

Thermal activation of an industrial sludge for a possible valorization Activation thermique d'une boue industrielle en vue d'une valorisation

Sanae LAMRANI*, Laïla BEN ALLAL, Mohammed AMMARI, Sara Boutamou, Amina Azmani
Laboratoire des Matériaux et Valorisation des Ressources (LMVR)
Faculté des Sciences et Techniques -BP 416 - TANGER (MAROC)

* Auteur correspondant: Email: sanae.lam@gmail.com

Abstract: This work fits within the framework of sustainable management of sludge generated from wastewater treatment in industrial network. The studied sludge comes from an industry manufacturing sanitary ware products. Physico-chemical and mineralogical characterization was performed to give an identity card to the sludge. We noted the absence of metal pollution. The industrial sludge has been subjected to thermal activation at various temperatures (650°C to 850°C). The pozzolanic activity was evaluated by physico-chemical and mechanical methods [1]. Pozzolanicity measurement was carried out based on Chapelle test and conductivity revealed the existence of pozzolanic properties of the calcined samples. The best pozzolanic reactivity was obtained for the sample calcined at 800°C. We noticed a decrease in the reactivity of the sample calcined at 850°C. In addition, analysis by means of X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy showed that sludge recrystallization begins at a temperature of 850°C. Pozzolanicity index of the thermally treated samples was determined by measuring the mechanical resistance of mortar specimens previously kept in a saturated lime solution for 28 days (ASTM C618 [2]). The best pozzolanic activity index was obtained for the sample calcined at 800°C (109.1%). This work is a contribution to the research for new supplying sources of raw materials and additives in the field of construction. It presents a proposition of a promising solution for the valorization of waste material as an additive instead of being discharged into open air dumps causing a major environmental problem.

Keywords: Thermal activation – Industrial sludge- Pozzolanic activity -Valorization

Résumé : Ce travail s'intègre dans le cadre d'une gestion durable des boues provenant du traitement de l'eau dans le réseau industriel. La boue étudiée provient d'une industrie de fabrication des produits céramiques sanitaires. Une caractérisation physico-chimique et minéralogique a été réalisée afin de donner une carte d'identité à cette boue. On a noté l'absence de pollution métallique. Afin d'évaluer son caractère pouzzolanique, la boue industrielle a subi une activation thermique à diverses températures (650°C à 850°C). L'activité pouzzolanique a été évaluée par des méthodes physico-chimiques et mécaniques. La mesure de la pouzzolanité par le Test Chapelle et par conductimétrie a montré l'existence des propriétés pouzzolaniques des échantillons calcinés. La meilleure réactivité pouzzolanique a été obtenue pour la boue calcinée à 800°C. On a noté une diminution de cette réactivité au niveau de la boue calcinée à 850°C. Les analyses par diffraction des rayons X et par infrarouge ont montré que la recrystallisation de la boue commençait à la température de 850°C avec apparition de nouvelles phases cristallines. L'indice de pouzzolanité de chaque boue calcinée a été déterminé par mesure des résistances mécaniques des éprouvettes de mortiers conservés dans une solution saturée de chaux pendant 28 jours (Norme ASTM C618). La boue calcinée à 800°C a donné le meilleur indice d'activité pouzzolanique (109.1%). Ce travail est une contribution aux travaux de recherches de nouvelles sources d'approvisionnement en ajouts et en matières premières. Il permet de proposer une solution pour l'utilisation d'un déchet tant qu'il est ajouté dans le domaine de construction au lieu qu'il soit évacué vers les décharges causant ainsi un vrai problème écologique.

Mots-clés : activation thermique - boue industrielle- activité pouzzolanique –valorisation

1 Introduction

Les boues résiduaires générées par La dépollution des effluents industriels dans les stations d'épuration avant leur déversement dans la nature constituent une nouvelle menace pour l'environnement. Leur élimination constitue l'un des enjeux majeurs pour trouver une solution à la fois économique et écologique. Il existe plusieurs filières principales pour évacuer ces boues dont la plus répandue au Maroc est leur mise en décharge.

Parmi les solutions alternatives proposées est L'utilisation de ces déchets comme pouzzolanes dans le domaine de construction [1].

Les pouzzolanes selon la norme (ASTM C125) [2] sont des matériaux siliceux et alumineux dépourvus de propriétés hydrauliques propres mais qui peuvent réagir en présence d'eau avec l'hydroxyde de calcium pour former des composés possédant des propriétés cimentaires. Ces pouzzolanes peuvent être d'origine naturelle comme elles peuvent être obtenues à partir de sous-produits industriels.

L'objectif de ce travail est d'élaborer une nouvelle pouzzolane artificielle à partir d'une boue industrielle provenant d'une industrie de fabrication des produits céramiques sanitaires. Ce matériau a été activé par un traitement thermique. Son activité pouzzolanique a été évaluée avant et après traitement par des méthodes directes tel que le test chapelle et des méthodes indirectes tel que l'indice d'activité de résistance et la conductimétrie [3].

2 Procédures expérimentales

2.1 Matériau utilisé

Le matériau utilisé dans cette étude est une boue industrielle, sa composition chimique, obtenue par fluorescence X, est présentée dans le tableau 1. Les résultats du dosage des éléments traces effectué par ICP-MS sont regroupés dans le tableau 2. D'après les valeurs obtenues en comparaison avec les normes on note qu'il y a absence de pollution métallique.

Tableau 1. Composition chimique en éléments majeurs (%) de la boue étudiée.

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
%	59,3	26,3	0,39	0,99	0,58	1,16	0,09

Tableau 2. Concentration en éléments traces de la boue étudiée

Eléments traces	Ba	Cr	As	Cu	Ni
Mg/kg	333,47	54,54	36,13	32,65	31,96

Sa composition minéralogique déterminée par diffraction des rayons X est présentée dans la Figure 1. Selon le

diffractogramme les phases principales présentes dans la boue sont la kaolinite, l'illite, le quartz et la calcite.

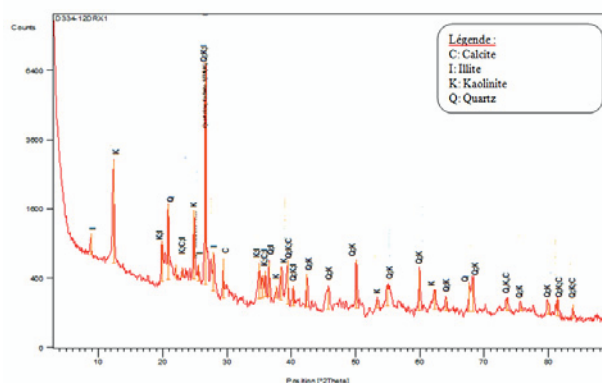


Fig. 1. Diffractogramme de la boue brute étudiée.

2.2 Traitement thermique et réactivité pouzzolanique

Le matériau utilisé a subi une activation thermique par calcination dans un four à moufle à des températures allant de 650°C à 850°C. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par DRX et IR et leur pouzzolanité a été évaluée par plusieurs méthodes : test Chapelle accéléré, conductimétrie et la détermination de l'indice d'activité de résistance.

2.2.1 Test Chapelle accéléré

Le but du test chapelle [4] est de déterminer la quantité de chaux fixée par le matériau testé dans des conditions très précises en mesurant la quantité d'hydroxyde de calcium résiduelle par titrage. L'essai consiste à chauffer une solution constituée d'un gramme de CaO, d'un gramme de boue et de 200ml d'eau à 90°C pendant 16h. La suspension est ensuite filtrée et le Ca(OH)₂ libre est dosé par complexométrie à l'EDTA disodique.

2.2.2 Conductivité électrique

L'objectif de l'essai est de classer la pouzzolanité d'un matériau selon son effet sur la conductivité électrique d'un système eau-chaux puisqu'il existe une bonne corrélation entre la réactivité pouzzolanique du matériau plongé dans une solution de chaux et la baisse de conductivité de cette solution.

Le principe de cette méthode [5] consiste à mesurer la conductivité d'une solution de chaux saturée thermostatée au bain-marie à 40°C avant et après l'ajout de 5 g de la boue étudiée, et de calculer la différence. La conductivité du système chaux-pouzzolane-eau se stabilise au bout de 2 minutes.

2.2.3 L'indice d'activité de résistance

L'indice d'activité de résistance noté IAR est déterminé selon la norme ASTM C618 [6], c'est une caractéristique importante qui vise à évaluer l'efficacité de la pouzzolane comme ajout minéral dans le ciment portland. Il est

calculé en faisant le rapport entre les résistances à la compression à 7 ou 28 jours du mortier de référence sans ajout et celle du mortier contenant 20 % de pouzzolane selon l'équation:

$$IAR = (A/B) * 100 \quad (1)$$

A: la résistance à la compression du mortier contenant la pouzzolane (MPa).

B: la résistance à la compression du mortier témoin (MPa).

Les éprouvettes de mortiers préparés ont été conservées dans une solution saturée de chaux pendant 28 jours. La détermination de la résistance à la compression a été effectuée selon la norme EN 196-1 [7].

ASTM C618 précise que l'échantillon doit avoir un rapport IAR supérieur ou égale à 75% pour qu'il présente une activité pouzzolanique.

3 Résultats et discussions

L'analyse par diffraction des rayons X a été menée sur les échantillons calcinés à différentes températures pour suivre l'évolution de leurs structures minéralogiques, les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2.

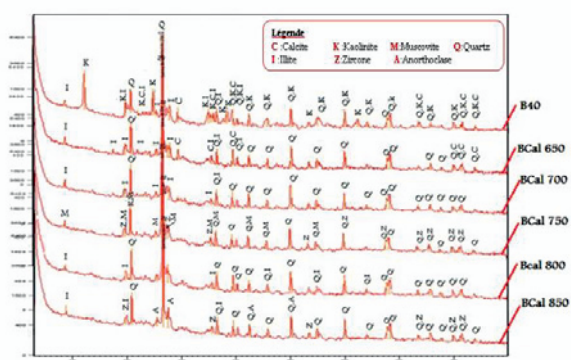


Fig. 2. DRX de la boue séchée et calcinée à différentes températures.

d'après les diffractogrammes obtenus, on note que la boue séchée composée principalement de quartz, kaolinite, illite et calcite a subi une amorphisation progressive qui se manifeste par la disparition des raies caractéristiques de la kaolinite et de la calcite au-delà de 650°C et par l'augmentation du bruit de fond qui indique la présence de phases mal cristallisées ; par contre le quartz reste intact. Le spectre de la boue calcinée à 800°C comporte seulement les pics caractérisant le quartz et l'illite avec un désordre important de la matière.

A 850°C on constate l'apparition d'une nouvelle phase cristalline l'Anorthoclase, c'est la température du début de recristallisation.

L'analyse par IR vient compléter la caractérisation par diffraction aux rayons X, La figure 3 rassemble les spectres IR obtenus de la boue séchée et calcinée à différentes températures.

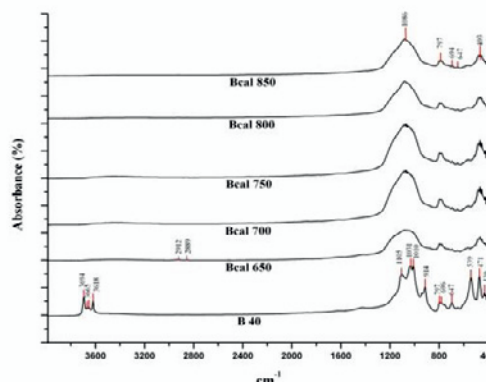


Fig. 3. Spectre IR de la boue séchée et calcinée à différentes températures.

Le spectre IR de la boue séchée permet d'identifier la présence des bandes d'absorption de la kaolinite localisées entre 3600 et 3900 cm^{-1} , calcites et silices libres.

Le traitement thermique au-delà de 650°C entraîne une deshydroxylation de la boue par transformation de la kaolinite en métakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), cette transformation est caractérisée par la disparition des bandes 3694, 3665, 3651, 3618 cm^{-1} correspondant aux vibrations OH, et des bandes à 937 et 913 cm^{-1} indiquant la perte de la liaison Al-OH, les bandes caractéristiques de la liaison Si-O localisées vers 1118 cm^{-1} semblent se transformer en une bande unique plus large localisée vers 1087 cm^{-1} , c'est une bande caractéristique de la silice amorphe.

Les résultats obtenus par cette technique analytique confirment ceux obtenus par DRX. En effet, les phases majoritaires cristallisées présentes dans la boue séchée sont la calcite (CaCO_3), la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Ces phases subissent au cours de la calcination certaines décompositions ou disparitions totales déterminées par l'absence des bandes caractéristiques.

3.1. Indice d'activité de résistance

Les résultats obtenus de l'évolution de la résistance à la compression des éprouvettes de mortiers conservées dans l'eau de chaux sont regroupés dans la figure 4.

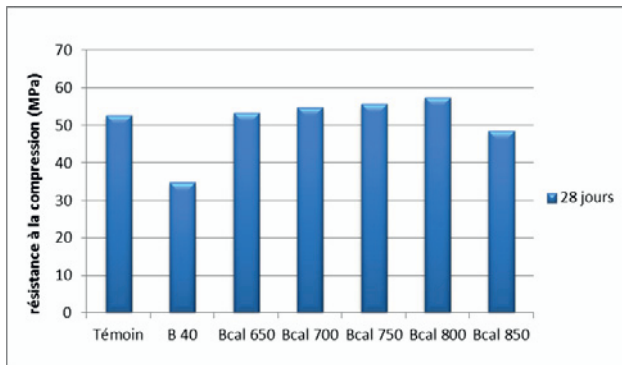


Fig. 4. Résistances à la compression des boues calcinées au bout de 28 jours.

On note une augmentation continue de la résistance à la compression au bout de 28 jours des mortiers contenant la boue calcinée à différentes températures par rapport au mortier témoin jusqu'à 800°C. Une légère chute de résistance est enregistrée pour le mortier contenant la boue calcinée à 850°C.

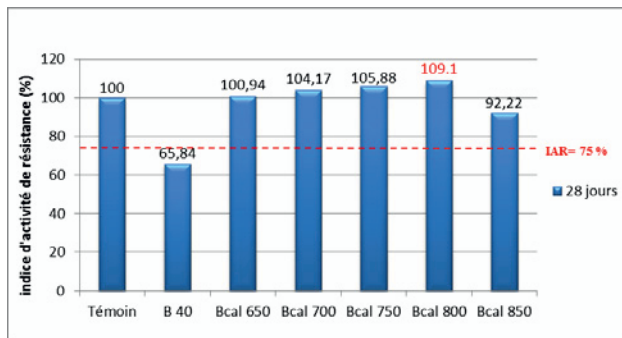


Fig. 5. indice d'activité de résistance à l'âge de 28 jours.

La figure 5 montre que la boue présente un pouvoir pouzzolanique important quelque soit la température de calcination avec un indice d'activité de résistance supérieur à 100% et qui atteint une valeur de 109,9% pour la boue calcinée à 800°C, par contre on constate une faible diminution de cet indice pour la boue calcinée à 850°C.

La boue a son état brute ne présente pas de pouvoir pouzzolanique vu son indice d'activité de résistance qui est inférieur à 75%.

3.2 Test Chapelle accéléré

L'activité pouzzolanique selon l'essai Chapelle est évaluée par la quantité de chaux fixée. D'après la figure 6, on constate que la quantité de chaux consommée par les échantillons calcinés à différentes températures augmente surtout pour la boue calcinée à 800°C où elle atteint une valeur de 89,9%, cela est dû à la structure amorphe qu'acquière la boue après calcination.

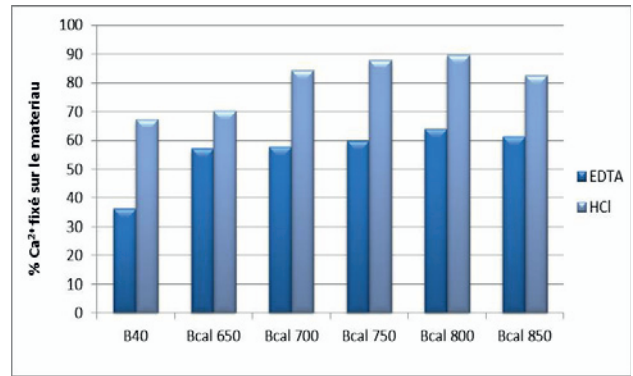


Fig. 6. Indice de pouzzolanité de la boue séchée et calcinée à différentes températures

3.3 Conductivité électrique

Les valeurs obtenues avec l'essai de conductimétrie sont présentées dans la figure 7.

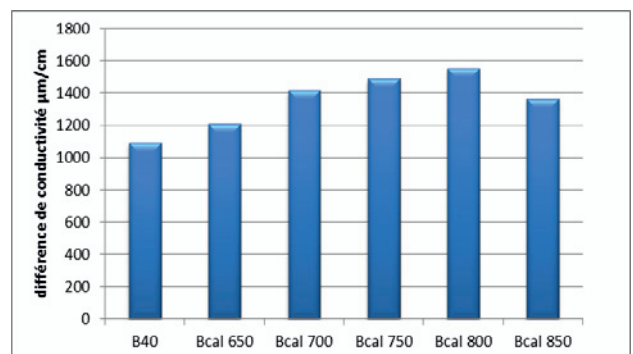


Fig. 7. Réactivité pouzzolanique de la boue calcinée à différentes températures mesurée par conductimétrie.

La conductivité électrique de la solution de chaux saturée après ajout de la boue calcinée à différentes températures connaît une baisse considérable en raison de la réduction des ions Ca^{2+} et OH^- dans le système et qui est attribuée à la fixation de ces ions dissous par la boue calcinée. La différence de conductivité des échantillons de la figure 7 indique que celui calciné à 800°C est le plus réactif avec une valeur de 1557 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

4 Conclusion

L'objectif de ce travail est l'activation thermique d'une boue industrielle et l'évaluation de son pouvoir pouzzolanique afin de l'utiliser comme substituant partiel du ciment.

L'analyse par DRX et IR de la boue à l'état brut a montré qu'elle contient principalement la kaolinite, le quartz, l'illite et la calcite, après traitement thermique à des températures allant de 650°C à 850°C ; sa composition minéralogique a subi certaines décompositions et transformations. A 850°C on a noté l'apparition de nouvelles phases cristallines et donc un début d'une recristallisation.

L'estimation de la pouzzolanité par plusieurs tests tels que l'indice d'activité de résistance, le test Chapelle et la

conductimétrie a montré que la boue calcinée à différentes températures présente des propriétés pouzzolanique importantes avec un indice d'activité de résistance qui dépasse les 100%. D'après les résultats obtenus, on a pu conclure que la température de calcination optimale était 800°C (indice d'activité de résistance de l'ordre de 109.1%), A cette température la boue présente une grande pouzzolanicité qui se manifeste par la forte consommation de la portlandite au cours de l'hydratation du ciment.

Ainsi l'utilisation de ce déchet comme pouzzolane artificielle dans la fabrication du ciment représente une solution prometteuse qui résout à la fois la problématique d'évacuation des déchets et la création de nouvelles ressources d'approvisionnement en matières premières.

Références

1. B. Ahmadi, W. Al-Khaja *L'utilisation de boues de déchets de papier dans l'industrie de la construction de bâtiments* Ressour Conserv Recycl, **32** (2001), pp 105-113
2. American Society for Testing and Materials (ASTM) C-125. Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates; (2007)
3. Donatello S., Tyrer M & Cheesman C.R., *Comparaison of test methods to assess pozzolanic activity*, Cement and Concrete composites, **32** (2010), pp 121-127.
4. Largent R., *Estimation de l'activité pouzzolanique-recherche d'un essai*. Bull Liaison Labo P et Ch (1978), **93** janvier-février pp 61-65.
5. Luxan M.P., Madruga F. and Saavedra J., *Rapid evaluation of pozzolanic activity of natural products by conductivity measurement*. Cem.Concr Res., **19** (1989), pp 63-68
6. American Society for Testing and Materials, C 618 – 02; Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete.
7. EN 196-1: *Methods of testing cement: determination of strength* (2005).