



HAL
open science

Les cendres d'incinération de boues de stations de traitement des eaux polluées sont-elles utilisables dans les matrices cimentaires ?

Martin Cyr, Gilles Klysz, Simone Julien, Pierre Clastres

► To cite this version:

Martin Cyr, Gilles Klysz, Simone Julien, Pierre Clastres. Les cendres d'incinération de boues de stations de traitement des eaux polluées sont-elles utilisables dans les matrices cimentaires? : Comparaison avec les cendres volantes de charbon. Environnement, Ingénierie & Développement, 2003, N°29 - 1er Trimestre 2003, pp.22-29. 10.4267/dechets-sciences-techniques.2227 . hal-03178203

HAL Id: hal-03178203

<https://hal.science/hal-03178203>

Submitted on 23 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

LES CENDRES D'INCINÉRATION DE BOUES DE STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUÉES SONT-ELLES UTILISABLES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES ? COMPARAISON AVEC LES CENDRES VOLANTES DE CHARBON

par Martin Cyr, Gilles Klysz, Simone Julien et Pierre Clastres*

*Laboratoire matériaux et durabilité des constructions (LMDQ)

*Insa Toulouse

L'incinération spécifique est une voie utilisée pour gérer les boues de stations de traitement des eaux polluées (Step). Ce procédé de traitement génère cependant des cendres qu'il faut aussi gérer. Un des moyens de gestion valorisante de ces cendres consiste à les incorporer à une matrice cimentaire. Cette étude, qui a pour but de caractériser un échantillon d'une cendre de boues de Step française et de la positionner par rapport à d'autres fines minérales déjà utilisées dans les matrices cimentaires (cendres volantes de charbon), montre que son utilisation est envisageable si l'on tient compte de ses particularités : une forte teneur en phosphore et une morphologie irrégulière due à un frittage de particules élémentaires. Ces caractéristiques lui confèrent, lorsqu'elle est employée dans les matrices cimentaires, des effets différents de ceux des cendres volantes de charbon classiques (demande en eau accrue, temps de prise décalé), ce qui montre qu'il est nécessaire d'éviter les comparaisons abusives entre les deux produits. Les résultats mécaniques sont toutefois encourageants, ce qui est satisfaisant du point de vue des caractéristiques du matériau cimentaire. Une étude de l'impact environnemental ainsi qu'un bilan environnemental doivent néanmoins être effectués avant toute application industrielle.

INTRODUCTION

Le traitement des eaux usées dans les stations d'épuration génère une quantité importante de boues contenant différents composés organiques et minéraux. Actuellement, environ un million de tonnes de matière sèche sont ainsi produites par an en France et ce chiffre augmentera au cours des prochaines années (prévision de 1,3 millions de tonnes en 2005) [1-4].

Ces boues ont jusqu'à présent été gérées essentiellement par épandage agricole (60 %), par mise en décharge (20 à 25 %) et par incinération (15 à 20 %) [3,5]. Or, les deux premiers

Specific incineration is often used method to eliminate sewage sludge. However, this treatment process produces ashes that must be managed and one way to recover these ashes is utilised them as supplementary cementitious materials. The aim of this study is to characterise a sample of a French sewage sludge ash (SSA), in order to evaluate its binding potential in comparison with other mineral admixtures, as coal fly ashes, already used in concrete. The results show that this sewage sludge ash, even if its characteristics are strongly different from those of classical coal fly ashes, can be used in cementitious materials, since the mechanical properties obtained on mortars are satisfactory. However, the specific characteristics of SSA, i.e. a significant content of phosphorus and an irregular shape due to a strong particle clustering, must be taken into account, since they lead to an increase of the water demand and the setting time of cement. These effects are different than those obtained when classical coal fly ashes are used, showing that it is necessary to avoid abusive comparison between the two ashes. Even if the results are encouraging, additional environmental assessment must be performed before any industrial application.

de ces trois modes de valorisation ne semblent plus constituer des voies privilégiées, principalement à cause des pressions sociologiques et d'une législation souvent défavorable. Toutefois, même si de nouvelles voies d'élimination et de valorisation se mettent en place (méthanisation, récupération du phosphore, etc.), l'incinération des résidus de boues reste d'actualité puisqu'elle représente actuellement l'une des seules méthodes applicables à une échelle industrielle. Ce procédé de traitement génère cependant des cendres (300 à 400 kg par tonne de matière sèche) qu'il faut aussi gérer. Si en 2005, 40 % des boues sont incinérées, cela conduira à environ 200 000 tonnes de cendres de boues

de stations de traitement des eaux polluées (Step) à éliminer ou à valoriser chaque année.

L'un des modes de valorisation de ce sous-produit consiste à l'utiliser pour fabriquer des matériaux de construction. C'est le cas au Japon, où certaines cendres de boues de Step servent à fabriquer des granulats légers ou des briques [6]. Ces solutions, qui demanderaient à être étudiée en France, nécessitent évidemment une bonne stabilité physico-chimique des produits finis afin d'éviter que des éléments tels que les métaux lourds ne soient relargués dans l'environnement.

Une autre solution consiste à incorporer ces cendres à une matrice cimentaire. Quelques rares études font état de cette utilisation [7-9]. De manière générale, les auteurs de ces études constatent que ces cendres réduisent la maniabilité des mélanges frais et ont tendance à augmenter le temps de prise des ciments. Toutefois, les résultats concernant les résistances mécaniques sont quelquefois contradictoires. Ainsi, Monzo et al. [7-9] montrent que des substitutions partielles du ciment par des cendres (jusqu'à 30 %) permettent de maintenir et même d'améliorer les résistances mécaniques de mortiers. Ces auteurs supposent, pour expliquer ces résultats, l'existence de réactions pouzzolaniques [23], mais les essais effectués ne permettent pas de valider cette hypothèse. D'autres études sur des bétons confirment cette tendance, à savoir que l'utilisation des cendres à faible dosage (moins de 20 % de substitution du ciment) permet de maintenir les résistances mécaniques à un niveau voisin de celles des bétons sans cendre [10]. En contrepartie, des résultats différents sur des mortiers ont été obtenus par ailleurs [11], puisqu'une substitution de 25 % de ciment par des cendres a conduit à une baisse significative (de plus de 20 %) des résistances mécaniques à 28 jours.

Globalement, il reste difficile de généraliser l'effet des cendres de boues de Step sur les propriétés des matrices cimentaires, principalement à cause de leur variabilité :

- dans le temps, tel qu'illustré à la figure 4 ;
- selon leur origine, comme le montrent les analyses physico-chimiques des cendres d'autres études [7-11]. Ce point nécessite, du moins dans un premier temps, de ne pas considérer, pour une cendre donnée, qu'elle est nécessairement représentative de toutes les cendres disponibles.

Le but de cette étude est de procéder à la caractérisation d'un échantillon d'une cendre de boues de Step française en vue de son utilisation dans les matrices cimentaires. Afin de positionner cette cendre nouvelle par rapport à d'autres fines minérales déjà utilisées dans les matrices cimentaires, ses propriétés sont comparées à celles d'une cendre volante de charbon classique. Le travail consiste donc en une étude de faisabilité et donne quelques-uns des principaux effets des cendres de boues de Step sur les propriétés des matrices cimentaires qu'il convient de ne pas négliger.

1 - Rappelons qu'on appelle réaction pouzzolanique la réaction chimique en solution, à température et pression ambiante, entre la silice et quelquefois l'alumine provenant de la dissolution d'une poudre siliceuse (ou silico-alumineuse) et l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) produit par l'hydratation du ciment ; cette réaction donne un silicate de calcium hydraté qui précipite et durcit.

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CENDRES DE L'ÉTUDE

La cendre de boues de Step étudiée a été incinérée dans un four à lit fluidisé circulant, à une température de l'ordre de 800°C. La cendre volante de charbon utilisée à titre de comparaison est une cendre silico-alumineuse de la centrale thermique de Cordemais (44). Ce dernier type de cendre a largement été étudié depuis 40 ans et il est aujourd'hui reconnu que son utilisation entraîne des effets bénéfiques sur les propriétés des bétons, notamment une amélioration des propriétés rhéologiques et une augmentation substantielle des résistances mécaniques (effet pouzzolanique)¹.

Caractéristiques physiques

Les principales caractéristiques physiques des deux cendres étudiées sont données au tableau I. Malgré leur appellation commune de cendre, les deux sous-produits possèdent des caractéristiques physiques qui diffèrent en plusieurs points. On remarque d'abord que la masse volumique réelle de la cendre de boues de Step (2640 kg/m³) est nettement supérieure à celle observée pour la cendre volante de charbon (2200 kg/m³ pour la cendre étudiée, mais pouvant varier entre 2200 et 2400 kg/m³). Cet écart peut s'expliquer par la présence de métaux lourds et de minéraux ayant de fortes masses volumiques.

La finesse de la cendre de boues de Step, si on la rapporte à son diamètre moyen ($d^{50} = 26 \mu\text{m}$ déterminé par granulométrie laser, figure 1), est comparable à celle de la cendre de Cordemais ($d^{50} = 24 \mu\text{m}$), alors que sa surface spécifique Blaine (NF EN 196-6) lui est très supérieure (6400 cm²/g contre 3800 cm²/g). Ceci est dû à la morphologie irrégulière des grains de la cendre de boues de Step, qui laisse soupçonner l'existence d'une forte porosité interne. Cela est d'ailleurs en partie confirmé par les observations au microscope électronique à balayage (MEB), montrant des grains mal définis (figure 2a), qui semblent dans plusieurs cas être des agglomérats de plus petites particules élémentaires. Ces particules frittées sont polyphasiques, comme le montrent les analyses EDS données à la figure 2a. Ces irrégularités morphologiques et la forte surface spécifique qui en découle entraînent une forte demande en eau de la cendre lors de la réalisation de pâtes pures de cendre et d'eau (tableau I).

Tableau I : Caractéristiques physiques des cendres

Propriétés	Cendre de boues de STEP	Cendre volante de charbon
Masse volumique (kg/m ³)	2640 kg/m ³	2200 kg/m ³
Surface spécifique Blaine (cm ² /g)	6400 cm ² /g	3800 cm ² /g
Granularité (d_{50})	26 μm	24 μm
Morphologie	Particules irrégulières Figure 2a	Particules sphérique Figure 2b
Demande en eau (pâte pure de consistance normalisée à l'appareil de Vicat NF EN 193-3)	Rapport eau/cendre 0,85	Rapport eau/cendre 0,37

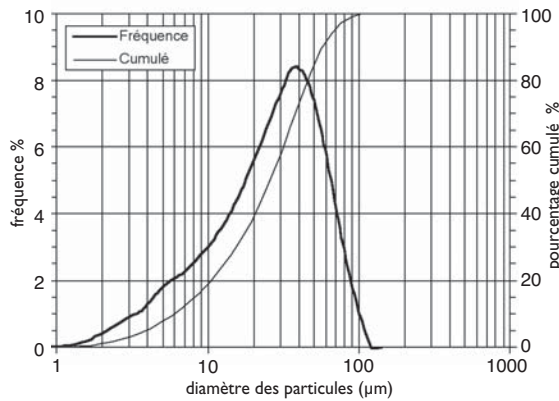


Figure 1 : Distribution granulométrique de la cendre de boues de Step par granulométrie laser.

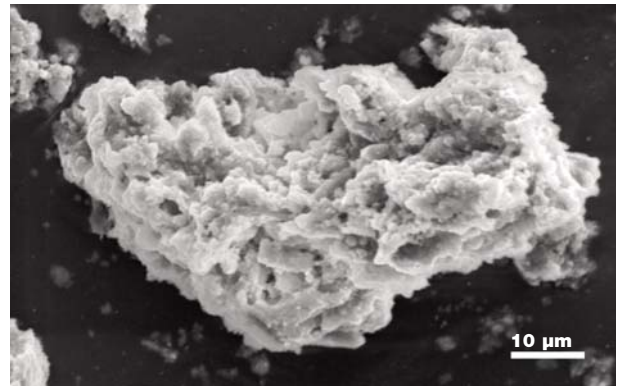
Caractéristiques chimiques

Les compositions chimiques en éléments majeurs (% massique en oxyde) pour les deux cendres sont données au tableau 2. Leur comparaison fait apparaître plusieurs différences : la cendre de boues de Step a des teneurs réduites en SiO_2 et Al_2O_3 mais elle a des teneurs plus importantes en CaO et P_2O_5 . Parmi ces différences, la forte teneur en phosphore est peut-être la plus remarquable, parce qu'on retrouve rarement cet élément dans les matériaux cimentaires.

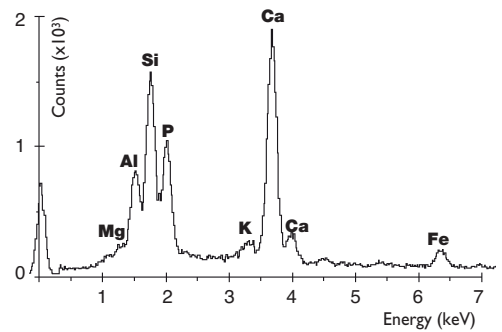
Le tableau 3 donne la comparaison des éléments traces (en mg/kg) entre la cendre de boues de Step et une fourchette de valeurs issues de la bibliographie pour les cendres volantes de charbon. On remarque que les quantités de plusieurs métaux lourds (cobalt, chrome, cuivre, nickel et zinc) dépassent les teneurs habituellement trouvées dans les cendres volantes de charbon.

Caractérisation minéralogique

Le diffractogramme de la cendre de boues de Step (figure 3a, diffraction des rayons X - anticathode Co) montre l'existence d'un matériau polyphasique complexe composé de plusieurs phases cristallines (60 %) et d'une phase vitreuse (40 %). Outre le verre, les principaux minéraux identifiés sont le quartz (SiO_2), une ou plusieurs formes de feldspaths, du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de la withlockite ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et des phases mineures dont l'une pourrait



(a)



(b)

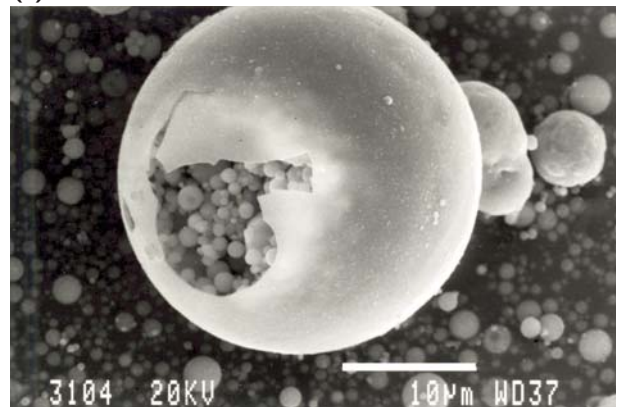


Figure 2 : Observation au microscope électronique à balayage (MEB) :

(a) cendre de boues de Step

(b) cendre volante de charbon de Cordemais

Tableau 2 : Composition chimique des cendres étudiées (% massique)

Éléments	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CaO libre	P_2O_5	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	MgO	MnO	Perte au feu
Cendre de boues de STEP	34,2	12,6	4,7	20,6	0,09	14,8	2,8	1,0	1,7	0,9	1,9	0,06	5,5
Cendre volante de charbon	52,5	27,9	5,6	2,2	—	—	0,6	0,7	1,8	—	1,0	—	3,3

Tableau 3 : Eléments traces de la cendre de boues de Step et de cendres volantes de charbon (mg/kg)

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sn	Sr	V	Zn	
Cendre de boues de STEP	23	1430	14	669	2636	2483	0,1	621	720	283	623	63	7103	
Cendres volantes de charbon [12-18]	min	1	0,2	0,1	2	24	34	0,01	1,8	1	2,7	178	36	14
	max	1385	36000	17	115	651	1552	3	583	2120	1847	6700	1339	2880

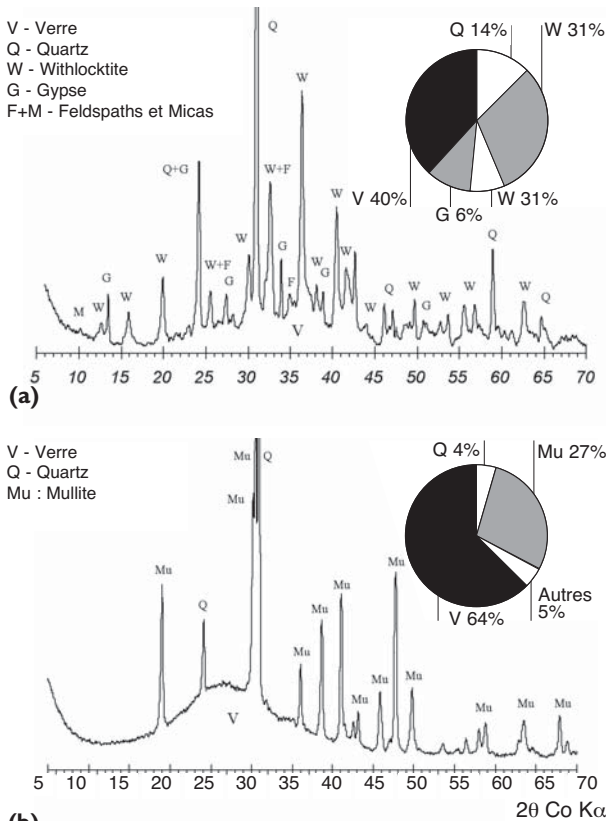


Figure 3 : Diffractogrammes et compositions minéralogiques potentielles (a) de la cendre de boues de Step et (b) de la cendre volante de charbon de Cordemais.

être de type mica. Une composition potentielle minérale, calculée à partir des résultats de composition chimique, de DRX quantitative et d'attaque sélective à l'acide chlorhydrique, est également donnée à la figure 3a. On remarquera que la withlockite semble être le seul minéral phosphaté de ce matériau.

La minéralogie des cendres volantes de charbon est fortement différente (figure 3b) puisqu'elle laisse apparaître une importante proportion de verre (plus de 60 %) et des phases cristallisées qui se composent de quartz (SiO_2), de mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) et d'autres minéraux tels la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3).

BILAN DE LA CARACTÉRISATION ET CONSÉQUENCES POSSIBLES DE LA CENDRE DE BOUES DE STEP SUR LES MATRICES CIMENTAIRES

Les essais de caractérisation montrent que la cendre de boues de Step possède des caractéristiques fortement différentes de celles des cendres volantes de charbon classiques : morphologie, surface spécifique, compositions chimique et minéralogique. Parmi ces caractéristiques, certaines sont susceptibles d'avoir des effets importants sur les propriétés des matrices cimentaires :

- Les irrégularités morphologiques et la forte surface spé-

cifique entraînent une forte demande en eau de la cendre qui risque ensuite de se répercuter sur la maniabilité et sur la porosité des mortiers et bétons contenant ce produit.

- Le gypse, minéral ajouté au clinker pour former le ciment Portland, réagit avec les aluminates de calcium dans le but de réguler la prise en formant de l'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Sa présence dans la cendre de boues de Step n'est pas néfaste s'il est rapidement soluble. Par contre, en cas de dissolution lente, on peut craindre la formation d'ettringite secondaire pouvant faire gonfler et fissurer le béton durci.

- La présence d'une forte proportion de phosphore, principalement sous forme de phosphates de calcium de type withlockite, ainsi que la teneur non négligeable en zinc, peut avoir des conséquences sur les propriétés des matrices cimentaires, puisque ces éléments sont connus pour être de puissants retardateurs de prise du ciment [19]. Puisque la teneur en phosphore dans la cendre de boues de Step est en progression depuis quelques années (figure 4 - l'un des objectifs de l'assainissement des eaux usées est la réduction de leur teneur en phosphate), il sera donc nécessaire d'étudier et d'évaluer son effet plus en détail.

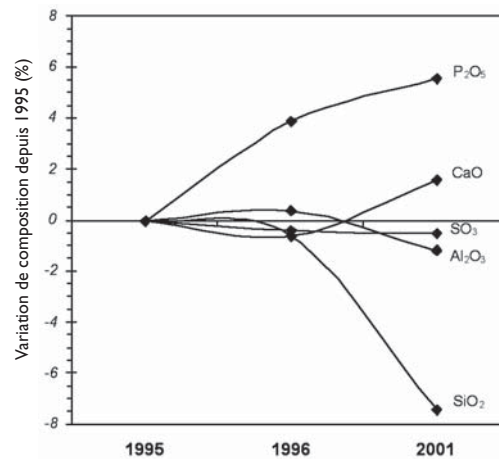


Figure 4 - Variation de composition des principaux éléments de la cendre de boues de Step (même origine) avec l'année de production [11,20]

- La teneur en verre de la cendre de boues de Step est moins importante que celle des cendres volantes de charbon classiques, ce qui pourrait avoir pour conséquence de diminuer le potentiel de réactivité du produit en milieu cimentaire.

- Le verre de la cendre de boues de Step, s'il est soluble en milieu basique, est susceptible de réagir avec la chaux libérée par l'hydratation du ciment (réaction pouzzolanique). L'importance de cette réaction dépend de la quantité de verre siliceux présente dans le matériau. Or, comme le montre la figure 4, on remarque une baisse importante de la quantité de silice (principalement sous forme de quartz et de verre) depuis 1995. Si cette baisse n'affecte que la teneur en quartz, ceci entraîne donc peu de conséquences sur les matrices cimentaires, puisque ce minéral ne représente

qu'une charge inerte dans les matrices cimentaires (le quartz est stable en milieu basique et le pH du béton est supérieur à 12). Par contre, si la diminution de la teneur en silice concerne la teneur en verre, certaines conséquences sont à envisager sur la réactivité potentielle de la cendre en présence de ciment

CARACTÉRISATION DES CENDRES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES

Le ciment utilisé pour les essais est un ciment Portland CPA-CEM I 52,5R, dont les propriétés physico-chimiques sont données par ailleurs [20]. Le granulat est un sable roulé siliceux, conforme à la norme NF EN 196-1.

Réactivité des cendres

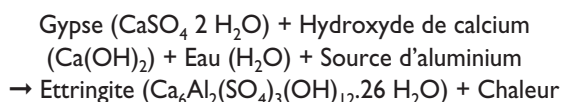
Caractère hydraulique des cendres de boues de Step

La cendre de boues de Step, récupérée par filtration des fumées d'incinération des boues, est rapidement humidifiée afin d'être facilement transportée et stockée. Sa teneur en eau, de l'ordre de 23 %, permet la formation de minéraux tel que le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), initialement absent de la cendre à la sortie de l'incinérateur. Outre ce type de modification minéralogique, la présence d'eau, même en quantité plus importante, ne modifie pas la cendre brute [20]. Ainsi, comme aucun durcissement n'est apparu, on peut donc affirmer que la cendre ne présente pas de caractère hydraulique.

Caractère pouzzolanique des cendres de boues de Step

Afin d'évaluer la réactivité et l'éventuel caractère pouzzolanique [23] (souvent évoqué dans la littérature) de la cendre de boues de Step, des mélanges de cendre, de chaux éteinte et d'eau (proportions massiques 4:1:4) ont été confectionnés puis analysés par DRX à différentes échéances. L'utilisation de chaux pure permet de simuler la réaction de la cendre avec l'hydroxyde de calcium issu de l'hydratation du ciment et ainsi simplifier l'étude minéralogique du mélange, puisque la réaction d'hydratation du ciment ne vient pas perturber l'étude de la réactivité de la cendre seule.

Les résultats montrent une réactivité de la cendre en présence de chaux, qui se traduit mécaniquement par un léger durcissement de la pâte. L'analyse minéralogique montre une consommation importante de la chaux et fait apparaître des phases néoformées ainsi qu'une diminution ou disparition de certaines phases de la cendre brute. Ainsi, on note d'abord la disparition des raies caractéristiques du gypse et l'apparition des raies caractéristiques de l'ettringite, selon une réaction du type :



Outre la formation d'ettringite, on distingue également l'apparition d'aluminates et de carboaluminates de calcium hydratés, ainsi que de gehlénite hydratée, après disparition de la chaux.

La formation de ces produits nécessite une source supplémentaire de calcium (provenant de la chaux dans notre cas) ainsi qu'une source d'aluminium, qui pourrait provenir de la décomposition partielle du verre de la cendre.

La cendre de boues de Step consomme donc de la chaux pour former des aluminates et sulfoaluminates de calcium, responsables probables d'un léger durcissement. Par contre, la preuve n'est pas faite que cette cendre fixe de la chaux par sa silice pour former un silicate de calcium hydraté. L'existence d'une réaction pouzzolanique au sens qui lui est souvent donné - *formation de silicates de calcium hydratés bénéfique sur le plan du comportement mécanique* - reste donc à établir.

INFLUENCE DE LA CENDRE DE BOUES DE STEP SUR L'HYDRATATION DU CIMENT

La littérature fait état de retards de prise lorsque des cendres d'incinération de boues de Step sont utilisées dans les matrices cimentaires.

Afin de mieux comprendre et appréhender ces retards de prise, nous avons effectué, à partir d'analyses calorimétriques, un suivi d'hydratation du ciment en présence de cendre de boues de Step. Les résultats de calorimétrie sur mortiers (calorimètre Langavant, NF P 15-436), illustrés à la figure 5, montrent des retards dans le dégagement de chaleur de l'ordre de 2 à 3 heures lorsque la cendre de boues de Step est utilisée. Ces retards relativement peu importants sont dus à un retard du début de l'hydratation du ciment qui pourrait être imputable à la présence de certains éléments de la cendre qui passent en solution et qui influencent l'hydratation du ciment (P, Zn). Toutefois, il est possible que ces retards d'activité ne soient dus qu'à l'effet de dilution du ciment dans les mortiers contenant des cendres de boues de Step, puisque ce phénomène touche également d'autres produits telles que les cendres volantes de charbon classiques [21] :

Moins de ciment → moins de dégagement de chaleur
→ délai des réactions d'hydratation (thermoactivées)

Les courbes cumulées de dégagement de chaleur (figure 5) montrent que, malgré un début tardif de l'activité chimique, la chaleur dégagée ramenée par gramme de ciment augmente avec la teneur en cendre de boues de Step dans le mélange. Ce résultat pourrait être indicatif d'une activité rapide de la cendre en milieu cimentaire ou encore d'un effet d'activation sur les réactions d'hydratation du ciment.

INFLUENCE DE LA CENDRE DE BOUES DE STEP SUR LA CONSISTANCE DES MORTIERS

Afin de quantifier l'effet des cendres de boues de Step sur la consistance des matrices cimentaires, nous avons mesuré, conformément à la norme P 15-437, le temps d'écoulement de mortiers vibrés au maniabilimètre LCL. Cet appareil se compose d'un boîtier prismatique équipé d'un vibreur et séparé en deux parties par une cloison amovible.

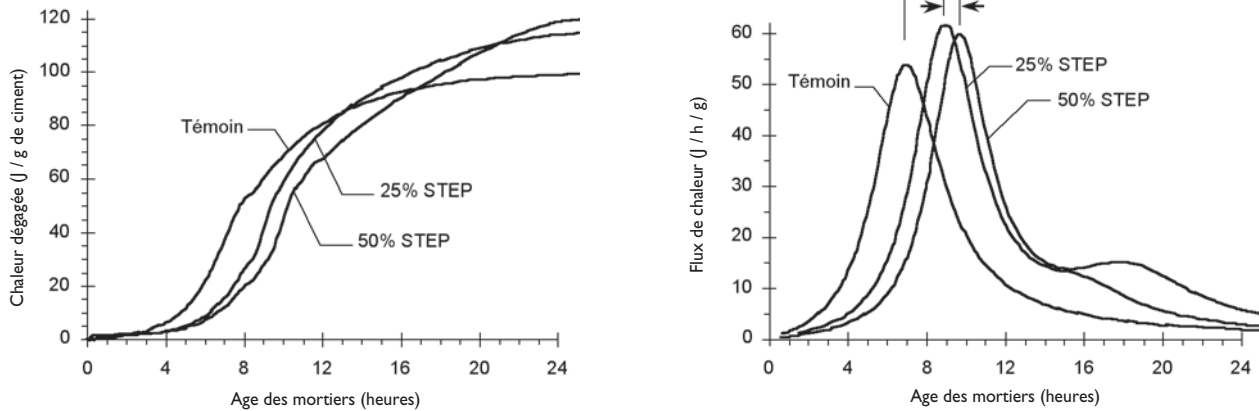


Figure 5 - Chaleur dégagée cumulée et flux de chaleur de mortiers sans et avec 25 et 50% de cendres de boues de Step. Mise en évidence d'un effet retard.

Le mortier, introduit dans la partie opposée au vibreur, commence à s'écouler sous l'effet de la vibration lorsque la cloison est retirée. L'essai consiste à mesurer le temps que met le mortier pour atteindre un repère gravé situé sur la paroi opposée du boîtier. Le temps d'écoulement caractérise la consistance du mortier : plus le temps est court, plus le mortier est fluide.

Les essais ont été effectués sur trois types de mélanges (0, 25 et 50 % de cendres de boues de Step), en faisant varier pour chacun d'eux la quantité d'eau totale. Les résultats, illustrés à la figure 6, donnent le temps d'écoulement (en secondes) en fonction de la teneur en eau, exprimée en terme de rapport massique Eau / (Ciment + Cendre). Ces résultats montrent que l'utilisation des cendres de boues de Step conduit à une baisse significative de la maniabilité : pour une teneur en eau donnée (ex.: 0,60), on note une augmentation du temps d'écoulement (3s – 15s – >100s pour 0, 25 et 50 % de cendre de boues de Step). Pour obtenir une maniabilité équivalente à celle du mortier témoin sans cendre (ex.: 10s), il est donc nécessaire d'ajouter une certaine quantité d'eau (+15 % et +32 % d'eau pour les mortiers avec 25 et 50 % de cendres de boues de Step), ce qui entraîne néanmoins une diminution des performances mécaniques. Afin d'éviter les ajouts importants d'eau, il est possible d'incorporer un fluidifiant au mélange.

INFLUENCE DE LA CENDRE DE BOUES DE STEP SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES MORTIERS

Il est bien reconnu que les résistances mécaniques des bétons sont directement proportionnelles à la résistance du ciment hydraté. Nous avons choisi d'évaluer l'activité de la cendre de boues de Step dans les matériaux cimentaires en mesurant la résistance de mortiers (selon la pratique européenne) contenant différentes fractions de cendres en remplacement d'une partie du ciment.

Les mortiers ont été fabriqués avec une part de liant (ciment

+ addition) pour trois parts de sable (en masse) et un rapport eau / liant de 0,50 (EN 196-1). Les taux de remplacement du ciment par la cendre sont de 25 % et 50 % en masse. Afin d'éviter les problèmes de baisse de maniabilité liés à l'emploi de la cendre de boues de Step et ainsi utiliser des quantités égales d'eau dans les mortiers, il a été nécessaire d'ajouter aux mélanges contenant 25 et 50 % de cendres de boues de Step un fluidifiant de type superplasti-

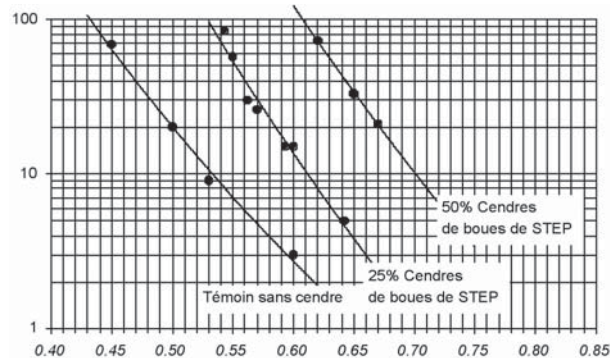


Figure 6 - Temps d'écoulement au maniabilimètre LCL donnant la maniabilité de mortiers sans et avec 25% et 50% de cendres de boues de Step.

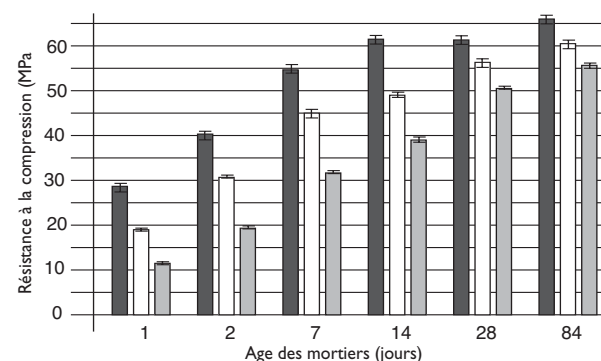


Figure 7 : Évolution des résistances à la compression de mortiers sans et avec 25 et 50% de cendres de boues de Step en remplacement du ciment.
(a) mortiers avec 25% de cendres
(b) mortiers avec 50% de cendres.

fiant (naphtalène sulfonate condensé dosé à 0,5 % en extrait sec). Après fabrication et démoulage, les éprouvettes (4 cm x 4 cm x 16 cm) ont été conservées dans l'eau jusqu'à la réalisation des essais mécaniques.

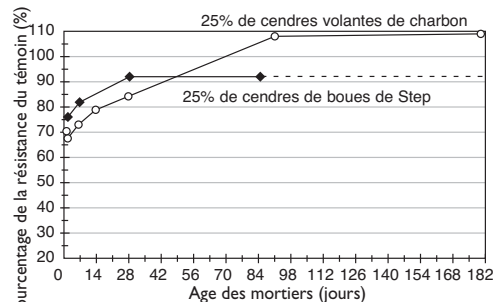
Les résultats des essais de résistance à la compression entre 1 jour et 3 mois sont donnés à la figure 7 (chaque point de la courbe est la moyenne de 6 points expérimentaux). Cette figure montre que les résistances mécaniques des mélanges avec cendre de boues de Step sont inférieures à celles du mortier témoin sans cendre.

Toutefois, deux points doivent être signalés :

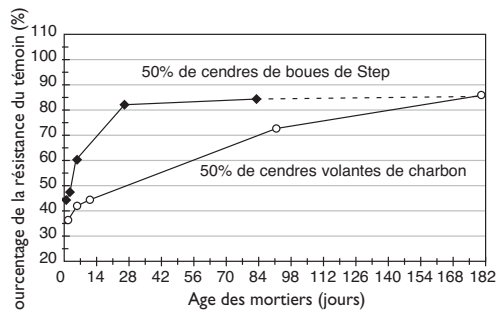
- malgré les forts taux de remplacement de ciment, les pertes de résistance demeurent faibles, puisque des remplacements de 25 et 50 % de ciment conduisent à terme à des baisses respectives de 8 et 16 % ;

- l'évolution des résistances relatives dans le temps (figure 8) montre un effet négatif des cendres de boues de Step à un jeune âge qui s'amenuise rapidement en 28 jours.

La cinétique de durcissement s'apparente à celle de mortiers avec cendres volantes de charbon (figure 8), à deux différences près : l'activité des cendres de boues de Step est plus rapidement mise à profit (28 jours au lieu de 84 jours dans le cas des cendres volantes de charbon) ; toutefois, à terme, les écarts de résistance avec le témoin sont moins importants avec les cendres volantes de charbon qu'avec les cendres de boues de Step, probablement à cause de l'important effet pouzzolanique (les mélanges avec 25 % de cendres volantes de charbon présentent même des résistances supérieures au témoin).



Mortiers avec 25% de cendres



Mortiers avec 50% de cendres

Figure 8 : Évolution dans le temps des résistances relatives de mortiers avec des cendres de boues de Step et des cendres volantes de charbon par rapport à des mortiers témoin sans addition.

Il est courant de quantifier l'effet des cendres volantes en utilisant le concept d'indice d'activité (i), défini comme étant le « rapport des résistances à la compression d'éprouvettes normalisées de mortiers du même âge, les unes préparées avec 75 % de ciment d'essai et 25 % de l'addition considérée (en masse), les autres préparées avec le ciment d'essai uniquement. » [22] La norme NF EN 450 sur les cendres volantes considère deux échéances pour l'indice d'activité : 28 et 90 jours.

Tableau 4 : Indices d'activité des cendres volantes et des cendres de boues de STEP

Indice d'activité (i)	Cendre de boues de Step	Cendre volante de charbon
28 jours	0,92	0,84
90 jours	0,92	1,08

Dans le cas des cendres volantes de charbon (tableau 4), l'accroissement de l'indice d'activité entre 28 et 90 jours est un indicateur de l'activité pouzzolanique des cendres, se traduisant par une augmentation relative de la résistance du mortier avec cendres par rapport au mortier témoin. L'indice d'activité à 28 jours des cendres de boues de Step (tableau 4) est supérieur à celui des cendres volantes de charbon. Néanmoins, il demeure constant jusqu'à 90 jours et devient inférieur à celui des cendres classiques, montrant la faible activité pouzzolanique à long terme.

CONCLUSION

Les essais de caractérisation montrent que les cendres d'incinération de boues de station d'épuration possèdent certaines particularités par rapport à d'autres produits classiques déjà utilisés dans les bétons :

- une forte teneur en phosphore, principalement sous la forme de phosphates de calcium ;
- une morphologie irrégulière due à un frittage de particules élémentaires, lui conférant une importante surface spécifique. Ces caractéristiques leur confèrent, lorsqu'elles sont employées dans les matrices cimentaires, des effets différents de ceux des cendres volantes classiques issues de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Il est donc nécessaire d'éviter les comparaisons abusives entre les deux produits.
- Néanmoins, l'utilisation des cendres de boues de Step dans les matrices cimentaires est envisageable si l'on tient compte de leurs spécificités propres :
- une demande en eau accrue, qui pourrait en partie être résolue par une étude technologique sur les séquences de malaxage et sur l'utilisation d'un adjuvant de type superplastifiant ;
- un temps de prise décalé de quelques heures, dû à un retard du début de l'hydratation ; ces faibles retards existent toutefois pour d'autres additions minérales déjà largement utilisés dans les bétons ;
- une réactivité menant à une consommation de chaux, peut-être responsable d'une certaine augmentation de la résistance mécanique ; toutefois, il est pour l'instant

difficile de confirmer l'existence d'une réaction pouzzolanique impliquant la formation de silicates de calcium hydratés, hydrates les plus bénéfiques sur le plan du comportement mécanique ;

– des résistances mécaniques correctes, quoique la cinétique d'augmentation des résistances est différente de celle du témoin : démarrage lent mais accélération continue jusqu'à 28 jours, où les pertes de résistance n'atteignent que 8 et 16% pour des remplacements de respectivement 25 et 50% de ciment. Cette étude, traitée du point de vue du matériau cimentaire, montre donc le potentiel de cette cendre à être incorporée dans les bétons. Bien entendu, l'étude de l'impact environnemental de l'utilisation de ces cendres dans les matrices cimentaires doit être effectuée, en fonction des normes en vigueur ou en préparation concernant les résidus de procédés thermiques (RPT), avant toute application industrielle.

***Martin Cyr, Gilles Klysz, Simone Julien et Pierre Clastres.**
Laboratoire matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC)
INSA-UPS; 135, avenue de Rangueil 31077 TOULOUSE Cedex 04
Contact : cyr@insa-tlse.fr

Références bibliographiques

- [1] Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage des boues d'épuration urbaines, Ademe, Journées Techniques du 5 et 6 juin 1997
- [2] Ouvrage collectif OTV, Traiter et valoriser les boues, Editions OTV, 1997, 457 p.
- [3] Agences de l'eau (1999) *Audit environnemental et économique des filières d'élimination des boues d'épuration*, Rapport simplifié Arthur Anderson, 47 p.
- [4] S. Segal, J. Carré, D. Gabarda-Oliva (2001) *L'incinération des boues résiduaires urbaines : sous-produits formés et approche des risques sanitaires*, Technique, Sciences et Méthodes (4) avril 2001, 75-81.
- [5] D. André, C. Bonnin (1999) Travaux du CEN / TC 308. *Présentation des « guides de bonnes pratiques » pour la production et l'utilisation des boues*, Technique, Sciences et Méthodes (1) janvier 1999, 31-36.
- [6] N. Okuno; A. Yamada (2000) *Evaluation of full scale thermal solidification processes implemented in Tokyo lightweight aggregate, slag and brick*, Water Science and Technology, 41 (8), 69-76.
- [7] J. Monzo, J. Paya, M.V. Borrachero, A. Corcoles (1996) *Use of sewage sludge ash (SSA) - cement admixtures in mortars*, Cement and Concrete Research, 26 (9), 1389-1398.
- [8] J. Monzo, J. Paya, M.V. Borrachero, E. Peris-Mora (1999) *Mechanical behavior of mortars containing sewage sludge ash (SSA) and Portland cements with different tricalcium aluminate content*, Cement and Concrete Research, 29, 87-94.
- [9] J. Monzo, J. Paya et M.V. Borrachero (1999) *Experimental basic aspects for reusing Sewage Sludge Ash (SSA) in concrete production*, Exploiting wastes in concrete, proceeding of the international seminar held at the university of Dundee, Scotland, UK on 7 Septembre 1999, Edited by R.K. Dhir and T.G. Jappy, Thomas Telford, pp. 47-56.
- [10] V. Pinarli (2000) *Sustainable waste management – studies on the use of sewage sludge ash in the construction industry as concrete material*, in: Sustainable Construction: Use of Incinerator Ash, Thomas Telford Books Publishing, London, pp.415-426.
- [11] Communication orale de Pierre Silvestre, CETE de Lyon.
- [12] A.K. Furr, T.F. Parkinson, R.A. Hinrichs, D.R. Van Campben, C. A. Bache, W.H. Gutenmann, L.E. St. John, I. S. Pakkala and D.J. Usk (1977) *National survey of elements and radioactivity in fly Ashes. Absorption of elements by cabbages grown in fly ash-soil mixtures*, Environmental Science and Technology, 11, 1194-1201.
- [13] C.C. Ainsworth and D. Rai (1987) *Selected chemical characterization of fossil fuel wastes*, EPRI EA-5321, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- [14] A.L. Meier (1997) *Determination of 33 elements in coal ash from 8 argonne premium coal samples by inductively coupled argon plasma-mass spectrometry*, in: The chemical analysis of argonne premium coal samples, Edited by Curtis A. Palmer, U.S. Geological Survey Bulletin 2144, <http://energy.er.usgs.gov/products/papers/b2144/>
- [15] M.W. Doughten (1997) « *Determination of selected elements in coal ash from eight argonne premium coal samples by atomic absorption spectrometry and atomic emission spectrometry*, in: The Chemical Analysis of Argonne Premium Coal Samples, Edited by Curtis A. Palmer, U.S. Geological Survey Bulletin 2144, <http://energy.er.usgs.gov/products/papers/b2144/>
- [16] J.R. Evans, G.A. Sellers, R.G. Johnson, D.V. Vivit and J. Kent (1997) *Determination of major and trace elements in eight argonne premium coal samples (ash and whole coal) by X-Ray fluorescence spectrometry*, in: The chemical analysis of argonne premium coal samples, Edited by Curtis A. Palmer, U.S. Geological Survey Bulletin 2144, <http://energy.er.usgs.gov/products/papers/b2144/>
- [17] International Atomic Energy Agency (IAEA) (2001) *The IAEA database of natural matrix reference materials*, <http://www.iaea.or.at/programmes/nahunet/e4/nmrm/index.htm>
- [18] R. Coombs and L.K.A. Sear (2000) *The development of a code of practice for the environmental sound use of PFA as a fill*, Proceedings of waste materials in construction (Wascon), Harrogate, England, 31 may, 1-2 June 3000, Edited by G.R. Woolley, J.J.M. Goumans and P.J. Wainwright, pp. 717-725.
- [19] G. Arliguie, J.P. Ollivier, J. Grandet (1981) *Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pâte de ciment Portland*, Cement and Concrete Research, 12, 79-86.
- [20] G. Klysz (2001) *Caractérisation et valorisation des cendres d'incinération des boues municipales*, Mémoire de DEA, INSA de Toulouse.
- [21] V.H. Dodson (1981) *The effect of fly ash on the setting time of concrete - Chemical or physical*, Proceedings of symposium on fly ash incorporation in hydrated cement systems, Materials Research Society, Boston, pp. 166-171.
- [22] J. Baron (1996) *Les additions normalisées pour bétons*, in : Les bétons : bases et données pour leur formulation, Eyrolles.