magnésium en fonction du pH

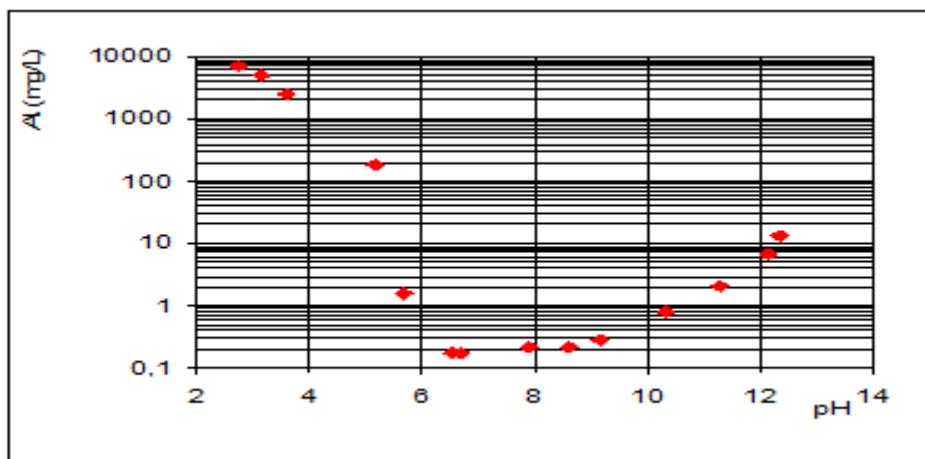


Figure 6 : Solubilisation de l'aluminium en fonction du pH

La forme insoluble Al(OH)_3 est prédominante dans la gamme comprise entre 6 et 10. Au-delà d'un pH de 10, l'espèce soluble prédominante est Al(OH)_4^- . De plus, à des pH basiques, et dans des conditions de non-équilibre, il est également possible que l'aluminium se polymérisé pour former des polycations comme $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$, voir $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$. Ces structures peuvent devenir suffisamment importantes pour précipiter et entraîner avec elles l'aluminium, ce qui réduit la mobilité de l'élément [10].

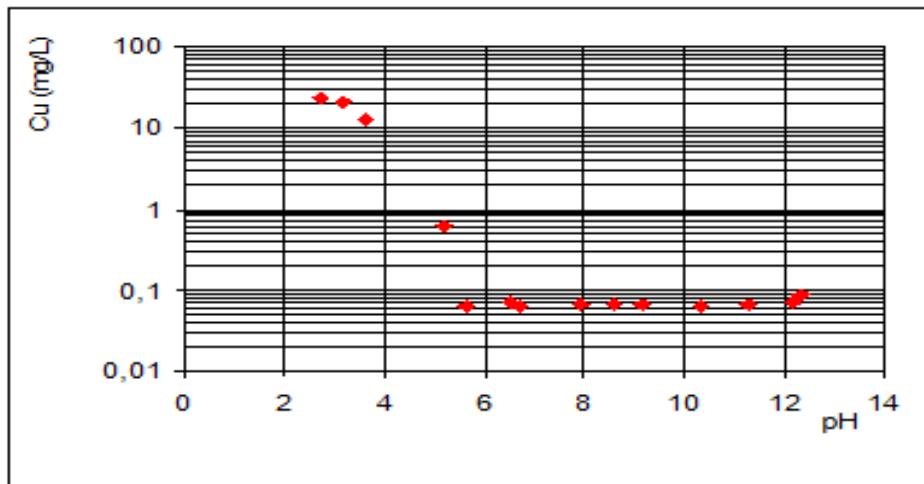


Figure 7 : Solubilisation du cuivre en fonction du pH

Le relargage maximum du cuivre est de l'ordre de 71 % du contenu total. La forme insoluble qui persiste est l'oxyde cuivreux, Cu₂O. Pour les formes solubles, on trouve d'une part le cuivre légèrement soluble dans l'acide dilué et d'autre part CuSO₄, Cu(OH)₂ et CuCl₂ solubles dans l'eau. Des Figures 4, 5 et 6, on constate un relargage assez important des éléments actifs lors de ces essais de lixiviation.

IV - CONCLUSION

Le travail et les résultats qui viennent d'être décrits constituent une première étape dans l'étude de la valorisation des cendres issues de l'incinération des boues de papeterie dans le secteur du bâtiment et des travaux publics. Dans cet article nous avons présenté une étude de compatibilité entre les cendres issues de l'incinération des boues de papeterie et le ciment de Portland. Nous avons montré que les cendres de papeterie sont majoritairement composés de gehlénite (2 CaO, Al₂O₃, SiO₂) et d'anorthite (CaO, Al₂O₃, 2 SiO₂); deux phases inertes ne réagissant pas avec le ciment. De la figure 3, nous avons constaté également que la compatibilité ciment/cendre pourrait améliorer la résistance du mortier dans un environnement acide. Néanmoins, au vu des mesures de relargage, il serait nécessaire d'optimiser le traitement thermique des boues afin de les valoriser dans une perspective de développement durable. L'étape suivante de notre travail (qui fera l'objet de notre prochaine publication) consistera à améliorer les conditions de compatibilité cendres de papeterie/ciment de Portland.

RÉFÉRENCES

- [1] - Ministère de l’Economie, de l’Industrie et de l’Emploi, Service des études et des statistiques industrielles (SESSI). L’industrie papetière en chiffres, Ed 2008, France, 20 p
- [2] - Agence de l’environnement de la maîtrise de l’énergie (ADEME). Industrie papetière française, Gestion et traitement des déchets, (2001), 211p
- [3] - Zule, J., F. Cerne and M. Likon, “Chemical properties and biodegradability of waste paper mill sludges to be used for landfill covering”. Waste Manag. Res., 25(6): (2007) pages 538-546.
- [4] - GIZ& Secrétariat d'état chargé de l'eau et de l'environnement, Ministère de l'énergie, des mines, de l'eau et de l'environnement, Maroc. Guide de lecture des lois environnementales, Forum pour l'application des lois environnementales (FORALE), Mohammedia, (2011), 88p
- [5] - Secrétariat d'état chargé de l'eau et de l'environnement, Ministère de l'énergie, des mines, de l'eau et de l'environnement, Maroc. Textes législatives et règlementaires, (2011), 167p
- [6] - J.O.R.F. du 14 juillet 1992. Loi n° 92-646 du 13 juillet 1992. Loi relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement.
- [7] - Ghrici M. et al., 'Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements', Cement & Concrete Composites, (2007), v 29, pages 542–549.
- [8] - Rouessac, F. and Rouessac,A. « Analyse Chimique: Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes », 3ème Edition Masson, (1997), 372 p.
- [9] - Catherine Fantozzi-Merle « Etude de matériaux à base de liant hydraulique contenant des polluants organiques modèles : propriétés structurales et de transfert », thèse de l’INSA de Lyon, (2003), 270p
- [10] - L. Tiruta-Barna, C. Fantozzi-Merle, Christine de Brauer, “Leaching behaviour of low level organic pollutants contained in cement-based materials: Experimental methodology and modelling approach” Journal of Hazardous Materials, v 138, Issue 2, (2006), Pages 331-342.