



## **Valorisation des boues de papeterie dans le BTP : analyses minéralogiques de l'incidence des conditions d'incinération (Valorization of paper mill sludge in construction: mineralogical analysis of the impact of incineration conditions)**

**Dounya C. ELOuazzani<sup>1</sup>, A. Bouamrane<sup>2</sup>,  
Khalifa Mansouri<sup>1</sup>, Christian B. Fokam<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique, Bd Hassan II, Mohammedia Maroc.*

*E-mail : [d.elouazzani@gmail.com](mailto:d.elouazzani@gmail.com), [khmansouri@hotmail.com](mailto:khmansouri@hotmail.com)*

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

<sup>3</sup> *Ecole des Mines de Meiganga, Université de Ngaoundéré BP 454, Cameroun*

Received 22 Mar 2012, Revised 6 Apr 2012, Accepted 6 Apr 2012

<sup>1</sup> *Corresponding Author, E-mail: [d.elouazzani@gmail.com](mailto:d.elouazzani@gmail.com)*

### **Abstract :**

In the aim of enhancing the paper mill sludge in construction, we propose in this article presents a mineralogical analysis of the impact of incineration conditions of paper mill sludge on its compatibility with the portland cement. Thus, the characterization of physicochemical properties of sludge charred by ICP-AES (optical emission spectrometry), ICP-MS (mass spectrometry) and XRD (Analysis by X-ray diffraction) showed that when the calcination temperature in located between 650 ° C and 750 ° C, there is a total destruction of organic matter and the kaolinite disappears. The metakaolin take place instead in addition to a slight decarbonation of calcite. The mineralogical composition of residual ash, lets us sense that these thermal conditions allow us to have products at the better pozzolanic activity.

*Keys words:* paper mill sludge, ashes, physicochemical properties, mineralogical composition, pozzolanic activity.

### **Résumé :**

Dans l'objectif de valoriser les boues de papeterie dans le BTP, cet article présente une analyse minéralogique de l'incidence des conditions d'incinération des boues de papeterie sur sa compatibilité avec le ciment de portland. Ainsi, la caractérisation des propriétés physicochimiques des boues calcinés, par ICP-AES (spectrométrie d'émission optique), ICP-MS (spectrométrie de masse) et DRX (Analyse par diffraction aux rayons X) ont montré qu'à une température de calcination comprise entre 650°C et 750°C, on observe une destruction totale de la matière organique et le kaolin disparaît en laissant place au métakaolin, avec une légère décarbonatation de la calcite. Cette composition minéralogique résiduelle des cendres, laisse appréhender que ces conditions thermiques permettent d'avoir des produits de meilleure activité pouzzolanique.

*Mots- clefs:* boues de papeterie, cendres, caractéristique physicochimique, minéralogique, activité pouzzolanique.

### **1/ Introduction**

Nos sociétés industrialisées génèrent chaque année plusieurs millions de tonnes de déchets. Parallèlement à l'accroissement du gisement des déchets, les contraintes environnementales imposent des normes de rejets en milieu naturel toujours plus strictes.

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 [2].

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. Si l'on peut s'attendre à avoir des propriétés pouzzolaniques des cendres de papeterie meilleures que les

pouzzolanes naturelles [3][4], on peut d'autant plus confiner leur utilisation en tant que matière première secondaire et ainsi contribuer à la préservation des gisements naturels, et également réduire la consommation énergétique dans les filières cimentières.

A l'état brut, la constitution chimique des boues de papeteries est incompatible avec le ciment de portland. Afin de remédier et d'améliorer cette compatibilité, nos travaux dans cet article consisteront à étudier l'influence des conditions d'incinération des boues de papeterie sur la structure minéralogique finale des cendres obtenues. Ceci dans l'objectif ultime de préconiser les températures d'incinération, valorisant ces boues de papeterie, comme matière première secondaire, dans la filière cimentière.

Pour mener à bien cette étude, nous présenterons en première partie de l'article l'échantillon étudié ainsi que les techniques expérimentales d'analyses chimiques et minéralogique. Ensuite nous étudierons pour différentes conditions d'incinération, la composition minérale prépondérante.

## **2/ Matériaux et techniques expérimentales**

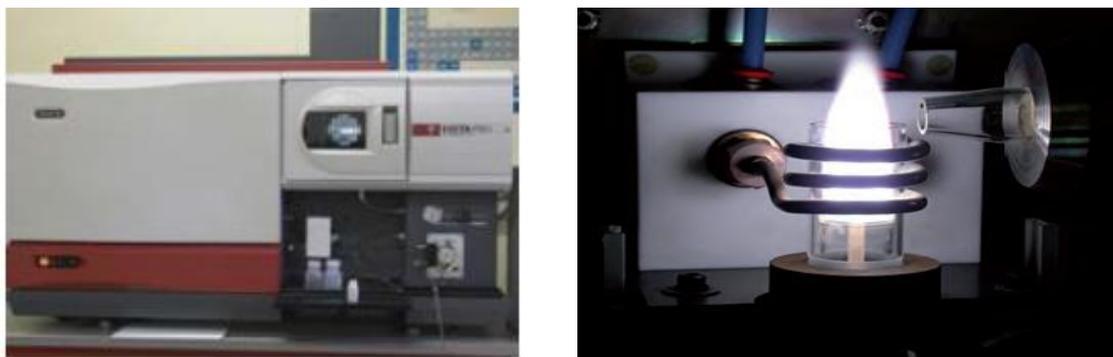
### *2.1/ Echantillon*

L'échantillon de l'étude « boues de papeterie » est le résidu du traitement des effluents liquides issus des différentes étapes de la fabrication du papier [5].

Ces échantillons ont été prélevés sur une même unité de production à 8 échéances de temps et désignés par les indices de B1 à B8. Ces boues ont ensuite été incinérées à différentes températures. Le dispositif de calcination utilisé est un four électrique type FERRO où les échantillons sont calcinés en lit fixe, dans des bacs en céramique. La montée en température est linéaire et s'effectue à une vitesse de 250°C/heure jusqu'aux températures désirées : 650°C, 700°C, 750°C et 800°C. A ces températures, la calcination de la boue B1 est maintenue pour une durée de 5 heures. Le refroidissement des boues calcinées s'effectue à la vitesse propre du four fermé.

### *2.2/ Spectrométrie d'Emission Atomique ICP-AES*

Le spectromètre d'émission atomique à source plasma ICP-AES a été mis à notre disposition par le Laboratoire LGCIE à l'INSA de Lyon. Ce dispositif (cf. Figure 1) permet de déterminer les pourcentages des principaux éléments chimiques présents dans un échantillon de boues de papeterie.



**Figure 1:** Dispositif de Spectrométrie d'Emission Atomique de type VARIAN

L'étude spectrale des échantillons repose sur la mesure du rayonnement émis. L'échantillon à analyser est nébulisé dans un plasma d'argon entretenu par induction électromagnétique. L'intensité du rayonnement émis selon une longueur d'onde correspondant à l'élément à doser permet de déterminer la concentration dans l'échantillon [6].

### *2.3/ Dispositif de Diffraction aux Rayons X (DRX)*

La technique de diffraction aux rayons X a été utilisée dans le but de déterminer l'état de cristallisation de nos échantillons de boues de papeterie matériaux et également d'identifier les différentes phases solides cristallisées.



**Figure 2** : Diffractomètre aux rayons X de type SIEMENS D500.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre pour poudre SIEMENS D 500 couplé à un système d'exploitation informatique (cf. Figure2).

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique, parallèle, de longueur d'onde  $1,54051 \text{ \AA}$ , et à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés ainsi que l'intensité des rayonnements X diffractés.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des spectres de diffraction s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches.

#### 2.4/ Analyse Infra-Rouge (IR)

La technique Infra-Rouge (IR) vient compléter l'analyse par diffraction aux rayons X dans l'étude des matériaux mal cristallisés. Cette méthode d'analyse est non destructive pour l'échantillon. Les mesures ont été réalisées par transmission. Le dispositif utilisé est un spectromètre à infra rouge de type dispersif et de marque PerkinElmer.

### 3/ Résultats et discussions

#### 3.1/ Analyse des éléments majeurs présents dans les boues (%)

Le tableau 1 récapitule les résultats d'analyse des éléments majeurs présents dans les boues (de type B1 à B8) réalisée par spectrométrie d'émission (ICP-AES).

**Tableau 1:** Eléments majeurs (%) présents dans les boues (de type B1 à B8)

| Eléments                       | Boues |       |        |       |       |       |        |       |
|--------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|
|                                | B1    | B2    | B3     | B4    | B5    | B6    | B7     | B8    |
| SiO <sub>2</sub>               | 18.68 | 18.36 | 18.61  | 18.42 | 16.52 | 16.86 | 16.87  | 17.56 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9.75  | 9.15  | 9.85   | 9.00  | 8.66  | 9.04  | 8.79   | 9.16  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.51  | 0.65  | 0.56   | 0.68  | 0.64  | 0.54  | 0.56   | 0.58  |
| MnO                            | <Id   | <Id   | <Id    | <Id   | <Id   | <Id   | <Id    | <Id   |
| MgO                            | 3.34  | 3.46  | 3.21   | 3.78  | 2.74  | 2.76  | 3.19   | 3.11  |
| CaO                            | 22.73 | 21.49 | 21.32  | 22.32 | 21.99 | 21.21 | 23.77  | 21.68 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.12  | 0.07  | 0.05   | 0.16  | 0.16  | 0.05  | 0.06   | <Id   |
| K <sub>2</sub> O               | 0.26  | 0.24  | 0.26   | 0.22  | 0.21  | 0.19  | 0.21   | 0.22  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.30  | 0.25  | 0.25   | 0.29  | 0.26  | 0.26  | 0.27   | 0.25  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.11  | 0.11  | 0.09   | 0.10  | 0.07  | 0.06  | 0.06   | 0.06  |
| P <sub>F</sub> (%)             | 43.89 | 46.08 | 45.80  | 44.14 | 48.64 | 48.68 | 46.26  | 47.17 |
| Corg                           | 13.34 | 14.12 | 13.86  | 13.39 | 14.74 | 15.25 | 13.95  | 14.87 |
| total                          | 99.69 | 99.86 | 100.00 | 99.11 | 99.89 | 99.65 | 100.04 | 99.79 |

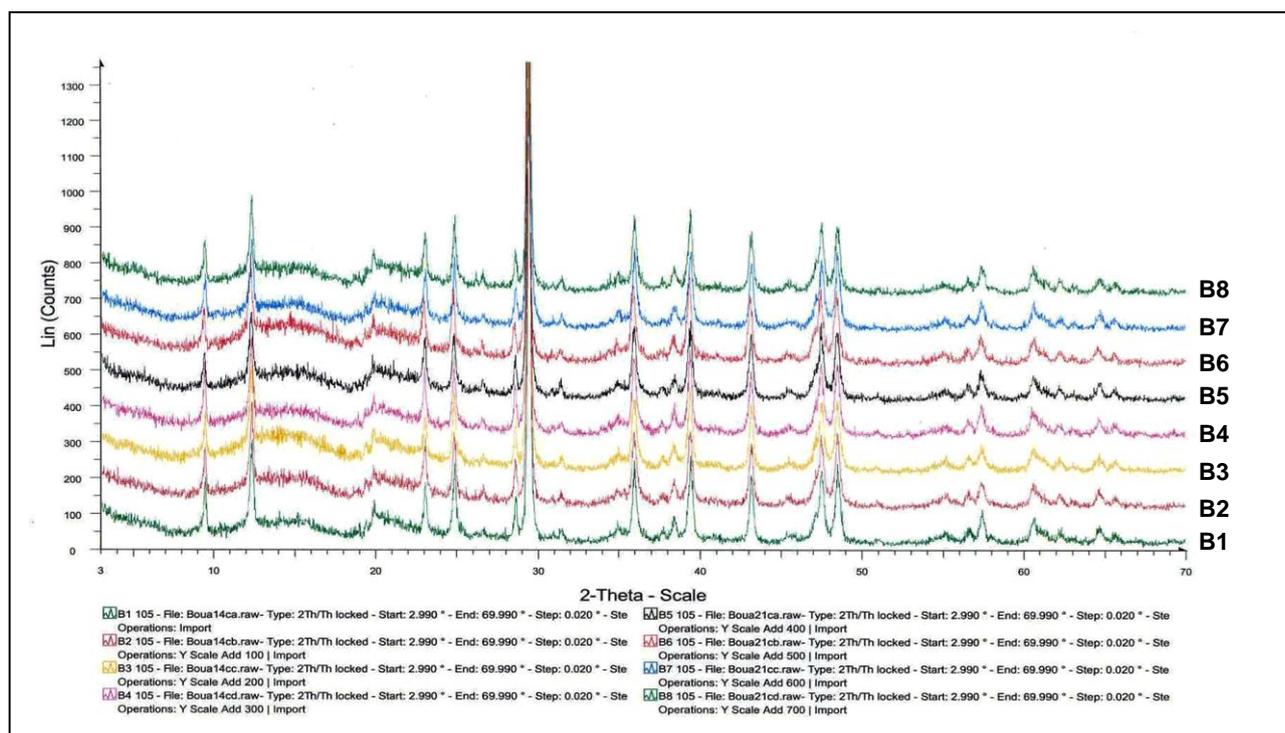
Ces résultats mettent en évidence la reproductibilité de la production des boues. Les éléments majeurs présents dans ces boues, et qui sont exprimés en oxydes, sont essentiellement la silice, l'alumine et l'oxyde de calcium. La teneur en carbone organique varie de 13 à 16%. La perte au feu est élevée et varie de 44 à 49 %, signe d'une présence importante de matières organiques et de calcite.

Dans ce qui suit, nous présenterons nos résultats portant sur des analyses minéralogiques expérimentales, menées sur les boues séchées et les boues calcinées en vue de mettre en évidence son caractère pouzzolanique.

### 3.2/ Résultats diffraction aux rayons X

#### ➤ **Boues séchées :**

Dans la figure 3 est présentée l'analyse par diffraction des rayons X des échantillons de boues de papeterie (de type B1 à B8) séchées à 105°C pendant 24 h.



**Figure 3:** Spectres de DRX pour les boues B1 à B8 séchées à 105°C

Nous constatons (cf. figure 3) que tous les spectres obtenus présentent une série de pics de diffraction bien définis qui correspondent à des phases solides majoritairement bien cristallisées, et un bruit de fond dont la forme indique la présence de phases mal cristallisées. Les boues sont majoritairement composées de kaolinite, de talc et de calcite, avec présence également de quartz et de muscovite. Ce résultat montre aussi que les boues B1 à B8, prélevées à différentes échéances semblent présenter une composition minérale très proche.

#### ➤ **Boues calcinées :**

Etant donné que les boues correspondant aux différents prélèvements présentent relativement la même composition minérale (cf. figure 3), nous avons mené cette calcination à différentes températures que sur la boue B1.

Nous présentons dans les figures 4 et 5, l'analyse par diffraction aux rayons X des échantillons de la boue de papeterie de type B1 calcinés à différentes températures allant de 650°C à 800°C.

Comparativement au boue séchée (B1 sec 105), on remarque sur la figure 5 que pour des températures au-delà de 650°C, toutes les raies de kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) disparaissent. Par contre, la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et le talc ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) restent intacts.

Sur la figure 3, on voit apparaître le pic du clinochlore ((Mg,Fe)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>). Ce dernier n'a pas été détecté dans la boue séchée à 105 °C, car la matière organique encore présente affaiblit la proportion de la matière inorganique à analyser et le place en dessous de la limite de détection [7]. Pour la calcination à 700°C, on assiste à une légère décomposition de la calcite et du clinochlore.

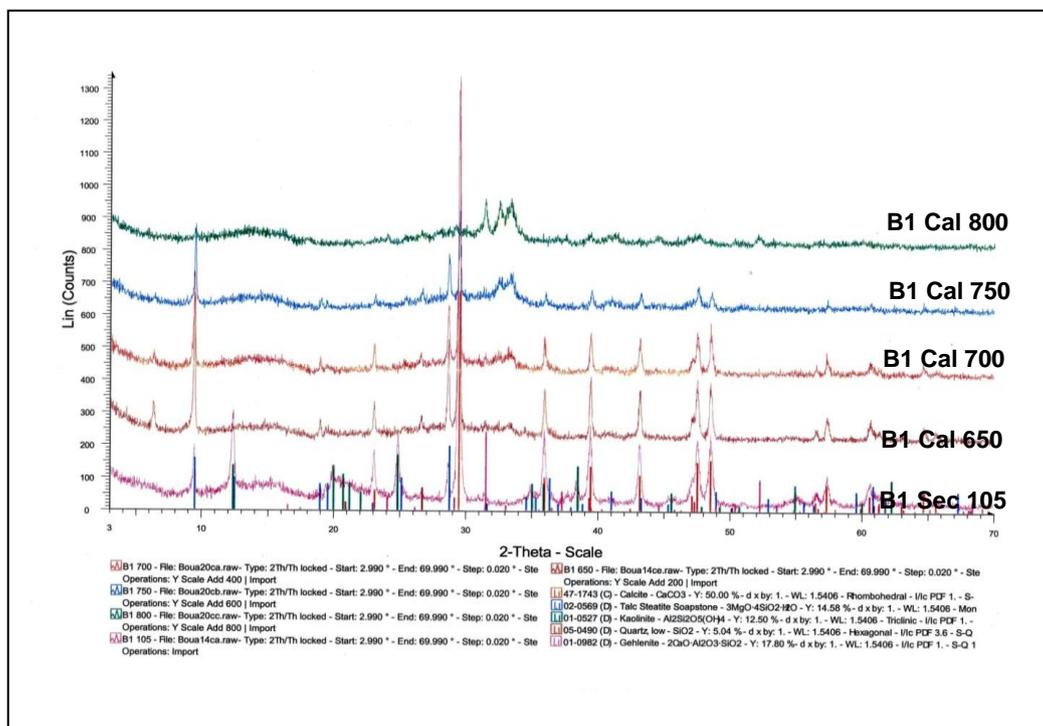


Figure 4: Spectres de DRX pour la boue B 1 calcinée à différentes températures : comportement des calcite, talc, kolinite, quartz et gehlénite

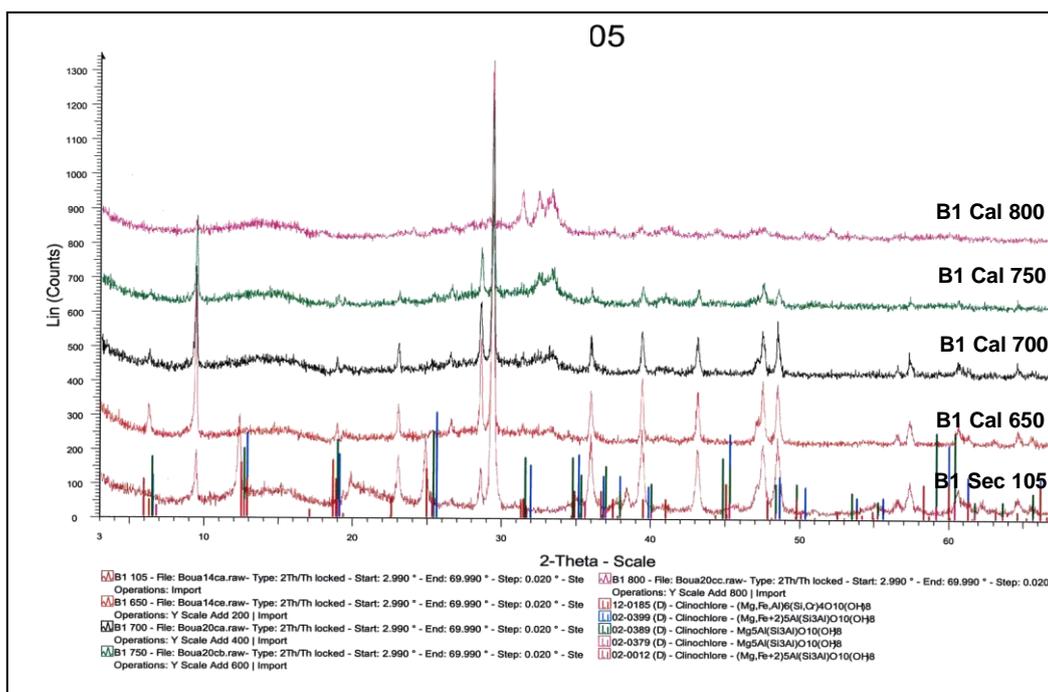


Figure 5: Spectres de DRX pour la boue B1 calcinée à différentes températures : comportement du clinochlore

La décomposition de la calcite est importante à partir de 750°C. A cette température le talc demeure toujours intact, et l'intensité de la raie principale du clinocllore continue à diminuer.

La calcination de la boue à 800°C provoque une décarbonatation totale de la calcite, une déshydroxylation importante du talc avec la disparition de la kaolinite et la formation de la gehlénite (2CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) [8].

### 3.3/ Résultats Spectrométrie Infra-Rouge à transformée de Fourier (IR)

Cette technique vient compléter la caractérisation par diffraction aux rayons X dans le cas des matériaux mal cristallisés. La figure 6 rassemble les spectres IR des boues de type B1 à B8.

#### ➤ Boues séchées :

- Les spectres infra-rouge obtenus confirment encore une fois la reproductibilité de la production des boues (de type B1 à B8) au cours du temps. Ces spectres permettent d'identifier la présence du kaolinite, calcite, talc, cellulose et lignine (matière organique) dans les boues étudiées. Le tableau ci-dessous (tableau n°2) récapitule les bandes caractéristiques de ces phases.

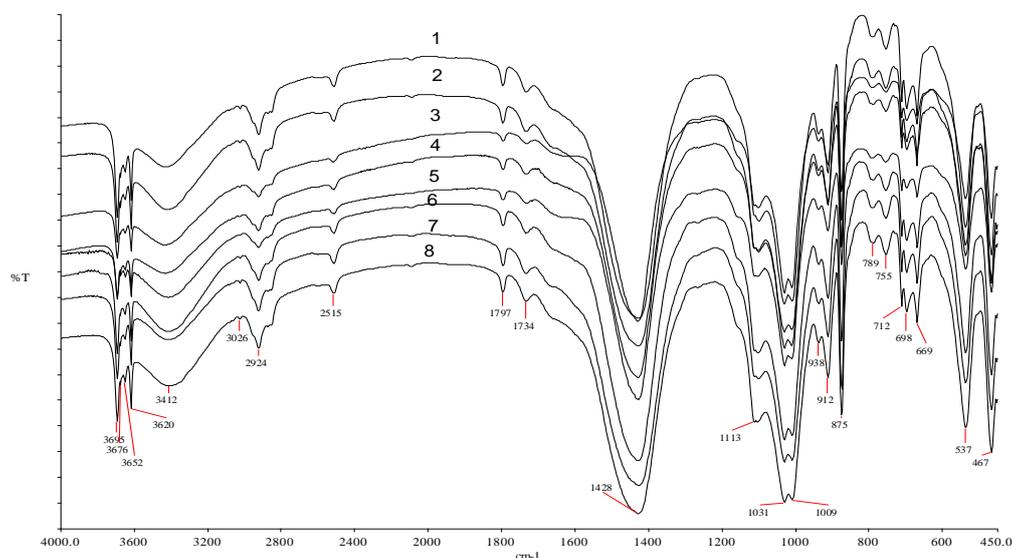


Figure 6: Spectres IR des boues B1 à B8 séchées à 105°C

#### ➤ Boues calcinées :

Les figures 7 et 8 présentent les spectres IR de la boue de type B1 analysée avant et après calcination à une température allant de 650°C à 800°C. L'analyse Infra Rouge de la figure 7 montre que :

La kaolinite (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) se transforme en métakaolin (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) selon la réaction suivante :



Cette transformation est caractérisée par la disparition des bandes caractéristiques, principalement celle très large centrée sur 1017 cm<sup>-1</sup> et correspondant à la vibration de la liaison Si-O.

Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) est caractérisé par la présence des bandes caractéristiques à 2520, 1800, 1430, 875 et 715 cm<sup>-1</sup>, et est préservé au cours de la calcination à 650°C.

Sur la figure 8, les spectres montrent essentiellement que la calcite, caractérisée par les bandes 875 cm<sup>-1</sup>, 1797 cm<sup>-1</sup> et 2515 cm<sup>-1</sup>, présente :

- Une certaine décomposition à 750°C par rapport à la boue uniquement séchée à 105°C, et celles calcinées à 650°C et 700°C.
- Une décarbonatation totale à 800°C déterminée par la disparition de ces bandes caractéristiques.

Les résultats obtenus par cette technique analytique confirment ceux obtenus par diffraction aux rayons X. En effet, les phases majoritaires cristallisées présentes dans les boues séchées de type B1 à B8 sont la calcite (CaCO<sub>3</sub>), la kaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2SiO<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O) et le talc (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>). Ces phases subissent au cours de la calcination certaines décompositions ou disparitions totales déterminées par l'absence des bandes caractéristiques. Le tableau 2 met en évidence les bandes caractéristiques de différentes phases présentes dans la boue de type B1 séchée à 105°C et calcinée à 650°C.

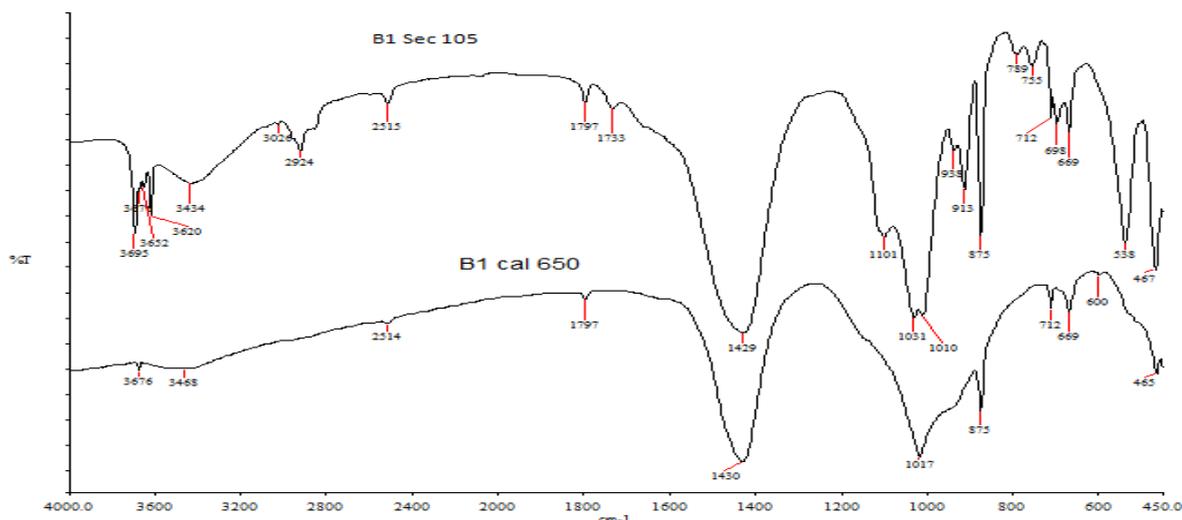


Figure 7: Spectres IR de la boue B1 séchée à 105°C et calcinée à 650°C.

Tableau 2: Identification par IR des phases solides présentes dans la boue de type B1 séchée et calcinée à 650°C (bandes en cm<sup>-1</sup>)

| Phases   | Bandes  |                                  |
|--|---|----------------------------------|
|  | Boue de type B1 séchée à 105°C  | Boue de type B1 calcinée à 650°C |
| Talc (Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ) :<br>Hydroxyles (OH)<br>Liaison Si-O   | 538, 669, 3676<br>1010  | 669, 3676<br>1017                |
| Kaolinite (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O) :<br>Hydroxyles (OH)<br>Liaison Al-OH<br>Liaison Si-O<br>Liaison Si-O-Al <sup>IV</sup><br>Liaison Si-O-Al <sup>VI</sup> | 3620, 3652<br>913, 938<br>467, 698, 1010, 1031, 1101<br>755, 789<br>538 | Disparition de ces bandes        |
| Calcite (CaCO <sub>3</sub> ) : Vibrations CO <sub>3</sub>  | 712, 875, 1429, 1797, 2515  | 712, 875, 1430, 1797, 2514       |
| Cellulose (C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> )   | 2924  | Disparition                      |
| Lignine [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O] <sub>n</sub>  | 3400, 2900, 1740  | Disparition                      |

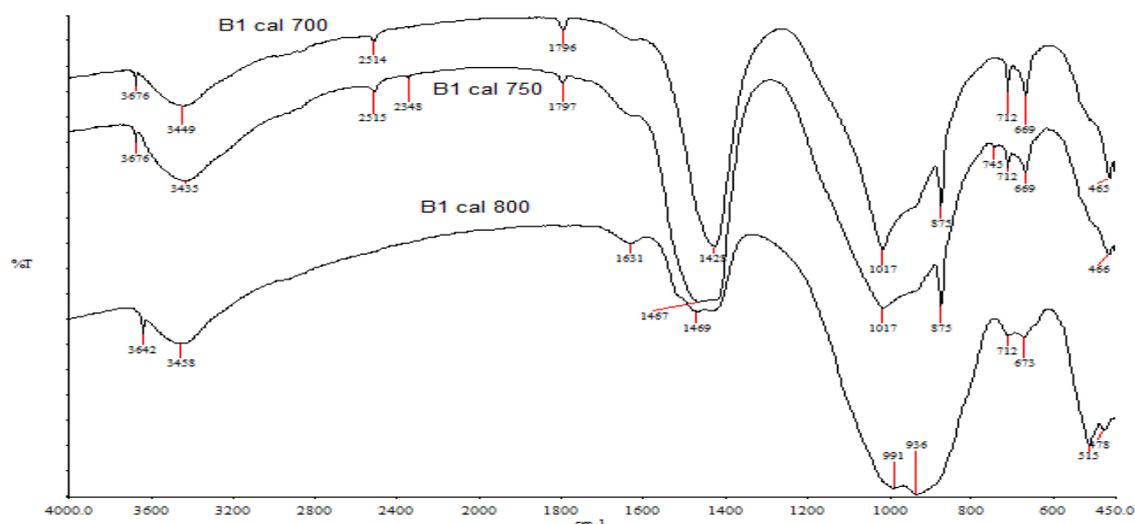


Figure 8: Spectres IR de la boue de type B1 calcinée à 700°C, 750°C et 800°C

## Conclusion

Dans cet article, nous avons présenté une étude expérimentale visant à améliorer, par incinération, la compatibilité minéralogique des boues de papeteries avec le ciment de portland, en vue de leur utilisation comme matière première secondaire dans la filière cimenterie.

L'analyse par diffraction aux rayons X des boues calcinées à 650°C, 700°C, 750°C et 800°C a montré qu'à une température de 650°C, toutes les raies de la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) ont disparu pour laisser place à la métakaolinite, alors que la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et le talc ( $3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) restent intacts. On voit apparaître le pic du clinochlore ( $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4(\text{OH})_8$ ). Ce dernier n'a pas été détecté dans la boue séchée à 105°C. Pour des températures supérieures notamment à 700°C, on remarque une décomposition de la calcite et du clinochlore, mais le talc demeure intact. A partir de 800°C on observe une déshydroxylation importante du talc avec la disparition de la kaolinite et la formation de la gehlénite ( $2\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ ) et une décarbonatation totale de la calcite.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse infra-rouge des boues séchées et calcinées. En effet, l'analyse des spectres obtenus à une température de 650°C a montré d'une part la disparition des bandes de la kaolinite et donc sa transformation en métakaolin, et d'autre part la préservation de la calcite.

La composition minéralogique des boues de papeterie calcinées à différentes températures, nous laisse appréhender que le domaine de calcination permettant d'avoir les cendres les plus réactifs possibles avec le ciment de portland est compris entre 650°C et 750°C.

## Référence

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, France, (2008) 20.
2. Agence de l'environnement de la maîtrise de l'énergie (ADEME). Industrie papetière française. Gestion et traitement des déchets, (2001) 211.
3. Pera J. and Amrouz A. Development of highly reactive metakaolin from paper sludge. *Advanced Cement Based Materials*, 7 (1998) 49–56.
4. Ghrici M. et al. Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements. *Cement & Concrete Composites*, 29 (2007) 542–549.
5. Beauchamp et al. Examination of environmental quality of raw and composting de-inking paper sludge. *Chemosphere*, 46, (2002) 887-895.
6. Rouessac, F. and Rouessac, A. Analyse Chimique: Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes, 3ème Edition Masson, (1997) 372.
7. L. Asquini, et al. Production and characterization of sintered ceramics from paper mill sludge and glass cullet, *Chemosphere*, 71, (2008) 83–89.
8. Karfa T. et al. Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramics International*, 29, (2003) 377–383.

(2012) <http://www.jmaterenvironsci.com/>