

« ÉCOCIMENT »

UNE EXPÉRIENCE AU JAPON D'UN NOUVEAU TYPE DE CIMENT PERMETTANT LE RECYCLAGE DE DÉCHETS

Takao Tanosaki, Hiroki Fujii, Shigeru Yokoyama, Takashi Shimoda et Hiroshi Obana *
Taiheiyō-cement.corporation

Un nouveau type de ciments est actuellement développé au Japon. Le procédé d'élaboration est conçu pour substituer jusqu'à 50 % des matières premières par des résidus d'incinération des ordures ménagères. Des déchets comme les huiles usées, les plastiques, et des combustibles dérivés de déchets peuvent également être utilisés.

Un premier ciment mis au point contient les mêmes composants essentiels que le ciment Portland (CPA) ordinaire : alite (C_3S), bélite (C_2S), aluminat de calcium (C_3A), aluminoferrite de calcium (C_4AF) et sulfate de calcium. Le procédé de fabrication est quasiment le même que celui du CPA. Un deuxième type de ciment à prise très rapide (environ 1 heure) a aussi été mis au point. Ce ciment contient 20 % de chloroaluminat ($C_{11}A_7 - CaCl_2$), au lieu de C_3A .

Pour ces deux produits, deux avantages sont attendus : économies de matières premières et exutoire à des déchets ultimes. Les résidus d'incinération des déchets ménagers contiennent souvent des espèces indésirables pour le ciment, comme par exemple du chlore et un contenu faible en métaux lourds. Les métaux lourds sont vaporisés dans le four et sont ensuite extraits sous forme de chlorures déposés sous forme de poussières dans les filtres de traitement des gaz. Les métaux lourds sont ensuite récupérés et recyclés. Il n'y a pas de production d'autres déchets : ces ciments permettent ainsi un système de recyclage efficace et complet des déchets ménagers et industriels. Ces nouveaux produits sont considérés au Japon comme des « écociments », à haute valeur environnementale.

A new type of cement has been developed in Japan to solve the municipal and industrial waste problem caused by limited availability of landfill sites and also to contribute to the protection of the environment by providing a complete recycling system of wastes that would otherwise be dumped.

This new cement is designed to use municipal waste incinerator ash as up to 50 % of raw materials. Combustible wastes like waste oil, plastics, WDF (waste derived fuel) also can be used as fuel. This new cement contains the same main components as normal Portland cement (NPC) : alite (C_3S), bélite (C_2S), cal-

cium aluminat (C_3A), calcium aluminoferrite (C_4AF) and calcium sulfate. The manufacturing process of the cement is also mostly the same as NPC. Incinerator ash generally contains substances undesirable for cement, such as Cl and a small amount of heavy metals. The metals vaporize in the form of chlorides through the sintering process and are caught as kiln dust in the bag filter. The heavy metals, then are extracted from the dust through the metal recovery process and delivered to a smelter for refining. This makes the cement process a complete recycle system for municipal and industrial wastes. Another type of cement featuring rapid hardening in one hour was also designed. This cement contains 20 % of calcium chloroaluminat ($C_{11}A_7 - CaCl_2$), instead of C_3A . These new cements are usually called in Japan « ecocements ».

INTRODUCTION

Au 20^e siècle, l'industrie cimentière a largement participé au développement industriel. Depuis quelques décennies, les réglementations environnementales encadrent l'industrie cimentière qui a pu aussi contribuer à la résolution de problèmes d'élimination de déchets. Au Japon, les ordures ménagères représentent 50 millions de tonnes par an. L'incinération est largement employée et le gouvernement japonais a encouragé le développement de technologies permettant le recyclage des résidus que sont les mâchefers ou les cendres volantes. Après incinération, les résidus représentent encore 10-20 % du poids des ordures ménagères, mais sont trop toxiques pour une valorisation directe. Leur mise en décharge n'est pas non plus autorisée par la réglementation japonaise à cause de leur contenu en métaux lourds.

Les objectifs fixés pour la production d'un écociment sont les suivantes :

Plus de 50 % (en poids) des matières premières substituées pour la fabrication du ciment : des déchets, par exemple les résidus d'incinération des ordures ménagères ou des boues de station d'épuration.

Le ciment doit avoir toutes les qualités pour une utilisation banale .

Le processus industriel et les produits doivent être compatibles avec l'environnement.

Les cendres d'incinérateurs peuvent contenir des chlorures en quantités très variables et des substances toxiques, ce qui rend difficile le problème de leur traitement performant. La fabrication d'un écociment doit respecter des standards stricts d'émissions atmosphériques, en éliminant les oxydes d'azote et de soufre, l'acide chlorhydrique, les dioxines et d'autres substances toxiques. Le produit écociment doit être sûr lors de son utilisation, sans effets polluants directs ou indirects. Le projet de développement d'écociments a été réalisé en collaboration avec le gouvernement japonais par trois sociétés privées dont la société Taiheiyō-Cement comme leader du groupement. La société Taiheiyō-Cement possède actuellement deux usines qui produisent chacune 160 000 et 110 000 tonnes de ciment par an (Santama et Ichihara).

COMPOSITIONS CHIMIQUES DES CIMENTS

La composition moyenne des principaux déchets utilisés dans la fabrication des écociments est donnée dans le tableau 1. Le tableau 2 indique la formulation moyenne des mélanges de matières premières utilisés pour la fabrication des deux types d'écociments.

L'utilisation de cendres d'incinération en substitution de plus de 50 % des matières premières conduit généralement

à une augmentation du contenu en Cl, Na₂O, K₂O, P₂O₅ et Al₂O₃ dans le mélange initial. En considérant cet apport particulier, les deux types d'écociments proposés sont obtenus par des dosages spécifiques.

Les compositions chimiques et minérales des deux ciments sont indiquées dans le tableau 3.

Ecociment de type Portland

Ce ciment est composé des mêmes minéraux que le ciment Portland normal : C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF. Les chlorures sont vaporisés lors du procédé de clinkérisation, combinés avec les alcalins et sont réduits à moins de 0,1 %. Le contenu de C₃A est généralement plus élevé que dans le CPA à cause de l'utilisation des cendres d'incinérateur qui contiennent 10 à 20 % d'Al₂O₃. Dans le procédé, le contenu de C₃A est contrôlé en ajustant le contenu de Fe₂O₃ pour obtenir la forme C₄AF. Finalement, les propriétés physiques du ciment obtenu sont semblables à celles du CPA.

Ecociment à durcissement rapide

Ce type de ciment est conçu pour tirer avantage des chlorures présents dans les cendres d'incinération afin d'obtenir un ciment à durcissement rapide. Le Cl réagit avec l'aluminate de calcium formant le chloroaluminate de Ca (C₁₁A₇CaCl₂) à la place du C₃A. Le complexe C₁₁A₇-CaCl₂ contribue au durcissement rapide. Pendant la clinkérisation, les chlorures se vaporisent avec les alcalins, de la même façon que pour l'éco-ciment précédent. Donc, pour assurer la réserve de chlorures nécessaires à la formation de C₁₁A₇

Tableau 1 : Compositions chimiques des déchets entrant dans la fabrication des écociments (pourcentages massiques) :

		perte au feu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ZnO	CuO	PbO	MnO	Cr ₂ O ₃
MIOM	Maximum	15	45	21	20	40	5	2.5	4	4	5	5	4	2	2	1	0.5	0.3
	Moyenne	5	35	15	11	22	3	1.5	2	2	3	2	2	1	0.5	0	0	0
	Minimum	2	24	8	2	20	2	1	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0
Cendres volantes	Maximum	24	32	16	8	60	5	4	7	30	12	12	3	5	2	1	0.5	0.3
	Moyenne	9	16	8	3	36	3	1	4	17	4	5	1	1	1	0,3	0.1	0.1
	Minimum	3	1	1	0	8	1	0	2	8	1	2	0	0	0	0	0	0
Boues d'épuration	Maximum	95	51	40	35	50	10	2	3	5	8	7	40	0	0	0	0	1
	Moyenne	80	35	19	10	20	3	0	0,5	1,5	2	1	8	0	0	0	0	0
	Minimum	55	27	8	5	3	1	0	0	0	0,5	0,5	5	0	0	0	0	0

Tableau 2 : Recette typique de fabrication des clinkers

Type du ciment	Cendres volantes	Calcaire	Argile	Ferrite	Alumine
ciment Portland	58,20 %	40 %	1,30 %	0,50 %	0 %
à durcissement rapide	52,20 %	45 %	2,20 %	0,30 %	0,3 %

Tableau 3 : Composition chimique et minérale des écociments (pourcentages massiques)

	Perte au feu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₁ A ₇ CaCl ₂	C ₄ AF	CaSO ₄
Ecociment type "Portland"	0,6	19,1	8,1	4,5	62,7	0,04	0,05	0	50	10	15	0	14	7,7
Ecociment type durcissement rapide	0,.	15,5	11,0	1,9	58,5	1	0,6	0	50	7	0	20	6	15
CPA "classique"	0,6	22,2	5,1	3,0	63,8	0	0,3	0,2	46	29	8	0	10	3,4

CaCl_2 les matières premières doivent avoir un excès en Cl par rapport aux alcalins et l'excès doit être maîtrisé pour assurer la formation des chloro-aluminates souhaités. Le contenu de chlorures dans le produit final est approximativement de 1 %. La performance de ce ciment est similaire à un ciment classique à durcissement rapide, qui développe cette capacité grâce au $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2$.

PROCÉDÉS INDUSTRIELS DE FABRICATION DES ÉCOCIMENTS

Les procédés de fabrication sont pratiquement identiques à ceux employés pour la production du ciment Portland :

- préparation des matières premières,
- processus de clinkérisation
- processus de broyage/conditionnement.

Les cendres d'incinération contiennent généralement des métaux lourds (Pb, Zn, Cu, As). Pour récupérer ces métaux de la poussière de four, un processus de récupération des métaux est ajouté à la chaîne de production de ciment. Le cuivre, le plomb et les autres composants métalliques récupérés sont envoyés vers des installations métallurgiques adaptées (hauts-fourneaux) pour raffinage.

Ainsi, la fabrication de l'écociment s'avère un système de recyclage complet pour les résidus des procédés thermiques mis en œuvre.

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Le Tableau 4 montre la composition chimique moyenne des matières premières pour la fabrication des deux types de ciment.

L'utilisation de déchets dans la fabrication d'un écociment implique des précautions particulières. Les compositions chimiques des cendres d'incinération présentent généralement des différences importantes selon leur origine. Par conséquent, pour homogénéiser les matières premières à un niveau de variation acceptable, le procédé de préparation de matières premières doit être équipé d'un homogénéisateur de cendres, d'une alimentation en chaux et d'argile ainsi que d'un système performant d'analyse en temps réel (analyseur de fluorescence X). Les alcalins (Na_2O , K_2O) et des métaux (comme Pb, Zn, Cu, As, Hg) se vaporisent sous la forme de chlorures. Le contenu en chlore doit être suffisant par rapport au contenu en métaux (alcalins et autres) vaporisés lors du processus de clinkérisation.

Pour l'écociment de type Portland, le contenu en chlore dans les matières premières doit être équivalent à la somme des alcalins et des composants métalliques. Si l'alcalinité dans la matière première est insuffisante par rapport au contenu en Cl, on ajoute par exemple du carbonate de sodium.

Pour la fabrication de l'écociment à durcissement rapide, après la vaporisation de la plupart des chlorures avec les alcalins pendant le processus d'agglomération, l'excès de Cl forme du chloroaluminate de Ca ($\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaCl}_2$). Il est important de maintenir une quantité constante d' Al_2O_3 dans les matières premières égale à environ 10 % pour que la quantité de $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaCl}_2$ obtenue dans le clinker reste constante. Si la quantité de chlorures est insuffisante par rapport aux alcalins, un supplément de chlorure de calcium est ajouté.

PROCESSUS DE CLINKÉRISSATION

Les mélanges de matières premières sont chauffés à 1 350°C, température inférieure à la température habituelle de cuisson du CPA (1 450°C). Ceci est rendu possible par le contenu plus important en élément chlore dans les matières premières.

Les dioxines qui sont éventuellement contenues dans les résidus d'incinération qui alimentent le four sont complètement décomposées au-delà de 800°C. Cependant, une attention particulière doit être apportée au processus de refroidissement des fumées s'échappant du four : elles doivent être rapidement refroidies en dessous de 250°C pour empêcher le processus de recombinaison des dioxines à 250-300°C.

Des métaux lourds comme Pb, Zn, Cu, aussi bien que des alcalins (Na_2O , K_2O) se vaporisent sous la forme de chlorures aux températures comprises entre 800 et 1 300°C degrés, puis se condensent et précipitent vers 1 000°C. Le préchauffage des suspensions doit être évité car les condensations de chlorures peuvent causer l'encrassement des cyclones. Les chlorures, contenus dans le gaz sortant du four sont refroidis dans les tours de refroidissement puis captés dans les systèmes de filtration des gaz. Les poussières ainsi retenues sont envoyées vers le procédé de recyclage du métal.

PROCESSUS DE BROUAGE/CONDITIONNEMENT

Après le processus de clinkérisation réalisé dans le four, le clinker est envoyé vers le processus de conditionnement. Pour la fabrication des ciments Portland le clinker sortant du four est mélangé avec un complément de gypse, puis moulu. Le gypse est déshydraté (totalement ou partiellement) pendant le broyage et contrôle la vitesse de prise du ciment

Tableau 4 : Composition chimique des matières premières (pourcentages massiques)

	Perte au feu	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Cl	Na_2O	K_2O	Total
Type ciment Portland	30,1	13,0	5,8	6,4	42,5	2,1	2,0	0,7	99,6
Type durcissement rapide	29,4	12,3	7,7	1,8	41,9	2,3	1,3	0,9	99,5

riche en C_3A . Le contenu en SO_3 dans l'écociment de type Portland doit être égal à 3,5-4 %, un peu plus élevé que pour le CPA à cause de la valeur élevée du C_3A .

Pour l'écociment à durcissement rapide, le clinker reçoit un complément de 1 % en Na_2SO_4 (pas de gypse). On ajoute ensuite de l'anhydrite pour obtenir dans le ciment un ratio molaire Al_2O_3/SO_3 de 1-1,2. Le Na_2SO_4 contrôle le temps de prise du ciment à durcissement rapide car il favorise la formation de l'ettringite qui apporte une bonne résistance mécanique.

RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX

Les cendres d'incinération d'ordures ménagères contiennent généralement une petite quantité de métaux lourds (tableau 1). Parmi eux, le Cr et Zn sont inclus dans les minéraux du clinker, tandis que le Pb, Cu et Cd et quelques autres métaux lourds se vaporisent et sont piégés dans les poussières du four sous forme de chlorures. Dans le Tableau 5 est présentée la répartition entre ces deux formes des métaux. Les poussières sortant du four sont collectées dans le système de filtration des gaz : les métaux, essentiellement sous forme de chlorures, sont traités dans un procédé hydrométallurgique de récupération du métal. Les sulfates riches en plomb sont précipités avec une solution d'acide sulfurique. Après une séparation solide-liquide, de l'hydroxyde de sodium et de l'hydrogénosulfide de sodium sont ajoutés au filtrat en contrôlant le pH et le potentiel d'oxydo-réduction. Les sulfures riches en cuivre précipitent et sont séparés du liquide en deux phases solides : une phase riche en Pb et une autre riche en Cu, qui sont envoyées aux fours pour récupérer des métaux. La composition chimique des différents précipités est présentée dans le tableau 6. Les produits finaux de la récupération des métaux sont comparables en qualité à ceux de minerais naturels.

CARACTÉRISATION ET PROPRIÉTÉS DES ÉCOICIMENTS

Caractérisation microscopique

Les deux clinkers ont été étudiés à l'échelle microscopique. L'écociment de type Portland présente les mêmes caractéristiques qu'un CPA.

L'observation par microscopie électronique à réflexion d'une section polie a montré que la matrice du clinker d'écociment du type à durcissement rapide est majoritairement constituée de C_3S , C_2S , $C_{11}A_7-CaCl_2$ et C_4AF . L'alite de ce type d'écociment est une phase monoclinique et montre une forme automorphe. La taille moyenne est d'environ $30\mu m$. La bélite présente le même type de cristallisation et sa taille moyenne est d'environ $15\mu m$. Le chlorure forme du $C_{11}A_7-CaCl_2$ qui génère ensuite l'alite.

Hydratation des écociments

L'écociment de type Portland contient une plus grande quantité de C_3A que le CPA, ce qui entraîne une phase initiale de son hydratation plus exothermique. Immédiatement après l'ajout de l'eau au ciment, la forme C_3A se combine avec le gypse semi-hydraté et forme l'ettringite ($C_3A-3CaSO_4-32H_2O$). L'hydratation entre ensuite dans la période d'induction, identique à celle du CPA. Le gypse est rapidement consommé, formant le monosulfaluminat hydraté ($C_3A-3CaSO_4-12H_2O$), car la quantité de gypse n'est pas suffisante pour former l'ettringite avec C_3A . Deux heures après le mélange avec l'eau, l'hydratation de l'alite contenue dans le ciment commence de la même manière que pour un CPA. Pour l'écociment à durcissement rapide : la phase $C_{11}A_7-CaCl_2$ commence à former de l'ettringite avec l'anhydrite immédiatement après que le ciment soit mélangé à l'eau. En même temps, le chlore réagit pour former une petite quantité de sel de Friedel. Une heure après, commence l'hydratation de l'alite. Après cela, la densité de la matrice aug-

Tableau 5 : Distribution des métaux dans le procédé de clinkérisation :

		unité	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Hg	As	F
Matières premières	concentration	mg/kg	490	1340	1250	2,5	70	0,8	12,3	26,8
	distribution	%	100	100	100	100	100	100	100	100
Clinker	concentration	mg/kg	14	1838	821	0,07	100	0,02	17,5	26,8
	distribution	%	2	96	46	2	100	2	100	100
Poussières de four	concentration	mg/kg	1455	1624	20455	72,9	0	23,2	0	0
	distribution	%	98	4	54	98	0	98	0	0

Tableau 6 : Composition chimique des produits riches en Pb et Cu :

	unité	Pb	Zn	Cu	Fe	Cd	Hg	As
Poussières de four	mg/kg	1,53	0,08	1,91	0,01	98	12,2	0,2
	(distribution) %	100	100	100	100	100	100	100
Produit riche Pb	mg/kg	32,13	0,02	0,52	0,26	98	2,7	2
	(distribution) %	97,9	1,2	1,5	99,3	100	99,3	100
Produit riche Cu	mg/kg	0,90	2,21	52,15	0,04	0	2,3	0
	(distribution) %	2,1	98,2	98,5	10,6	0	0,7	0

mente par formation des hydrates de silicate de calcium (CSH), obtenue par l'hydratation de l'alite et de bélite, en remplissant les espaces libres situées entre les cristaux d'ettringite. A la fin du processus, le ciment durci contient des hydrates, principalement le CSH, de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de l'ettringite et du monosulfoaluminate hydraté.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les principales propriétés physiques des deux ciments sont présentées dans le tableau 7.

L'écociment de type Portland possède pratiquement les mêmes propriétés physiques que le CPA.

L'écociment à durcissement rapide présente un temps de prise très court et un développement rapide de la résistance. Le phénomène s'explique principalement par l'hydratation rapide du chloroaluminate de calcium et la formation de l'ettringite. L'utilisation d'un retardateur de prise, comme l'acide citrique ou des additifs appropriés comme des scories de haut fourneau peut permettre de prolonger le temps de prise.

QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE DES ÉCOCIMENTS

Tableau 7 : Propriétés physiques des écociments

unité	Masse volumique g/cm ³	Temps de prise		Résistances mécaniques					
		heure, minute		MPa					
		Début	Fin	3 h	6 h	1 jours	3 jours	7 jours	28 jours
Type ciment portland	3,19	2:00	4:30	-	-	9	22	37	53
Type durcissement rapide	3,13	0:09	0:13	10	16	23	30	38	46
CPA classique	3,17	2:22	3:20	-	-	11	27	43	59

La qualité environnementale de ces nouveaux produits doit être rigoureusement attestée, tant au niveau de leur fabrication que de leur utilisation.

Effluents de fabrication

La pollution des eaux usées par des métaux lourds est sévèrement contrôlée et limitée, au Japon, par la réglementation sur l'eau. Le tableau 8 rend compte des analyses des métaux dans l'effluent aqueux issu du procédé de fabrication, qui sont toujours largement inférieurs aux seuils réglementaires. L'effluent aqueux contient aussi du NaCl et du KCl, à une concentration équivalente à celle de l'eau de mer. Il peut

Tableau 8 : Resultat d'analyse de l'effluent aqueux

	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	As
Effluent	0,01mg/l	0,48mg/l	0,38mg/l	0,01mg/l	0,0005mg/l	0,01mg/l
Norme d'émission	<0,1mg/l	<5mg/l	<3mg/l	<0,1mg/l	<0,0005mg/l	<0,1mg/l

Tableau 9 : Resultat d'analyse de l'effluent gazeux

	NOx	SOx	HCl	Dioxines	Poussières
Resultat d'analyse	<100ppm	<0,23Nm ³ /h	<32mg/m ³ N	0,05ng-TEQ/m ³ N	0,001g/m ³ N
Norme d'émission	250ppm	<5mg/l	700mg/m ³ N	0,1ng-TEQ/m ³ N	0,08g/m ³ N

être rejeté à la mer ou traité dans une station d'épuration.

Les gaz rejetés par les installations de fabrication doivent satisfaire aux normes en vigueur. Les cendres d'incinération utilisées comme matières premières contiennent souvent de très petites quantités de dioxines. Celles-ci sont décomposées lorsqu'elles sont chauffées à plus de 1 350°C dans le four. Pour empêcher leur recombinaison les gaz doivent être refroidis rapidement au-dessous de 250°C. Les SOx et le HCl sont combinés avec la chaux pendant la formation du clinker et se trouvent donc piégés dans le clinker. Dans le tableau 9 nous présentons les caractéristiques des gaz d'émission recueillis dans l'installation industrielle. Les résultats, notamment pour le contenu en dioxines et autres substances toxiques, sont en accord avec la réglementation japonaise sur l'air.

Tests de lixiviation

Les tests de lixiviation permettent de caractériser la bonne immobilisation des métaux contenus à l'état de traces dans les produits à base de ciments. Des éprouvettes solides de mortiers élaborés avec les deux ciments ont été soumises aux procédures réglementaires de lixiviation élaborées par l'Agence japonaise de protection de l'environnement (JEPA). Les résultats des tests de lixiviation pour les métaux lourds sont inférieurs aux limites de détection. Les éprouvettes à base d'écociment à durcissement rapide présentent un certain relargage en chlorures, mais les concentrations restent inférieures au seuil imposé par la réglementation japonaise pour l'eau potable.

Les matériaux réalisés avec les deux ciments présentent donc une qualité environnementale satisfaisante.

Les matériaux réalisés avec les deux ciments présentent donc une qualité environnementale satisfaisante.

CONCLUSION

L'industrie japonaise produit aujourd'hui couramment des ciments où plus de la moitié de la matière première est composée de déchets. Ces produits sont banalisés, dans le sens où ils présentent les mêmes propriétés d'usage que leurs homologues classiques et qu'ils n'exigent aucune précaution particulière lors de leur mise en œuvre.

Le gain environnemental est double : économies de matières premières et exutoire pour des déchets dont la gestion au Japon pose de graves problèmes. Ces nouveaux ciments méritent certainement leur appellation d'écociments.

* Takao Tanosaki, Hiroki Fujii, Shigeru Yokoyama, Takashi Shimoda and Hiroshi Obana

Taiheiyō-cement.corporation, 2-4-2 Ohsaku Sakura 285-0802 Japon