

CENDRES VOLANTES ISSUES DE L'INCINÉRATION DES DÉCHETS SOLIDES D'UNE PAPETERIE CARACTÉRISATION, LIXIVIATION ET VALORISATION

Ahmed Mazouak*, Patrick Sharrock**, Farida Guendouz***, Moad Morarech****, Amina Azmani*

* Laboratoire de chimie physique, Dept. de chimie, FS de Tétouan (Maroc), ** Laboratoire de chimie de l'environnement, UPS de Toulouse

*** Laboratoire de l'environnement, FST de Tanger (Maroc), **** Communauté urbaine de Tétouan

À la Safripac*, l'utilisation des vieux papiers comme matière première pour fabriquer du papier engendre des quantités importantes de déchets solides. L'incinération de ces déchets semble être la filière de traitement qui répond le mieux aux critères de réduction de volume et d'hygiénisation, puisque les déchets sont complètement minéralisés.

La caractérisation générale des cendres volantes issues de l'incinération des déchets solides étudiés, a permis leur insertion dans l'industrie de matériaux de construction.

L'incorporation des cendres permet : de diminuer la quantité d'eau de gâchage, d'augmenter l'homogénéité et la compacité du béton et d'améliorer sa mise en place. Ces cendres agissant par leur finesse, leur forme, leur état de surface et leur faible masse volumique, améliorent les résistances mécaniques des bétons.

In Safripac, the use of waste paper as raw material to make paper produce important quantity of solid waste. The issues of solid waste in the paper industry has become not only an environmental concern, but also an economic one for many industries.

In many cases incineration is the method to be preferred for the disposal of solid waste, and interest in this method is expected to increase. Ashes are unavoidable inorganic residues from incineration.

Fresh ash from solid waste may contain up to 20 % lime (CaO). A rather natural way to dispose of these ashes is to use them as a complete or partial substitute for lime in construction materials.

The incorporation of ashes allows : to decrease the quantity of mixing water, to increase the homogeneity and the compactness of the concrete and to improve its installation.

These ashes acting by their smoothness, their form, their surface quality and their low density, improve the mechanical resistances of the concretes.

(*) Société africaine de financement et de réalisation industrielle des papiers et cartons.

INTRODUCTION

Pendant très longtemps, la mise en décharge a été la solution la plus économique et la plus simple pour se débarrasser des déchets. Cependant l'augmentation des quantités à stocker, la pollution importante de certains sites et l'épuisement des sites naturels dans les zones urbaines ont amené les pouvoirs publics à rechercher d'autres solutions.

Actuellement, la notion d'élimination des déchets est remplacée par les applications suivantes : recyclage, réutilisation et valorisation. Les producteurs de déchets sont donc amenés à trouver des débouchés afin de valoriser leurs déchets non ultimes. Suivant la nature des déchets, plusieurs types de valorisations sont envisageables. On distingue en particulier : le recyclage (papiers et cartons, PVC, verres...) ; le compostage ; la méthanisation et l'incinération. Ces solutions ne permettent pas de supprimer totalement la mise en décharge. En effet, le compostage et la méthanisation ne permettent pas de traiter la totalité des déchets, les refus du tri sélectif doivent encore être éliminés et l'incinération produit des résidus polluants qu'il faut entreposer en centre de stockage. Une utilisation optimale des différentes techniques de valorisation devrait permettre d'extraire au mieux les « richesses » des déchets. À la fin de la chaîne de valorisation, il ne devrait plus rester que des déchets ultimes inutilisables qu'il faudra stocker dans les meilleures conditions.

Pour les déchets solides de Safripac, nous avons étudié leur incorporation – à l'état brut et après incinération – dans le processus de la fabrication des bétons. Malgré les bons résultats obtenus^[1,9], reste à développer l'évaluation des propriétés à long terme des bétons contenant ces déchets, notamment leur durabilité et leur impact sur la santé et l'environnement.

De nombreuses recherches sont menées afin de mettre au point des essais de lixiviation destinés à évaluer la durée de vie des bétons dégradés par l'eau pure^[2]. La détermination des quantités de polluants relargués à long terme permettra d'évaluer leur impact sur l'environnement^[3,4].

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Cendres volantes de Safripac

Les cendres volantes utilisées sont issues de l'incinération des déchets solides de Safripac. L'incinération de ces déchets dans un four spécifique, permet une réduction très importante de volume.

Avant la réalisation des essais, une masse identique de chaque échantillon est prélevée, puis les cendres volantes sont tamisées à 630 µm et soigneusement homogénéisées. Le tamisage a pour but d'éliminer les particules de grosses dimensions, très légères, constituées essentiellement d'imbrûlés qui présentent environ 5 % de la masse des cendres volantes.

Ciment

Le type de ciment utilisé (noté C), a une faible teneur en aluminate tricalcique ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$).

Sable

Le sable utilisé pour la fabrication des différents échantillons étudiés est le sable de référence conforme à la norme NF EN 196-1 [5].

Afin de caractériser les cendres volantes étudiées et de suivre leurs évolutions dans les bétons fabriqués, nous avons procédé à des observations au microscope électronique à balayage (MEB avec des dimensions approximatives : 500 x 400 µm), l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) avec une longueur d'onde = 1,5405 nm dans un domaine d'angle 2 compris entre 5° et 45°, analyses par absorption atomique et analyses par chromatographie ionique, sans oublier d'autres analyses complémentaires comme :

- porosité et surface spécifique,
- densité apparente et réelle,
- analyse granulométrique (granulométrie laser et tamisage)
- analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation des cendres volantes

Caractérisation physique

La figure suivante présente la courbe granulométrique des

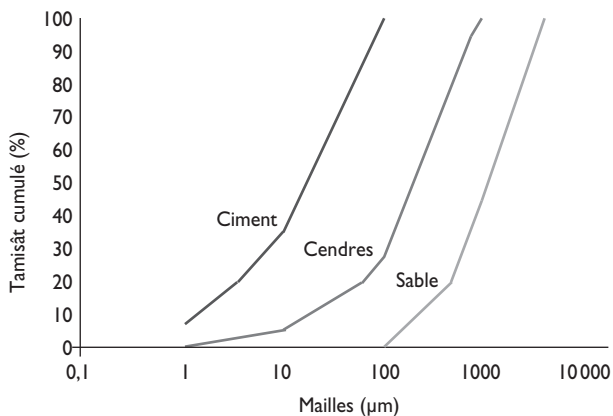


Figure 1 : Courbes granulométriques des cendres volantes, du ciment et du sable

cendres volantes étudiées ; la courbe granulométrique du ciment (déterminée par granulométrie laser), ainsi que celle du sable employé pour la fabrication des bétons (déterminée par tamisage) sont également présentées à titre de comparaison.

On observe que la courbe granulométrique des cendres volantes de Safripac est intermédiaire entre celle du ciment et celle du sable. Elle est également plus étalée que celles des deux autres matériaux, de 1 à 600 µm environ.

Pour compléter la caractérisation physique des cendres volantes étudiées, le tableau n°1 résume les autres résultats obtenus.

Tableau 1 : Caractérisation des cendres volantes de Safripac

Caractéristiques	Cendres volantes de Safripac
Densité Apparente (g/cm ³)	2,8 + 0,1
Densité Réelle (g/cm ³)	2,493 + 0,005
Surface Spécifique (m ² /g)	5,4815
D(4,3) éthanol (µm)	9,661
D(4,3) sec (µm)	85,203
D50 éthanol (µm)	0,56
d50 sec (µm)	0,44

La densité réelle (d_r) est plus faible que la densité apparente (d_{app}), ce qui semble un résultat tout à fait normal.

Pour la surface spécifique, nous avons une surface assez importante ce qui confirme les résultats de la distribution granulométrique. Plus le diamètre D(4,3) est petit plus la surface et le volume des particules qui composent la poudre seront petits. Pour une même masse m de poudre (cendres) on aura un plus grand nombre de particules et donc une surface d'échange plus importante. Enfin, l'analyse granulométrique montre une diminution du D(4,3) lorsque l'analyse est faite en milieu liquide. Ceci nous indique donc que les particules ont une tendance à l'agglomération d'autant plus faible que le milieu est humide.

Composition chimique

Le tableau n°2 présente la composition chimique de sous-produits minéralisés obtenus après incinération.

Tableau 2 : Composition chimique des cendres volantes de Safripac

Composé	Teneur (%)	Métaux lourds	Teneur (mg/Kg)
Perte au feu	4-4,5	Zn	5500
SiO ₂	31,1-141	Pb	670
Al ₂ O ₃	10-18	Cu	6900
CaO	14-20,5	Cr	21
Phosphore P ₂ O ₅	9-18,7	Cd	25
Chlorure	3,7- 5,5	As	< 5
SO ₃	0,68-2,7	Se	< 2

Les composés majeurs des cendres volantes considérées sont la silice, la chaux et l'alumine. Leur perte au feu n'est pas assez élevée. De plus, les cendres volantes contiennent des teneurs importantes en phosphore et en chlorures. Les métaux lourds les plus abondants sont le cuivre et le zinc,

la quantité totale de métaux lourds représente environ 1,5 % de la masse des cendres. Plus précisément, le caractère silico-alumineux des cendres étudiées leur confère des propriétés pouzzolaniques, recherchées dans la fabrication des bétons.

Composition minéralogique par diffraction des Rayons X

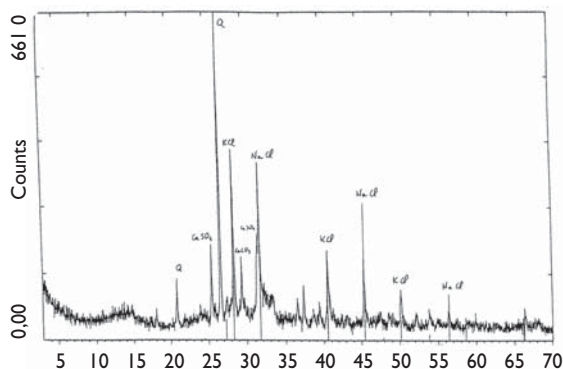


Figure n°2 : Diagramme DRX des cendres volantes de Safripac

Le tableau n°3 regroupe les principaux composés cristallins identifiés dans les cendres volantes étudiées au cours de cette analyse.

Tableau 3 : Principaux composés identifiés en DRX dans les cendres de Safripac (les quantités des différents composés ont été estimées à partir de la hauteur de leurs pics respectifs)		
Composé	Formule	Quantité
Quartz	SiO ₂	XXXXX
Halite	NaCl	XXX
Sylvite	KCl	XXX
Anhydrite	CaSO ₄	XX
Chaux vive	CaO	X
Calcite	CaCO ₃	X

Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Les figures n°3 et 4 présentent les différentes observations des cendres volantes étudiées au MEB. Ces observations sont notées respectivement CV1 et CV2.

On observe que ces cendres présentent des formes très

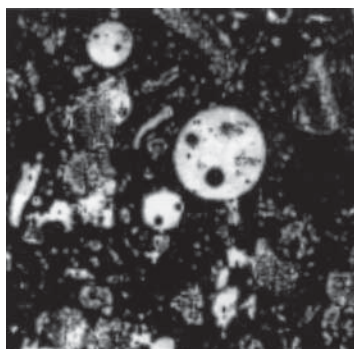


Figure 3 : Observation CV1 au MEB des cendres volantes étudiées

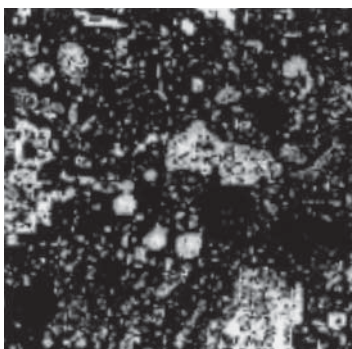


Figure 4 : Observation CV2 au MEB des cendres volantes étudiées

variables, contrairement à certaines cendres provenant des centrales thermiques à charbon qui se présentent toutes sous forme de particules sphériques. Certaines particules sont sphériques (pleines ou creuses) avec une fraction assez importante qui se présente sous forme vitreuse. On observe également des particules allongées, anguleuses, très poreuses et des agglomérats de particules frittées.

Afin d'évaluer la réactivité des différentes phases des cendres volantes identifiées aux étapes précédentes, plusieurs lavages ont été réalisés. Tous les lavages ont été réalisés dans l'eau déminéralisée.

A l'issue d'un lavage^[6], les cendres lavées ont été récupérées par filtration sur une pierre poreuse, puis séchées à 105°C. Des observations au Microscope électronique à balayage (MEB) ont ensuite été réalisées sur les cendres lavées.

La figure n°5 présente une observation au MEB après analyse d'image du résidu solide récupéré au cours du lavage (observation CVL).

Le grossissement est identique à celui utilisé pour les observations précédentes. On observe une diminution de la taille des cendres volantes due au lavage.

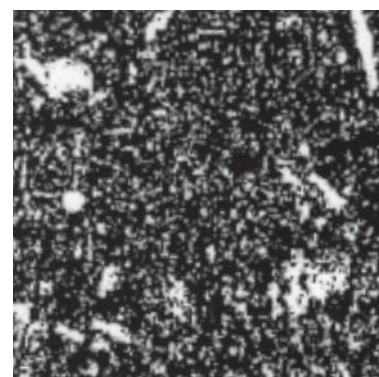


Figure 5 : Observation CVL au MEB des cendres volantes

Caractérisation des mortiers contenant des cendres volantes

Les compositions des mortiers dérivent toutes de la composition du mortier normalisé défini par la norme NF EN 196-1^[5]. Les cendres volantes ont été incorporées dans ces mortiers en remplacement d'une fraction du sable. Tous les autres constituants restant inchangés par rapport au mortier de référence. Le tableau n°4 présente les compositions des cinq mortiers utilisés

Temps de prise

Les temps de début et de fin de prise des mortiers M0, M5, M10, M15 et M20 ont été déterminés conformément à la norme NF P 18-356^[7]. Deux mesures ont été réalisées pour chaque composition de mortier. La figure n°6 présente les résultats obtenus.

L'incorporation de cendres dans les mortiers utilisés (en grammes)

Mortier	Ciment (g)	Eau (g)	Cendres (g)	Sable (g)	Rapport E/C
M0	50	25	0	150	0,5
M5	50	25	7,5	142,5	0,5
M10	50	25	15	135	0,5
M15	50	25	22,5	127,5	0,5
M20	50	25	30	120	0,5

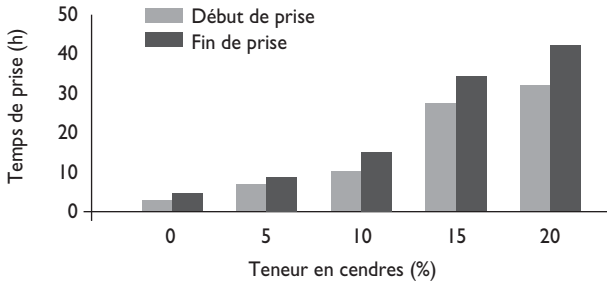


Figure 6 : Temps de début et de fin de prise des mortiers M0, M5, M10, M15 et M20

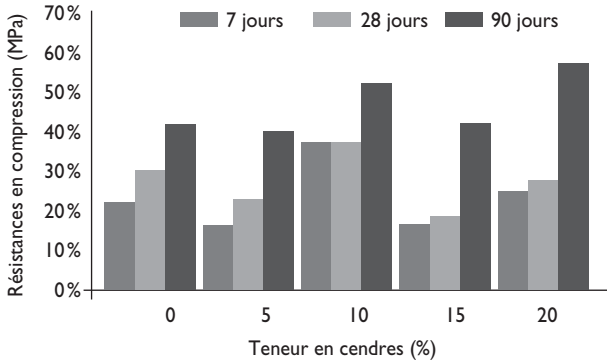


Figure 7 : Résistances en compression à 7, 28 et 90 jours de mortiers M0, M5, M10, M15 et M20

plus abondants des cendres employées, ce qui explique certainement les retards de prise observés.

Caractéristiques des mortiers durcis

Essais mécaniques

Des éprouvettes de dimensions 2,5 x 2,5 x 10 cm ont été mises en place à la table à chocs (Andilog ; liée à un logiciel « Caligraphe ») pour la détermination des résistances mécaniques des mortiers M0, M5, M10, M15 et M20.

Après une mise en place, les moules ont été conservés en sacs étanches jusqu'au démoulage (environ deux jours et demi à trois jours). Après démoulage, les éprouvettes ont à nouveau été mises en sacs étanches et conservées à 20°C jusqu'à la réalisation des essais. Les résistances en compression et en traction ont été déterminées aux échéances suivantes : 7, 28 et 90 jours.

La figure n°7 présente les résistances en compression des mortiers M0, M5, M10, M15 et M20 à 7, 28 et 90 jours.

Il apparaît de manière générale sur cette figure que la résistance en compression des mortiers présente un optimum pour une teneur en cendres d'environ 10 %, résultats identiques à ceux obtenus lors de nos essais à Cotamac^[9].

La résistance augmente lorsque la teneur en cendres varie de 0 à 10 %, elle diminue ensuite. A 90 jours, le mortier M10 présente une résistance d'environ 15 % supérieure à celle du mortier témoin M0.

En revanche, la résistance du mortier M20 est environ 5 % inférieure. La résistance des mortiers contenant des cendres étudiées augmente avec l'âge jusqu'à 90 jours, mais les augmentations de résistances dues à la présence des cendres sont principalement obtenues au jeune âge (7 jours).

Comme étude complémentaire, nous avons essayé de voir l'influence de la fraction soluble des cendres de papeterie sur la résistance des mortiers. Il s'agit de laver sous agitation 100 g de cendres avec 10 fois leur poids d'eau déminéralisée pendant 3 fois 16 heures successives. La suspension est filtrée à 0,45 µm^[9]. Les cendres lavées (mortier M*10) ont été incorporées à la place des cendres brutes (M10). Trois compositions ont été étudiées : M10 ; M*10 et mortier M*0 dans lequel l'eau de gâchage a été remplacée par la solution de lavage des cendres.

La figure n°8 représente l'analyse thermogravimétrique des sels de lavage des cendres étudiées.

Les sels obtenus sont majoritairement la halite et le sylvite comme le montre l'analyse en ATG, ces résultats coïncident avec ceux obtenus avec l'analyse par diffraction des rayons X.

D'autre part, le tableau n°5 regroupe les résultats de la résistance en compression à 28 jours pour M*0, M10 et M*10.

Le tableau n°5 montre que l'incorporation de cendres lavées (dans le mortier M*10) à la place des cendres brutes (mortier M10) entraîne une chute de résistance d'environ 20 %. Par contre l'incorporation d'eau de lavage des cendres (mortier M*0) entraîne une augmentation de résistance d'environ 35 % par rapport au mortier M10.

L'incorporation des cendres dans les mortiers fournit un gain de résistance mécanique à moyen terme (entre 28 et 90

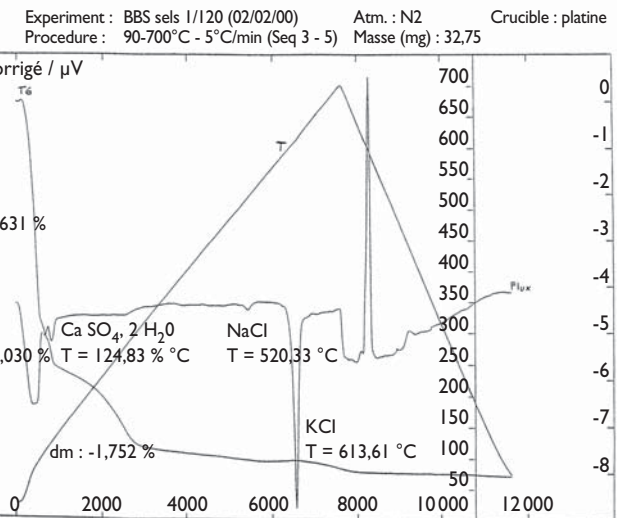


Figure n°8 : ATG des sels de lavage des cendres de Safripac avec un rapport cendres/eau de 1/20

jours).

jours) avec un optimum de 10 % de cendres.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer ces résultats.

Tout d'abord, les augmentations de résistance à 7 jours dues à la présence des cendres ne sont pas imputables aux propriétés pouzzoloniques éventuelles de ces déchets. En effet, les réactions pouzzoloniques sont lentes et leur influence ne se fait sentir qu'à des échéances de temps plus importantes (typiquement entre 28 et 90 jours). Or les gains de résistance sont importants à 7 jours, et la présence de cendres fait chuter les résistances à long terme (>90 jours) des mortiers. Les essais réalisés avec de l'eau de lavage (mortier M*0) montrent que la fraction soluble des cendres permet une augmentation importante des résistances en compression. La présence d'une quantité importante de chlorure dans l'eau de lavage des cendres est certainement à l'origine de ces augmentations de résistance. Les chlorures sont, en effet, des accélérateurs de durcissement bien connus.

La fraction non soluble (ou faiblement soluble) des cendres semble avoir au contraire un effet défavorable sur les résistances en compression. En effet, la résistance en compression du mortier M10 est plus faible que celle du mortier M*0 (réalisé avec l'eau de lavage des cendres). La quantité des chlorures contenus dans ces deux mortiers est pourtant très proche puisque le lavage entraîne une extraction quasiment totale des chlorures. Par ailleurs, la résistance en compression du mortier contenant 10 % de cendres lavées est inférieure à celle du mortier M10. Notre étude ne permet pas d'expliquer de façon catégorique l'influence de la fraction non soluble des cendres sur les chutes de résistances en compression. L'une des explications que nous pouvons cependant avancer c'est que les particules de ces cendres pourraient constituer des points faibles dans les mortiers. Kessler et al^[10] ont en effet montré grâce à une étude au MEB de pâte de ciment contenant des cendres que la liaison pâte de ciment/cendres semblait être faible.

La concurrence entre l'effet positif des chlorures et l'effet négatif de la fraction non soluble pourrait expliquer l'optimum de résistance obtenu pour une teneur en cendres égale à 10 %.

Au-delà de 10 % de cendres, l'effet négatif de la fraction non soluble pourrait être prépondérant et entraîner la diminution des résistances mécaniques.

On pourrait également attribuer les augmentations de résistance à une absorption d'eau par les cendres au cours du gâchage.

Enfin, certains constituants des cendres étudiées sont des espèces agressives pour les bétons (sulfates et alcalins en particulier) et pourraient provoquer des dégradations dans les mortiers. Toutefois, il est surprenant que ces chutes de résistance interviennent à long terme lorsqu'on travaille dans des conditions de conservation non agressives (20°C en sacs étanches).

CONCLUSION

Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de cendres volantes issues de l'incinération des déchets solides de Safripac ont été étudiées. Ces cendres ont une gra-

nulométrie plus grossière et plus étalée que celle du ciment. Elles contiennent une fraction soluble importante constituée d'un pourcentage non négligeable de chlorures. Ces chlorures sont présents sous forme d'halite et de sylvite bien que la présence de chlorure de calcium soit également possible. Ces cendres contiennent également des quantités importantes de métaux lourds (environ 1,5 %) dont les plus abondants sont le cuivre et le zinc.

Cette étude a permis de proposer une composition minéralogique quantitative simplifiée de ces cendres et de montrer que leur introduction dans les bétons augmente le temps de prise. L'effet retardateur du zinc et du cuivre est sans doute à l'origine des retards de prises observés.

L'incorporation des cendres étudiées dans les mortiers, jusqu'à 10 %, augmente leur résistance à 7 j, 28 j et 90 jours. L'effet d'accélérateur de durcissement des chlorures explique sans doute ces augmentations. Au-delà de 10 %, les cendres provoquent une légère chute de résistance. Cette chute pourrait être due en partie à la faible liaison entre la pâte de ciment et les cendres.

***Ahmed Mazouak, Amina Azmani,**

Laboratoire de Chimie Physique, Dept. de Chimie, FS de Tétouan (Maroc)

****Patrick Sharrock,**

Laboratoire de Chimie de l'Environnement, UPS de Toulouse (France)

*****Farida Guendouz,**

Laboratoire de l'Environnement, FST de Tanger (Maroc)

******Moad Morarech,**

Communauté Urbaine de Tétouan

Bibliographie

- [1] I. Mazouak A., Guendouz F. (1999) *Méthodes d'essais des ciments - détermination des résistances mécaniques.*
- [2] Duval R., Hornain H. (1992). « La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives » dans *La durabilité des bétons*, Presses de l'École nationale des ponts et Chaussées, sous la direction de J. Baron et J.P. Olivier.
- [3] Imyim A., Moszkowicz P., Barna L., Sanchez F., Barna R., Méhu J. (2000) *Mise au point d'une boîte à outils de tests de lixiviation pour l'évaluation du flux de polluants émis d'un déchet solide.* Déchets, sciences et techniques, 18 (2ème trimestre) ; p. 15-23
- [4] Man-Chi Lo I., Tang C., Li X., Poon C. (2000). *Leaching and Microstructural Analysis of Cement-Based Solidified Wastes.* Environmental Science & Technology ; 34 (23) ; pp. 5038 – 5042.
- [5] NF EN 196 – 1, 1 août 1995. *Essai de résistance à la compression des ciments - détermination des résistances mécaniques.*
- [6] Afnor, (December 1992). *Essai de lixiviation des déchets.* Technical Report X31-210.
- [7] NF P18 – 356, août 1985. *Adjuvants pour bétons, mortiers et coulis – détermination du temps de prise sur mortiers.*
- [8] Webster M.T., Loehr R.C. (August 1996). *Long-Term leaching of metal from concrete products,* Journal of Environmental Engineering; pp. 714–721.
- [9] Mazouak A., Guendouz F. (1999) *Étude du traitement et de la valorisation des déchets solides de papeterie. Epuration et recyclage des eaux de rejets industriels.* Rapport d'activités ; Projet EN.97.6 R&D ; phase 6.
- [10] Kessler B., Rollet M. and Sorrentino F. (1992). *Microstructure of cement pastes as incinerator ash host.* Proceedings of the first International Symposium on cement Industry, solution to waste management, Ed. RW Piggot, Calgary (Canada), pp. 235-251.