

Physico-chemical characterization of sludge from a unit water drinking production

Caractérisation physico-chimique de boues d'unité de production d'eau potable

M. Dahhou¹, M. El Moussaouiti¹, N. Khachani², M. Assafi³, L. Ait Hsain³, S. Mostahsine³ et K. Bouqallaba⁴

¹Laboratoire de Matériaux, Nanomatériaux et Environnement, Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Agdal, Rabat, Maroc

²Laboratoire de Chimie du Solide Appliquée, Département de chimie, Faculté des Sciences, Université Mohammed V - Agdal, Rabat, Maroc

³L'Office National de l'Eau Potable,

⁴Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), UATRS, Rabat, Morocco

Abstract. Chemical composition of the Hydroxides sludge, by-product of treatment of drinking water, are composed mainly of silica and the hydroxides of aluminium, the ratio of the hydroxides of iron, calcium, potassium and magnesium fluctuate appreciably according to the periods of taking away raw waters, and could confer to the sludge interesting physico-chemical properties. The mineralogical composition of the sludge may also contain a solidifying component such as calcium silicate. The MEB observation shows an amorphous phase in the form of flakes whose geometry is badly defined and imprisoning small muscovite and quartz crystals. These observations are in correlation with principal mineral phases highlighted in the tests of diffraction of x-rays. Sludge thermal behaviour study, in particular that of the deshydroxylation and phases transformations is located in an interval of temperature ranging between 300 and 800 °C. These thermal transformations are characterised by several analytical methods (DSC, DRX and infra-red). The new crystallized phases are in various forms of solid solutions of the type (Ca, Al, Fe, K, Mg).

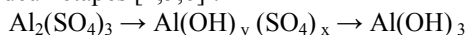
Résumé. La composition chimique des boues hydroxydes, sous-produit de la potabilisation de l'eau est constituée majoritairement d'hydroxydes d'aluminium et de silice, les hydroxydes de Fer, de calcium, de potassium et de magnésium dont le taux peut varier sensiblement selon les périodes de prélèvement des eaux brutes et peut conférer à la boue des propriétés physico-chimiques intéressantes. La composition minéralogique des boues peut également comporter un solidifiant tel que les silicates de calcium. L'observation au MEB de ces boues hydroxydes montre une phase amorphe sous forme de flocons dont la géométrie est mal définie et emprisonnant de petits

cristaux de quartz et de muscovite. Ces observations sont en corrélation avec les principales phases minérales mises en évidence dans les essais de diffraction des rayons X. L'étude du comportement thermique des boues, notamment celui de la déshydroxylation et les transformations de phases sont situées dans un intervalle de température compris entre 300 et 800°C. Ces transformations thermiques sont caractérisées par plusieurs méthodes analytiques (DSC, DRX et infrarouge). Les nouvelles phases cristallisées sont sous différentes formes de solutions solides du type (Ca, Al, Si, Fe, K, Mg).

1 Introduction

La production de l'eau destinée à la consommation humaine, génère des sous-produits que l'on rassemble souvent sous une appellation boues hydroxydes ou boues de clarification. Ce sont les boues les plus difficiles à traiter, elles contiennent généralement peu de matières dégradables, leurs volumes sont très faibles comparés aux boues urbaines générées par les stations d'épuration des eaux usées qui sont riches en matières organiques (50 à 70 %) [1]. Ces boues de clarification sont volumineuses, de consistance gélatineuse, contiennent à côté de l'hydroxyde d'alumine tous les composés que recèle la croûte terrestre dans des proportions variant avec les saisons et la nature géologique du terrain traversé par l'eau brute : argile, micro-organismes, matière organique et inorganiques [2].

L'opération de coagulation-floculation qui permet d'augmenter la taille des particules colloïdales par déstabilisation des particules en suspension puis formation des floes par absorption et agrégation, conduit à la formation des boues hydroxydes. Les particules colloïdales en solution sont chargées négativement, l'addition de coagulants cationiques conduit à la neutralisation de leurs charges répulsives les maintenant en suspension. Le sulfate d'aluminium étant le coagulant le plus utilisé, sa mise en solution se déroule en deux étapes [4,5,6] :



L'addition des réactifs de coagulation donne naissance à des hydroxydes qui sont en grande partie séparés au stade de la décantation par gravitation, par contre la filtration affine la séparation des phases solide/liquide [7]. Les boues évacuées soit pendant le lavage d'un filtre, soit pendant les extractions ou purge d'un décanteur, ont une constitution très proches, seule diffère la concentration en matière en suspension à laquelle elles se trouvent. Les boues purgées du décanteur constituent la masse de matière la plus forte (85 à 90 % des MES de l'eau floculée) par contre les eaux de lavage des filtres, importantes en volume, ne représentent qu'une masse très faible de matière en suspension [7,8]. Les eaux de rinçage des filtres sont peu chargées en matières en suspension et peuvent être renvoyées en tête de chaîne de traitement de l'eau [9].

Cependant au cours de la filière de traitement de ces boues, l'étape de décantation est la plus difficile compte tenue de la nature des boues et de leurs concentrations en matière de suspension qui varie selon les saisons. Différents types de décanteurs existent qui, selon leur architecture et leur dimensionnement, permettent d'atteindre des vitesses hydrauliques de traitement des boues variables. Les décanteurs simples ont une vitesse hydraulique de l'ordre 2,5 m/h, ces vitesses atteignent 10 à 15 m/h lorsque ces décanteurs utilisent une structure interne intégrant des éléments lamellaires. Une technique plus perfectionnée, commercialisée sous la marque ACTIFLO, consiste à mettre en œuvre des décanteurs à floes lestés par un matériau de lestage adéquat, principalement du micro sable (brevets FR 2627704 et FR 2719734) [10]. Un tel lestage des floes formés dans les décanteurs permet d'atteindre des vitesses de traitement de 50 m/h et jusqu'à 200 m/h.

A la sortie d'un décanteur, les boues sont non épaissies. Ces boues doivent donc être épaissies grâce à des épaississeurs pour atteindre une concentration de 20 à 250 g/l de MS (correspondant à un taux de siccité de 2 à 25 %),

Le but de ce travail est de trouver une issue aux milliers de tonnes de boues sous produits du processus de traitement des eaux brutes (3300 m³/jour en boues). Ces boues liquides trop riches en matière minérales, essentiellement en alumine, silice, fer et ayant une siccité minimale de 20% après séchage à l'air, peuvent être vraisemblablement valorisées comme ajout dans la fabrication de matériaux de construction à haute valeur ajoutée (Ciment alumineux, ciment fondu...) étant donné leur taux élevé en alumine. Nous nous intéressons tout d'abord dans ce travail à la caractérisation physico-chimique des boues hydroxydes.

2 Techniques et méthodes d'analyse

Les boues hydroxydes étudiées sont prélevées à la sortie de décanteur Pulsators à lit de boue de la station de décantation à une température de l'air de 8°C, température de l'eau de 14°C et un pH de 7,3. Ces boues sont laissées à décanter librement dans une colonne de verre et sont ensuite séchées à l'air libre pendant 8 jours.

Les échantillons prélevés des boues séchées à 105 °C sont soumis à différentes méthodes de caractérisation :

Blaine –mètre, marque AcmeI, type BSA1

Analyse granulométrique sur tamis d'ouvertures 32, 45, 63, 90µ.

Fluorescence X (SFX), marque AXIOS, modèle SR3000.

Diffraction de rayons X (DRX) diffractomètre type Panalytical X'Pert PRO de marque Philips.

Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier.

Microscopie électronique à balayage MEB.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), appareil DSC 121 de type marque SETARAM.

La calcination des boues se fait dans un four électrique de type marque Statop – 2SG, dans des creusets en quartz. La montée linéaire en température se fait à 5°C/minute jusqu'à une température variant de 300 à 800°C, où la calcination des boues est maintenue pour une durée de 30 minutes. A la fin de la calcination les creusets sont trempés dans un bain de glace.

3 Résultats et discussion

3.1 Prélèvement des échantillons de la boue

Les campagnes de prélèvement sont effectuées au niveau du décanteur à lit de boue et du lavage des filtres à sable de la station de traitement de l'eau une fois par mois. L'échantillon de boue collecté pendant une campagne de prélèvement est laissé décanter dans une colonne de verre pour une période qui ne dépasse pas deux heures si on veut récupérer le surnageant de chaque échantillon. Les surnageants sont conservés à 4°C et analysés dans les 24 heures qui suivent.

3.2 Composition chimique des boues hydroxydes

La composition chimique des boues hydroxydes prélevées au niveau du décanteur à lit de boue, obtenue par fluorescence X, est résumée dans le tableau 1. Il est intéressant de constater que les principaux éléments majeurs présents dans ces boues sont : l'alumine, la silice, en deuxième degré l'oxyde de fer et l'oxyde de potassium.

La présence d'un taux élevé d'oxyde d'aluminium est due à l'utilisation du sulfate d'alumine comme coagulant dans le procédé de potabilisation des eaux. La faible teneur en CaO provenant d'une argile de faible taux en calcaires nous indique que les boues étudiées sont constituées principalement d'argile silico-alumineuse. Ces résultats d'analyse couvrent seulement une

compagne d'une période humide allant du 20 décembre au 20 janvier et peuvent varier d'une saison à l'autre, surtout au niveau de la matière organique et au niveau des composés CaO, MgO, K₂O, CuO, Na₂O qui sont généralement piégés par l'argile.

La perte au feu de nos échantillons est de 13.75 % pour cette période et peut aller jusqu'à 20% pour une période sèche, les composés majeurs provenant des résidus du floculant et de l'argile ne doivent pas subir de grandes variations.

Nous remarquons aussi que la différence entre la teneur brute en silice et en chaux pour nos échantillons est toujours supérieure à une valeur seuil de 34 %. Ces boues hydroxydes comportent une phase vitreuse qui permet de fixer la chaux libérée lors d'un traitement thermique en présence de calcaire, ce qui est une qualité d'une pouzzolane [11].

Tableau.1 : Composition chimique des boues hydroxydes

Nom du composé	Pastille (%)	Perle (%)
Al ₂ O ₃	44.9	41.6
SiO ₂	42.5	44.8
Fe ₂ O ₃	4.64	6.64
K ₂ O	2.64	3.28
MgO	1.34	1.20
CuO	1.12	-
Na ₂ O	0.660	0.551
SO ₃	0.564	0.251
CaO	0.428	0.678
TiO ₂	0.394	0.520
P ₂ O ₅	0.311	-
Cl	0.205	0.185
MnO	0.0762	0.107
Br	0.0501	-
BaO	0.0443	0.150
SrO	0.0154	0.0189

3.3 Analyse minéralogique des boues hydroxydes séchées à 105°C

3.3.1 Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier :

Les doublets larges situés à 3622 cm⁻¹ et 3465,5 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de valence de la liaison O-H. L'épaulement qui apparaît à 1500 cm⁻¹ ainsi que la bande située vers 1635,7 cm⁻¹ sont attribuables à la déformation angulaire de H-O-H. Un crochet moins intense à 1425,8 cm⁻¹ révèle la présence du radical CO₃²⁻, provenant de l'adsorption du gaz carbonique, ce qui entraîne la formation de CaCO₃.

La forte bande située à 1033,8 cm⁻¹ est caractéristique des vibrations de valence de la liaison Si-O. Les massifs situés entre 832,9 et 695,6 cm⁻¹ sont les moins intenses, caractéristiques aussi des vibrations de valence de la liaison Si-O. Les triplets bien marqués situés à 535,7 cm⁻¹, 477,1 cm⁻¹ et 426,8 cm⁻¹ correspondent à la déformation angulaire de O-Si-O (Figure.1).

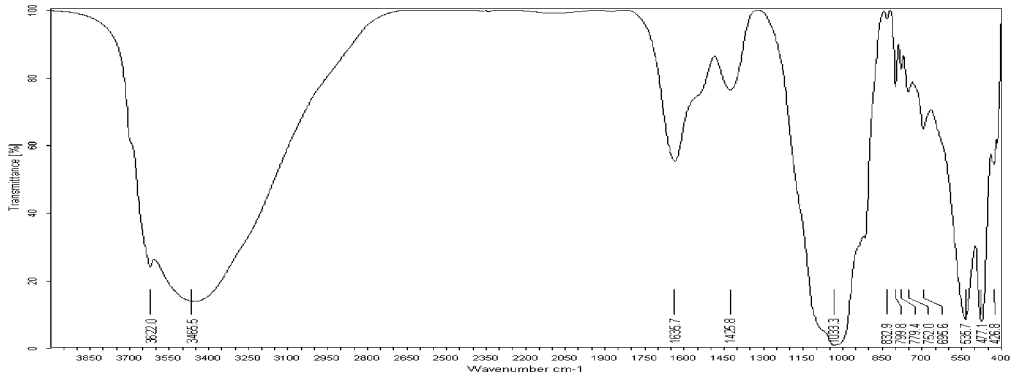


Fig. 1.: Spectre Infrarouge des boues séchées à 105 °C.

3.3.2. Microscopie électronique à balayage:

Les particules généralement présentes dans les eaux brutes avant l'opération de coagulation floculation, sont difficiles à décanter, leurs tailles moyennes sont de l'ordre de 10 μ . Après déstabilisation de ces particules par ajout du coagulant Al_2SO_4 et du flocculant, les particules ont un aspect de colloïde emprisonnant de petits cristaux (Figure.2)

La granulométrie des particules, leurs surfaces spécifiques, les charges électrostatiques et les forces de capillarité qui retiennent l'eau, sont les facteurs déterminant l'aptitude d'une boue à être traitée. La mesure de la surface spécifique blaine des boues hydroxydes étudiées dans notre cas est de l'ordre de 1450 cm^2/g , alors que celle des argiles fines est en moyenne de l'ordre de 1000 cm^2/g [12], La taille moyenne des particules déterminée ci-après est de l'ordre de 65 μ , donne une idée sur la difficulté à décanter et à filtrer cette boue.

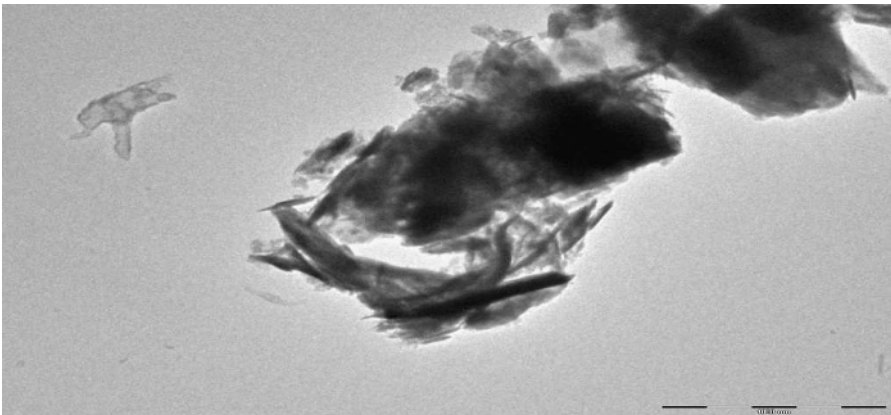


Fig. 2: Observation au MEB d'un floc de boue hydroxyde (grossissement 2300)

3.3.3 L'analyse thermique différentielle des boues hydroxydes :

Les diagrammes d'analyse thermique différentielle DSC (Figure.3) font ressortir les faits suivants : Un premier pic brutal, endothermique et de faible amplitude, situé à 93 °C est dû au départ de l'eau libre.

Un deuxième massif endothermique de grande amplitude évasée à 470°C correspondant au changement de la structure cristalline de la boue dû au départ de l'eau de structure.

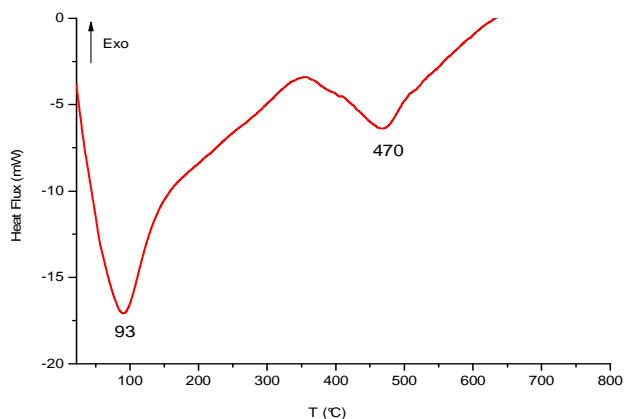


Fig. 3: Spectre DSC des boues hydroxydes

3.3.4 Analyse granulométrique :

Les résultats de l'analyse granulométrique des boues séchées à 105°C et calcinées à 400°C, 600°C et 800°C sont reportés dans le tableau (2).

On constate que le pourcentage de la taille des grains de la boue calcinée à 400°C augmente de 20% par rapport au nombre de particules calcinées à 105 °C, puis ce nombre diminue et se stabilise à 10% pour les boues calcinées à 600°C et à 800°C. Ceci est dû à une recristallisation de nouvelles phases, comme le montre le tracé DSC, début de changement de phase à 350°C.

Tableau.2: Analyse granulométrique des boues hydroxydes traitées à différentes températures

Ouverture de Tamis(μ)	Passant à 105°C (%)	Passant à 400°C (%)	Passant à 600°C (%)	Passant à 800°C (%)
32	6.744	16.144	13.141	18.103
45	33.840	53.813	41.971	46.121
63	58.556	77.130	66.423	69.828
90	81.568	91.029	86.498	87.068

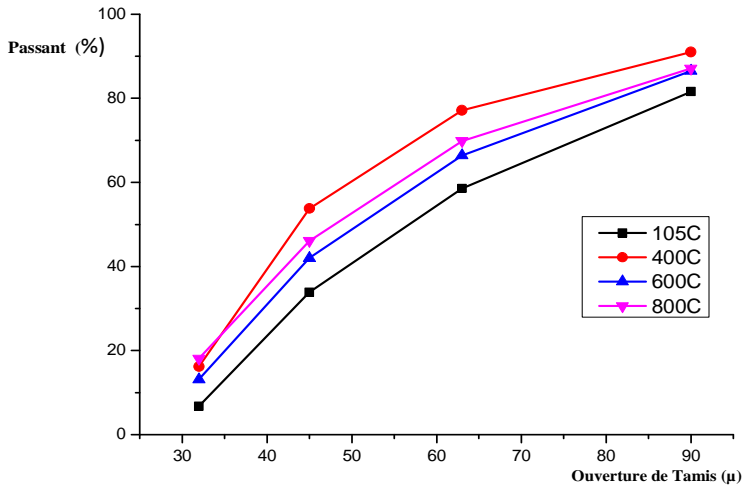


Fig. 4: Répartitions granulométrique de la taille des particules de la boue traitée à différentes températures.

3.3.5. Diffraction des rayons X :

Le spectre obtenu pour la boue calcinée à 105°C, montre la coexistence d'une phase amorphe et de phases cristallisées. Les phases cristallisées observées sont la Muscovite $KA_2[(OH,F)_2AlSi_3O_{10}]$ (4.47397; 2.56003 et 1.50024 Å) et le quartz (10.03500; 1.29195; 1.37679 Å) et des raies communes entre la muscovite et le quartz (3.34630; 2.45100 Å).

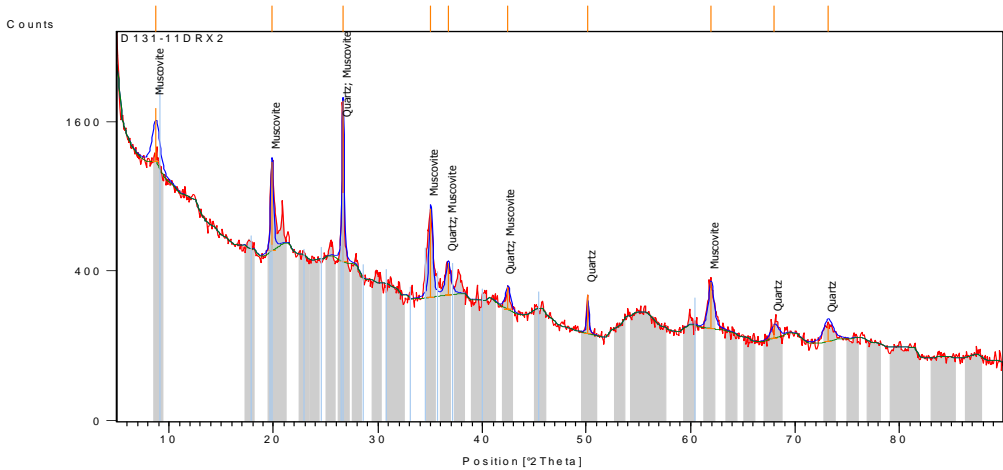


Fig. 5: Spectre des rayons X des boues hydroxydes séchées à 105 °C

Les phases amorphes des boues hydroxydes semblent plus réactives au traitement thermique, seule le quartz est stable durant ce traitement. Les phases amorphes hydratées de silicium, d'aluminium, de fer, de potassium n'apparaissent sous forme d'oxydes bien cristallisés qu'à partir de 300°C, alors que

l'aluminium silicate apparaît à 600°C. Plus la température augmente plus on assiste à la cristallisation d'autres phases solides qui contiennent du calcium, du fer, aluminium, potassium, aluminium silicate, forsterite Mg_2SiO_4 (Spectres de diffraction des rayons X à 300°C, 600°C et 800°C).

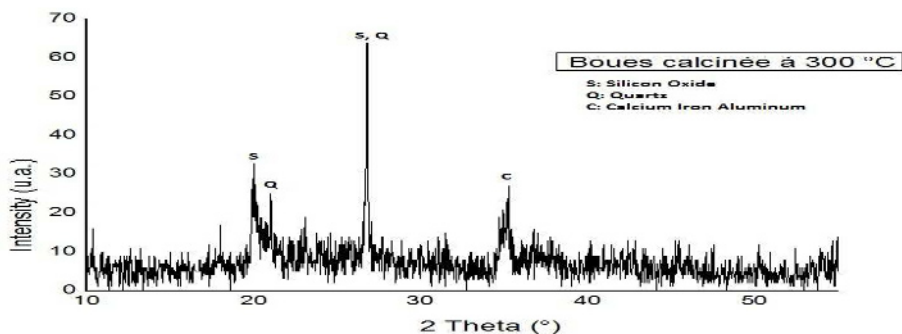


Fig. 6: Spectre des rayons X des boues hydroxydes calcinées à 300 °C

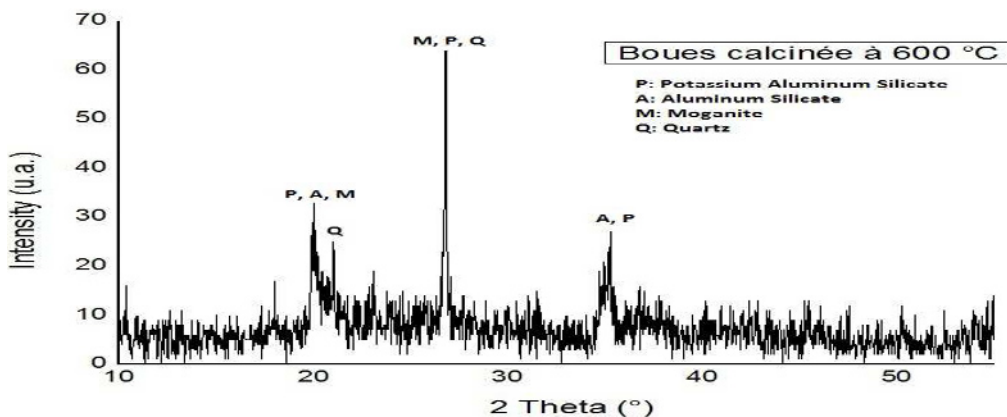


Fig. 7: Spectre des rayons X des boues hydroxydes calcinées à 600 °C

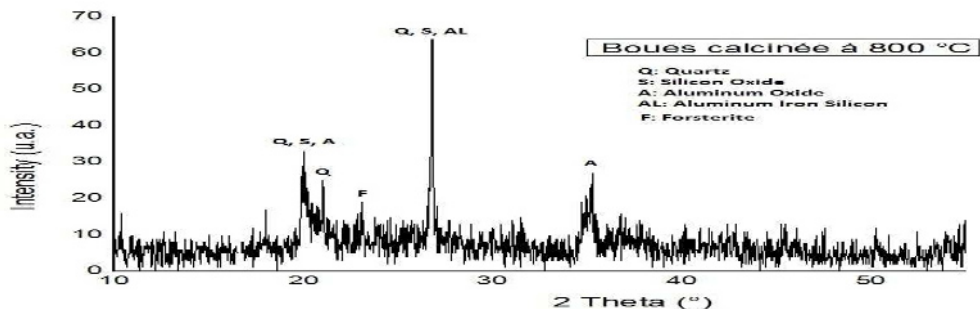


Fig. 8: Spectre des rayons X des boues hydroxydes calcinées à 800 °C.

4 Conclusions

L'analyse de la composition chimique par Spectrométrie de fluorescence montre que les boues hydroxydes étudiées sont essentiellement composées d'oxyde d'alumine, de silice, de fer et de potassium, ce qui est en corrélation avec les phases minérales principales mises en évidence dans les essais de diffraction des rayons X. L'étude du comportement thermique, notamment celui de la déshydroxylation et les transformations de phases, sont situés dans un intervalle de température compris entre 300 et 800°C. Ces transformations thermiques sont suivies par plusieurs méthodes analytiques (DSC, DRX, infrarouge et MEB). Le suivi de l'analyse granulométrique de la taille de particules en fonction de la température, montre une augmentation de la taille moyenne des particules lorsque la température augmente. Ceci est dû à une recristallisation de la phase amorphe en plusieurs phases solides bien cristallisées. La réactivité des boues au traitement thermique est un signe favorable de l'aptitude des boues à réagir avec du calcaire pour donner un matériau liant.

Remerciement : Les auteurs tiennent à remercier l'Office National de l'Eau Potable pour leur soutien financier.

Références :

1. OTV. « Traiter et valoriser les boues ». Livre collection d'OTV Edition (1997).
2. J.SBONY « Traitement des boues hydroxydes » 71° ANNEE-N°6 T.S.M. (1976).
3. Héctor Ricardo Hernández De léon. «Supervision et diagnostic des procédés d'eau potable »
Thèse de
Doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2006).
4. CIDF Centre International De Formation. Principes généraux de traitement des eaux, Lyonnaise des Eaux,
(2000).
5. LIND C. « Coagulation Control and Optimization ». Partie 1, Public Works, Oct. (1994).
6. LIND C. « Coagulation Control and Optimization ». Partie 2, Public Works, Nov. (1994).
7. BERNARD CL. « Déshydratation par Centrifugation des boues résiduelles des stations de traitement d'eau Potable ». (1979).
8. COLLIENNE « R » « Traitement des boues des stations d'épuration d'eau potable ». La technique de l'eau et de l'assainissement, Belgique. 25, n° 298,23-31. (1971)
9. JEAN-MONET. A. « traitement par procédés rustiques des boues des usines de production d'eau potable ».
Direction des Agences de l'eau du Ministère de l'environnement, France (1994).
10. Method for Physico-Chemical treatment of water and plant for implementing same
. European Patent EP1027290 Kind Code: B1, bulletin (2002)/15
11. Mokhtaria BENKADDOUR, Fatiha KAZI AOUAL, Abdelaziz SEMCHA. « Durabilité des mortiers à base de pouzzolane naturelle et de pouzzolane artificielle » (ENSET Oran), Algérie.(2009).
12. Vimana PHOUMMAVONG, Chimie des ciments, chap. III Composition Chimique du clinker, Université Nationale du Laos,(2003)